



(10) **DE 11 2012 001 398 T5** 2013.12.19

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2012/129487**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 001 398.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2012/030311**
(86) PCT-Anmeldetag: **23.03.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.09.2012**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **19.12.2013**

(51) Int Cl.: **C05B 1/00 (2013.01)**
C05D 9/02 (2013.01)
C05F 7/00 (2013.01)

(30) Unionspriorität:
US-61/467,001 **24.03.2011** **US**

(74) Vertreter:
**GEYER, FEHNERS & PARTNER (G.b.R.), 80687,
München, DE**

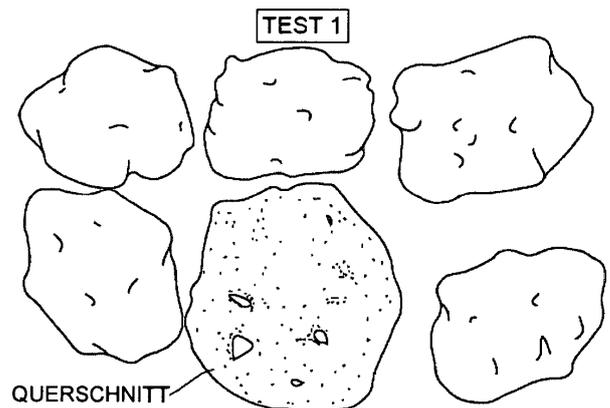
(71) Anmelder:
**Kucera, Paul, Plymouth, Minn., US; Sawyer,
Gregory W., Plymouth, Minn., US**

(72) Erfinder:
**Kucera, Paul, Plymouth, Minn., US; Sawyer,
Gregory W., Plymouth, Minn., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Düngemittelzusammensetzung, die faserförmiges Material für eine erhöhte Partikelintegrität enthält**

(57) Zusammenfassung: Düngemittelkörner und Verfahren zur Herstellung von Düngemittelkörnern. Die Düngemittelkörner werden gebildet aus einer Düngemittelzusammensetzung, wie z. B. einem Phosphatdünger, der ein faserförmiges Material zum Zwecke der Erhöhung der Kornfestigkeit und zum Verhindern oder Reduzieren des Abriebs oder der Staubbildung während der Lagerung, des Transports und/oder der Handhabung des Düngemittels beinhaltet. Die Staubbildung kann um 50% oder mehr reduziert werden. Die Basisdüngemittelzusammensetzung kann einen Phosphatdünger, wie z. B. Monoammoniumphosphat (MAP) oder Diammoniumphosphat (DAP) umfassen und gegebenenfalls ein oder mehrere Mikronährstoffe oder sekundäre Nährstoffe, wie z. B. elementaren Schwefel. Das faserförmige Material ist beispielsweise Zellstoff oder Papierschlamm.



Beschreibung

Verwandte Anmeldung

[0001] Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 61/467 001 mit dem Titel „Fertilizer composition incorporating a fibrous material for enhanced particle integrity“, eingereicht am 24. März 2011, die hiermit durch In-bezugnahme in ihrer Gesamtheit in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Gebiet der Erfindung

[0002] Die Erfindung betrifft allgemein Düngemittelzusammensetzungen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Düngemittelzusammensetzung, die ein faserförmiges Material für erhöhte Kornfestigkeit und zur Reduzierung des Abriebs oder der Staubbildung während der Lagerung und Handhabung enthält.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln in Partikeln durch Granulieren, Verdichten oder andere Techniken sind allgemein bekannt. Die resultierenden Düngemittel enthalten oft eine unerwünschte Menge an Partikeln, die fein genug sind, um Staub in der Luft zu bilden. Dieser Staub wird während der Herstellung, Lagerung oder des Transports der Düngemittelpartikel aus dem mechanischen Abrieb, der während der Bewegung der Düngemittelpartikel auftritt, erzeugt und führt zu chemischen Reaktionen oder Härtungsprozessen nach der anfänglichen Teilchenbildung, zur Wirkung von Feuchtigkeitsmigration durch das Düngemittel während der Lagerung und/oder den Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsbedingungen während der Handhabung und Lagerung.

[0004] Düngemittelstaub kann Sicherheits-, Gesundheits- und/oder Umweltprobleme mit sich bringen. Beispielsweise kann die Inhalation von bestimmtem Düngemittelstaub gesundheitliche Bedenken verursachen. Er kann möglicherweise auch zur Verunreinigung von Oberflächenwasser-Ökosystemen beitragen. Die Erzeugung oder der Aufbau von übermäßigem Staub in Herstellungs-, Lagerungs- und/oder Transporteinrichtungen kann, sofern ignoriert, zudem möglicherweise explosiv sein. Düngemittelstaub kann darüber hinaus unter ökonomischen Gesichtspunkten bedenklich sein, wenn Düngemittelstaub in die Luft geht, da dies zum Verlust von agronomischem und ökonomischem Wert führt.

[0005] Es wurden Versuche unternommen, die Staubbildung von Düngemitteln während der Lagerung und Handhabung zu kontrollieren oder zu reduzieren. Ein Beispiel schließt die Verwendung von Ölen, Wachsen, Mischungen aus Öl und Wachs und Emulsionen auf der Basis dieser Produkte ein. Es

wurde z. B. vorgeschlagen, dass Produkte auf der Basis von Petroleum verwendet werden, um Staub aus landwirtschaftlichen Düngern zu kontrollieren. Siehe beispielsweise Frick, "Petroleum Based DCA's to Control Fugitive Dust", Proceedings of the Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table, Serie 27, Seiten 94–96. Es sind jedoch Nachteile mit der Verwendung dieser Behandlungsverfahren verbunden. Im Laufe der Zeit neigen Öle dazu, sich zu verflüchtigen und/oder in die Düngemittelpartikel adsorbiert zu werden, wodurch ein Verlust oder eine verminderte Effektivität resultiert. Wachse sind ebenfalls ineffektiv und schwierig zu handhaben, da sie bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes in die Düngemittelpartikel absorbieren und sich nicht auf der Düngemittelpartikeloberfläche bei Temperaturen unterhalb von deren Schmelzpunkt ausbreiten oder diese bedecken. Darüber hinaus haben sowohl Öle als auch Wachse beschränkte Bindungseigenschaften, die für die Langzeitkontrolle von Düngemittelstaub wesentlich sind.

[0006] Andere vorgeschlagene Verfahren zur Staubkontrolle schließen die Anwendung anderer Flüssigkeiten wie Lignosulfonat-Lösungen, Melasse-Lösungen, Harnstofflösungen, Mischungen dieser Lösungen, andere Düngemittellösungen, Amine, Tenside, Polymere und selbst Wasser ein. Siehe z. B. US-Patent Nr. 5 360 465, Buckholtz und US-Patent Nr. 5 328 497, Hazlett. Aufgrund des vorhandenen Wassers können jedoch wässrige Lösungen und Emulsionen die Bildung von Düngemittelstaub beschleunigen und die Tendenz der Düngemittelpartikel zum Zusammenbacken verschlimmern. Diese Behandlungen tendieren ferner dazu, deren Bindungseigenschaften zu lockern, da die Lösungen und Emulsionen trocknen, wodurch sie als Mittel zur Langzeitanwendung der Staubkontrolle ineffektiv werden.

[0007] Einige im Handel verfügbare Düngemittel enthalten Mikronährstoffe im Basis-Düngemittel für verbesserte agronomische Leistungen. Ein solches Produkt ist die MicroEssentials®-Linie von Düngemitteln, die elementaren Schwefel in einer Phosphat-Düngemittelbasiszusammensetzung enthalten. Allerdings bindet der elementare Schwefel nicht an die darunter liegende Monoammoniumphosphat(MAP)-basierte Düngemittelformulierung und neigt daher zum Abrieb und zur Staubbildung während der Lagerung und Handhabung dieser Düngemittelkörner.

[0008] Es bleibt daher ein Bedarf für ein Düngemittelkorn mit verbesserter Partikelintegrität, das effizient und ökonomisch herzustellen ist und das die Staubbildung während der Lagerung und Handhabung der Körner verhindert oder reduziert.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Gemäß Ausführungsformen der Erfindung umfassen Düngemittelkörner, gebildet aus einer Düngemittelzusammensetzung, wie z. B. einem Phosphatdüngemittel, ein faserförmiges Material zum Zwecke der Erhöhung der Kornfestigkeit, um den Abrieb oder die Staubbildung während der Lagerung, des Transports und/oder der Handhabung des Düngemittels zu verhindern oder zu reduzieren. In einer Ausführungsform wird die Staubbildung 50 Prozent oder mehr verringert.

[0010] Die Basis-Düngemittelzusammensetzung kann einen Phosphatdünger umfassen, z. B. Monoammoniumphosphat (MAP) oder Diammoniumphosphat (DAP) und optional ein oder mehr Mikronährstoffe, wie z. B. Zink und/oder ein oder mehrere sekundäre Nährstoffe, wie z. B. elementaren Schwefel. Das faserförmige Material kann z. B. Zellstoff oder Papierschlamm umfassen.

[0011] In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Fasermaterial zu einem Granulierungsprozess hinzugefügt, wie z. B. denen, die in den US-Patenten Nr. 7 497 891 und 6 544 313 beschrieben sind, die beide hiermit durch Inbezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind, in der Form einer voneutralisierten Aufschlammung, so dass das faserförmige Material in der fertigen Düngemittelzusammensetzung in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa zehn Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegt, und insbesondere von etwa 0,5 bis etwa drei Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung.

[0012] Die obige Zusammenfassung der Erfindung soll nicht jede veranschaulichte Ausführungsform oder jede Implementierung der vorliegenden Erfindung beschreiben. Die nachfolgenden Figuren und die detaillierte Beschreibung veranschaulichen diese Ausführungsformen noch weiter.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0013] Die Erfindung kann vollständiger unter Berücksichtigung der folgenden detaillierten Beschreibung verschiedener Ausführungsformen der Erfindung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen verstanden werden:

[0014] [Fig. 1](#) ist ein Bild von Körnern des Ausgangsproduktes, das kein Fasermaterial enthält.

[0015] [Fig. 2](#) ist ein Bild von Körnern des Ausgangsproduktes mit zwei Gewichtsprozent gebleichten Papierfasern.

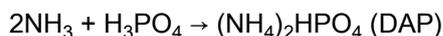
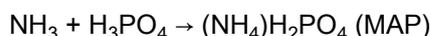
[0016] [Fig. 3](#) ist ein Bild von Körnern des Ausgangsproduktes mit zwei Gewichtsprozent Brownstock-0,5 mm-Siebfasern.

[0017] [Fig. 4](#) ist ein Bild von Körnern des Ausgangsproduktes mit zwei Gewichtsprozent CoosAbsorb 9E8 Flaumpulpe 0,5 mm Sieb.

[0018] Während die Erfindung verschiedenen Modifikationen und alternativen Ausgestaltungen zugänglich ist, wurden Besonderheiten davon beispielhaft in den Zeichnungen dargestellt und werden im Detail beschrieben. Es sollte jedoch verständlich sein, dass nicht beabsichtigt ist, die Erfindung auf die besonderen Ausführungsformen zu beschränken. Im Gegenteil soll die Erfindung alle Modifikationen, Äquivalente und Alternativen abdecken, die innerhalb des Geistes und Umfangs der Erfindung liegen, wie durch die beigefügten Ansprüche definiert.

Detaillierte Beschreibung

[0019] Die Düngemittelkörner gemäß den Ausführungsformen der Erfindung umfassen allgemein eine Düngemittel-Basiszusammensetzung, optional sekundäre Nährstoffe oder Mikronährstoffe und ein faserförmiges Material. In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Düngemittel-Basiszusammensetzung eine Phosphatzusammensetzung wie z. B. Ammoniumphosphate, Einfach-Superphosphat und/oder Dreifach-Superphosphate, in Kombination mit einem oder mehreren sekundären und/oder Mikronährstoffen. In einer bestimmten Ausführungsform umfasst die Düngemittel-Basiszusammensetzung eine Ammoniumphosphat-Düngemittelzusammensetzung, wie z. B. MAP, DAP oder Kombinationen davon. Solche Ammoniumphosphat-Düngemittelzusammensetzungen können durch Reaktion von Phosphorsäure (H_3PO_4) mit Ammoniak (NH_3) in einer exothermen Reaktion hergestellt werden. MAP oder DAP können gemäß den folgenden Reaktionen erzeugt werden, in Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Reaktionspartner:



[0020] Sekundäre Nährstoffe können z. B. ein oder mehrere von Calcium (Ca), Schwefel (S) und Magnesium (Mg) einschließen. Der sekundäre Nährstoffe oder die sekundären Nährstoffe kann/können in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 50 Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegen, insbesondere weniger als 20 Gewichtsprozent und weiter bevorzugt weniger als 10 Gewichtsprozent.

[0021] Mikronährstoffe können beispielsweise ein oder mehrere von Bor (B), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Zink (Zn), Chlor (Cl),

Cobalt (Co), Natrium (Na) und Kombinationen daraus umfassen. Mikronährstoff(e) kann/können in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegen, insbesondere von etwa 0,1 bis etwa 3 Gewichtsprozent und weiter bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent. Die Mikronährstoffe können gleichmäßig über das Düngemittel verteilt sein, so dass eine kleine Menge des Mikronährstoffs gleichmäßig den gedüngten Pflanzen zugeführt wird.

[0022] Zwei beispielhafte Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln mit Mikronährstoffen und/oder sekundären Nährstoffen sind in den US-Patenten Nr. 7 497 891 und 6 544 313 beschrieben, die zuvor durch Inbezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wurden. Zum Beispiel kann ein Mikronährstoff zu der Phosphorsäure gegeben werden, um eine angereicherte Säure zu erzeugen, die anschließend mit Ammoniak zur Reaktion gebracht wird, um das MAP oder DAP zu erzeugen, das die Mikronährstoffe enthält, wie im US-Patent Nr. 7 497 891 beschrieben. Zusätzlich oder alternativ dazu kann elementarer Schwefel eingesetzt werden, z. B. durch Sprühen auf die Düngemittelpartikel, die anschließend mit einer Aufschlammung, die Düngemittel oder Vorläufer davon enthält, beschichtet oder besprüht werden und anschließend ausgehärtet werden, um schwefelhaltige Partikel zu bilden, wie im US-Patent Nr. 6 544 313 beschrieben. Zusätzlich oder alternativ dazu kann die Düngemittelzusammensetzung ein oder mehrere Sulfate umfassen (z. B. Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat oder Kombinationen daraus).

[0023] In alternativen Ausführungsformen der Erfindung kann die Düngemittelzusammensetzung beispielsweise Nitrate, Harnstoffe, Pottaschen oder Kombinationen davon umfassen, mit oder ohne Phosphat-Düngemitteln.

[0024] Das faserförmige Material kann irgendeines einer Vielzahl von biologisch abbaubaren faserförmigen Materialien umfassen, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Zellulosefasern aus Zellstoff oder Papierschlamm. Zusätzlich zu den Zellstoff- oder Papierschlammfasern, oder alternativ dazu, kann das faserförmige Material ein oder mehrere Pflanzenfasern einschließen, wie Zuckerrüben, Zuckerrohr, Zitruspulp, Getreide und/oder Kartoffeln, Holzmehl, Torf, kompostierte organische Materialien, Mist, Baumwolle, Stroh, beim Brauen kondensierte lösliche Stoffe, Lignosulfonate, Natriumcarbonat-Lignin, Zuckerrohr-Melasse, Zuckerrübensirup, Zuckerrüben-Melasse, Molkestärke, Soja-lösliche Stoffe, Maiskolben, Reishülsen, Erdnusschalen, gemahlenes Weizenstrohmehl, Weizenmehl, Sojamehl, Zellulose-Derivate, Zellulose-basierte Polymer-Bindemittel, Samenmehl, Federmehl, Sojamehl,

Huminsäure, Tierabfälle, Belebtschlamm und hydrolysierte Tierhaare.

[0025] Wenn Zellstoff oder Papierschlamm verwendet wird, kann er jeden primären Zellstoff oder Papierschlamm einschließen, erzeugt durch ein Sulfat-, Sulfid-, Deinking-, mechanisches oder semi-chemisches Aufschlussverfahren, entweder allein oder in Kombination mit einem sekundären Schlamm, erzeugt durch ein Sulfat-, Sulfid-, Deinking-, mechanisches oder semi-chemisches Aufschlussverfahren. Ein bestimmter Schlamm ist primärer, de-inkter (entfärbter) Schlamm. Primärer de-inkter Schlamm ist das Abfallmaterial aus Papiermühlen, die Altpapier sowohl von Vor- als auch von Nachverbrauchern, Zeitungspapier und andere Papiere als Ausgangsmaterial einsetzen. Dieser Schlamm hat einen Gehalt von etwa 40%–90% Fasern und etwa 10%–60% Füllstoff (z. B. Kaolin, Schwerspat, Calciumcarbonat, Titandioxid, andere Pflanzenfasern, etc.).

[0026] Es kann ein optionales Bindemittel enthalten sein, um beim Binden des faserförmigen Materials an die Basiszusammensetzung und/oder die optionalen sekundären oder Mikronährstoffe, falls vorhanden, zu binden. Die Erfindung wird noch detaillierter in der nachfolgenden Probenherstellung und den Testergebnissen beschrieben.

Beispiele

[0027] Die Partikelintegrität eines kommerziell verfügbaren Phosphatdüngemittels wurde mit Testzusammensetzungen verglichen, in denen zu jedem Testansatz ein anderes faserförmiges Material zugesetzt wurde. Die Basisformulierung umfasst ein MAP-Düngemittel, enthaltend elementaren Schwefel, kommerziell verfügbar als MicroEssential MES10-Produkt, wobei die Produktbroschüre und das Material Sicherheitsdatenblatt (Material Safety Data Sheet, MSDS) verfügbar sind unter <http://www.microessentials.com/images/dynImages/MES-S10-brochure.pdf> und http://www.microessentials.com/images/dynImages/MicroEssentials_S10_2.pdf, die hiermit beide in ihrer Gesamtheit durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden. Das MES10-Produkt umfasst die Formel $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{H}_5\text{O}_4 + \text{S}$ und hat eine Zusammensetzung, umfassend 40 Gewichtsprozent Phosphat als P_2O_5 , 12 Gewichtsprozent Stickstoff als N, etwa 0,5–2 Gewichtsprozent Wasser, etwa 5,0 Gewichtsprozent Schwefel als S, etwa 5,0 Gewichtsprozent Ammoniumsulfat als S und etwa 2–4 Gewichtsprozent Fluoride als F, gemäß MSDS. Das Molekulargewicht des reinen Materials ist 115,0 von MAP, 132,0 von Ammoniumsulfat und 32,0 von Schwefel und der pH-Wert ist etwa 4,2 bis etwa 5,0 in 1%-iger Lösung, gemäß MSDS.

[0028] Insgesamt wurden vier Tests unter Verwendung der MES10-Formulierung durchgeführt. Der erste Test war das Ausgangsprodukt ohne Zusatz von faserförmigem Material. Der zweite Test war unter Zugabe von zwei Gewichtsprozent gebleichten Papierfasern, erhalten von SCA North America Werk in Barton, AL. Der dritte Test war unter Hinzufügen von zwei Gewichtsprozent Brownstock-Holzpulpe, 0,5 mm-Sieb. Der vierte Test war unter Zugabe von zwei Gewichtsprozent CoosAbsorb 9E8 Flaumpulpe, 0,5 mm-Sieb. Sowohl das Brownstock-Material als auch das CoosAbsorb-Material waren Proben, erhältlich von Bowater, nun Abitibibowater.

Beispiel 1 – Bench Top

Herstellung des Testprodukts

[0029] Jede der vier Zusammensetzungen wurde unter Pilotanlagenbedingungen am Labortisch in einem Tellergranulator hergestellt. Die Testprodukte wurden allgemein hergestellt, indem ein Granulator zuerst mit elementarem Schwefelstaub und recyceltem Feinmaterial von MAP befüllt wurde, gefolgt von einer vorneutralisierten Aufschlämmung (pH-Wert = 2,4–2,6), zusammengesetzt aus Ammoniumsulfat, faserförmigem Material (in den drei Testproben) und 40% P₂O₅-Phosphorsäure auf dem bewegten Bett des Granulators. Das Material wurde anschließend mit wasserfreiem Ammoniak unter Verwendung eines Gaseinfüllrohrs injiziert, bis ein pH-Wert des Produktes von etwa 4,2 erreicht wurde. Die erhaltenen Produkte umfassen etwa fünf Gewichtsprozent elementaren Schwefel und etwa fünf Gewichtsprozent Sulfatschwefel in einer MAP-basierten Formulierung. Das Ausgangsprodukt wurde auf ähnliche Weise hergestellt, jedoch ohne den Einschluss des faserförmigen Materials in der vorneutralisierten Aufschlämmung.

[0030] Insbesondere wurden etwa zwei Pfund granuläres Produkt für jedes Testprodukt in zwei Chargen hergestellt. Die erste Charge verwendete MAP in der Form von MES10, geliefert von MOS Holdings, Inc. als Start-Bettmaterial in dem Laborteller, um das Recyclieren in einem kontinuierlichen Prozess zu simulieren. Die Menge etwaiger Additive wurde unter Berücksichtigung der Menge an MAP angepasst. Die zweite Charge an Aufschlämmung wurde unter Verwendung der Untergröße und der gemahlene Übergröße der ersten anfänglichen Charge anstatt des MAP granuliert.

[0031] Der erste Schritt in der Herstellung jeder Charge von jeder Testprobe war der Vorneutralisierungsschritt, in dem die vorneutralisierte Aufschlämmung hergestellt wurde. Die 40%-ige P₂O₅-Säure wurde in einen 1000 mL-Becher abgewogen. Der Becher wurde auf eine Heizplatte/Rührer platziert. Ein Rührstab wurde in den Becher gegeben. Die Hei-

zung und der Rührer wurden angestellt. Das Ammoniumsulfat wurde anschließend in einen Becher abgewogen. Die vorgewogene Menge an Ammoniumsulfat wurde zu der 40%-igen P₂O₅-Säure unter Rühren hinzugefügt. Die Mischung wurde auf 200°F erhitzt, überwacht durch ein Hand-Thermoelement, ausgestattet mit einer Sonde, die in dem Becher platziert war. Bei 200°F wurde das faserförmige Material hinzugefügt und gerührt, bis es dispergierte, mit Ausnahme des Ausgangsprodukts, das kein faserförmiges Material enthielt.

[0032] Nachdem das faserförmige Material gut durchmischt war, wurde das Ammoniak-Zuführrohr angeschaltet und in die Lösung abgesenkt, unter Verwendung eines 3/8" Zuführrohres aus rostfreiem Stahl für eine kontrollierte Dosierung des Gases. Das Zuführrohr wurde an einen Ammoniakzylinder mit einem Regulator und einem Nadelventil angebracht. Der Ammoniak wurde in die Aufschlämmung bei fortwährendem Rühren zugefügt. Der pH-Wert der Aufschlämmung wurde in regelmäßigen Abständen unter Verwendung eines Labortisch-pH-Meters mit einer Sonde überprüft, bis der pH-Wert der Aufschlämmung etwa 2,4–2,5 erreichte. An diesem Punkt wurde das Ammoniak-Zuführrohr aus der Lösung entfernt und abgeschaltet. Die teilammonisierte Lösung wurde anschließend in einen Tellergranulator während des unten beschriebenen Granulierungsprozesses überführt.

[0033] Der Tellergranulator war ein Labor-Tellergranulator, mit einem Durchmesser von 20 Inch und einer Tiefe von 3 Inch. Die Schale wurde 50° zur Horizontalen geneigt. Die Tellergeschwindigkeit wurde auf 1/3 eingestellt, gesteuert von einem Baldor-Motor mit variabler Geschwindigkeitsmotorsteuerung.

[0034] Im Granulierungs-/abschließenden Ammonisierungsschritt wurde das MAP oder gemahlene Überkorn oder Unterkorn zum Tellergranulator hinzugefügt. Der gepulverte Schwefel wurde in einem Becher abgewogen und dem Tellergranulator hinzugefügt. Der Tellergranulator wurde angeschaltet und das Bett gut durchgemischt. Die oben hergestellte vorneutralisierte Aufschlämmung wurde anschließend langsam über das sich bewegende Bett gegossen. Das Ammoniak-Zuführrohr wurde angeschaltet und im Bettmaterial platziert. Als das Bett zu trocknen begann, wurde das Bett von Hand zu Körnern bearbeitet. Die Ammoniakzufuhr wurde fortgeführt, bis das Bett rieselfähig war und zu diesem Zeitpunkt wurde der pH-Wert überprüft.

[0035] Wenn der pH-Wert über 4,2 war, wurde das Ammoniak-Zuführrohr aus dem Bett entfernt und abgeschaltet und wenn er unterhalb von 4,2 war, wurde die Ammoniak-Zuführung fortgeführt und der pH-Wert erneut überprüft, bis er oberhalb von 4,2 war. Sobald der pH-Wert oberhalb von 4,2 war, wurde das

Material aus dem Tellergranulator entfernt und in einen Labor-Konvektionsofen über Nacht bei 120°F gestellt. Nach dem Trocknen wurde das Material per Hand gesichtet, um die Produktgröße, Übergröße und Untergröße voneinander zu trennen. Die verwendeten Siebe waren ein 5-Tyler-Sieb und ein 9-Tyler-Sieb. Die Größe der Produktkörner war etwa 2,0–4,0 mm im Durchmesser. Die Übergröße, Untergröße und das Produkt für jeden Test wurden in individuell gekennzeichnete Probetaschen gegeben.

Ergebnisse

[0036] Im Test Nr. 1 wurde die Ausgangs-MES10-Formulierung in einem Tellergranulator granuliert. Der Vorneutralisierungsschritt funktionierte wie erwartet. Als die Temperatur während der Ammonisierung 240°F erreichte, war eine Schaumbildung durch die Siedereaktion zu beobachten. Der pH-Wert der vorneutralisierten Aufschlammung war etwa 2,4. Beim Gießen der vorneutralisierten Aufschlammung auf das sich bewegende Bett im Tellergranulator wurde das Bett naß. Das Bett trocknete ab, als die finale Ammonisierung vollständig war. Der pH-Wert des Bettmaterials nach der abschließenden Ammonisierung war 4,2. Die Körner waren ähnlich in Größe und Aussehen zu dem kommerziellen MES10-Produkt, das in der Pilotanlage produziert wurde. Das Aussehen der individuellen Körner ist im Bild der [Fig. 1](#) gezeigt.

[0037] Die erste Charge des Test Nr. 1, hergestellt unter Verwendung von MAP, schließt die folgenden Komponenten ein, hergestellt wie oben beschrieben: 500 g MAP, 483 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 206 g Ammoniumsulfat und 55,5 g gepulverter elementarer Schwefel. Die zweite Charge umfasst 480 g Übergröße und Untergröße der ersten Charge; 483 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 104 g Ammoniumsulfat und 25 g gepulverten elementaren Schwefel.

[0038] Im Test Nr. 2 wurden etwa zwei Gewichtsprozent gebleichte Papierfasern zu der MES10-Formulierung hinzugefügt. Die gebleichten Papierfasern lagen in großen, feuchten Klumpen vor. Die Papierfasern wurden in eine Lebensmittelverarbeitungsmaschine gegeben und zu kleinen Stücken verarbeitet. Die Feuchtigkeit wurde auf den Papierfasern nach Durchlaufen der Lebensmittelverarbeitungsmaschine überprüft und sie lag bei etwa 42,3 Gewichtsprozent Wasser. Diese Menge an Wasser wurde bei der Formulierung berücksichtigt, um etwa 2 Gewichtsprozent Fasern auf trockener Basis zu erhalten.

[0039] Als die Papierfasern im Vorneutralisierungsschritt bei 200°F hinzugefügt wurden, trat eine substantielle Schaumbildung an der Oberseite des Behalters auf. Die Schaumbildung setzte sich während der Ammonisierung im Vorneutralisierer fort. Der pH-Wert der vorneutralisierten Aufschlammung war et-

wa 2,5. Beim Aufgießen der vorneutralisierten Aufschlammung auf das sich bewegende Bett im Tellergranulator wurde das Bett naß. Das Bett trocknete ab, als die finale Ammonisierung vollständig war. Der pH-Wert des Bettmaterials nach der abschließenden Ammonisierung war etwa 5,8. Die erhaltenen Körner wiesen eine ähnliche Größe und ein ähnliches Aussehen wie das in der Pilotanlage hergestellte Produkt auf. Das Aussehen der einzelnen Körner ist in dem Bild der [Fig. 2](#) gezeigt.

[0040] Die erste Charge des Tests Nr. 2, hergestellt unter Verwendung von MAP umfasst die folgenden Komponenten, hergestellt wie oben beschrieben: 500 g MAP; 470 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 207,1 g Ammoniumsulfat; 56 g gepulverter elementarer Schwefel und 31,4 g gebleichte Papierfasern bei 42,3% Feuchtigkeit (etwa 18,1 g trockene Basis). Die zweite Charge umfasst 510 g Übergröße und Untergröße der ersten Charge; 470 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 104 g Ammoniumsulfat; 25 g gepulverten elementaren Schwefel; 17,4 g gebleichte Papierfasern bei 42,3% Feuchtigkeit (10 g trockene Basis).

[0041] Im Test Nr. 3 wurden etwa zwei Gewichtsprozent Brownstock 0,5 mm-Siebfasern zu der MES10-Formulierung hinzugefügt. Bei Zugabe des Brownstock im Vorneutralisierer bei 200°F war keine Schaumbildung zu beobachten. Die Fasern schienen in der Aufschlammung zu dispergieren. Ferner trat keine Schaumbildung während der Ammonisierung im Vorneutralisierer auf. Der pH-Wert des Vorneutralisierers war etwa 2,4. Beim Gießen der vorneutralisierten Aufschlammung auf das sich bewegende Bett im Tellergranulator wurde das Bett naß. Das Bett trocknete ab, als die finale Ammonisierung vollständig war. Der pH-Wert des Bettmaterials nach der abschließenden Ammonisierung betrug 4,2. Die Körner waren kleiner in der Größe und im Aussehen irregulärer als das in der Pilotanlage produzierte Produkt. Das Aussehen der individuellen Körner ist im Bild der [Fig. 3](#) gezeigt.

[0042] Die erste Charge des Tests Nr. 3, hergestellt unter Verwendung von MAP umfasst die folgenden Komponenten, hergestellt wie oben beschrieben: 500 g MAP; 470 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 207,1 g Ammoniumsulfat; 56 g gepulverter elementarer Schwefel; 18,1 g Brownstock 0,5 mm-Sieb. Die zweite Charge umfasst 622 g Übergröße und Untergröße der ersten Charge; 470 g 40%-ige P₂O₅-Säure; 104 g Ammoniumsulfat; 25 g gepulverten elementaren Schwefel und 10 g Brownstock 0,5 mm-Sieb.

[0043] Im Test Nr. 4 wurden etwa zwei Gewichtsprozent CoosAbsorb 9E8 0,5 mm-Sieb zu der MES10-Formulierung hinzugefügt. Es war keine Schaumbildung zu beobachten als das CoosAbsorb im Vorneutralisierer bei 200°F hinzugefügt wurde. Die Fasern schienen in der Aufschlammung zu dispergieren. Es

war während der Ammonisierung im Vorneutralisierer keine Schaumbildung zu beobachten. Der pH-Wert der vorneutralisierten Aufschlämmung betrug etwa 2,4. Beim Gießen der vorneutralisierten Aufschlämmung auf das sich bewegende Bett im Tellergranulator wurde das Bett naß. Das Bett trocknete ab, als die finale Ammonisierung vollständig war. Der pH-Wert des Bettmaterials nach der abschließenden Ammonisierung betrug 5,5. Die Körner waren kleiner in der Größe und irregulärer im Aussehen als das in der Pilotanlage produzierte Produkt.

[0044] Die erste Charge des Tests Nr. 4, hergestellt unter Verwendung von MAP, umfasst die folgenden Komponenten, hergestellt wie oben beschrieben: 500 g MAP; 470 g 40%-ige P_2O_5 -Säure; 207,1 g Ammoniumsulfat; 56 g gepulverter elementarer Schwefel; 18, 1 g CoosAbsorb 9E8 0,5 mm-Sieb. Die zweite Charge umfasst 820 g Übergröße und Untergröße der ersten Charge; 470 g 40%-ige P_2O_5 -Säure; 104 g Ammoniumsulfat; 25 g gepulverten elementaren Schwefel und 10 g CoosAbsorb 9E8 0,5 mm-Sieb.

Beispiel 2 – Pilotanlage

Probenherstellung

[0045] Während der Pilotanlagenherstellung von MES10 wurde das Material ähnlich zu Test Nr. 2 durch Zugabe von Papierfasern hergestellt, so dass die Papierfasern etwa zwei Gewichtsprozent des Endproduktes ausmachten. Das Produkt wurde untersucht, um festzustellen, ob es dem Produkt zusätzliche Stabilität verleiht, um die Ergebnisse der vorangehenden Tellergranulationstests zu bestätigen. Insbesondere wurden Altpapierfaser aus einer Recyclinganlage erhalten (49% Feuchtigkeit; normale Landbefüllung), gemahlen mit einer Hammermühle und gesiebt, um unerwünschte Materialien zu entfernen, wie Überkorn, Nadelteile, Gummi etc. Diese Papierfasern können heftig mit Phosacid reagieren und dadurch übermäßig schäumen, was wiederum Probleme mit den Pumpen, einschließlich Pumpenkavitation und Verstopfung von Aufschlämmungsrohren, verursachen kann. Daher wurden die Papierfasern als wässrige Aufschlämmung zum Granulator an einer Stelle hinzugefügt, in deren Nähe die teilammonisierte Phosphorsäure-Aufschlämmung versprüht wird.

[0046] Aufgrund der thixotropen Natur dieser Papierfasern betrug das Maximum an pumpbarer Aufschlämmung (unter Verwendung der verfügbaren Pumpen der Pilotanlage) etwa 10 Gew.-% auf einer Trockengewichtsbasis. Bei den ersten beiden Versuchen wurden die Papierfasern in Form einer Aufschlämmung zugegeben. Bei beiden Versuchen waren Prozessanpassungen erforderlich, da das zusätzliche Wasser dieser Aufschlämmung die Wasserbalance dieser kleinen Pilotanlage (Geschwindigkeit

von 400 lb/h) merklich beeinträchtigte, was in einer Übergranulation, gefolgt von einer Überladung der Überkornmühle (Kettenmühle), mit anschließendem Ausfall des Geräts resultierte.

[0047] Die Restmenge für den ersten Test war MES 10, während die Restmenge für den zweiten Test übrig bleibendes Material des vorangehenden Tests war, um näher an ein Gleichgewicht zu kommen. Für den zweiten Test wurde der Lauf mehrfach wegen Übergranulation unterbrochen, um die Übergrößenprodukte zu mahlen, da die Mühle mit der großen Menge an Übergröße nicht mithalten konnte.

[0048] Ein dritter Lauf untersuchte die Zugabe der Faserfeststoffe, die nicht als Aufschlämmung, sondern direkt in die Recyclerutsche an der Vorderseite des Granulators zugegeben wurden.

Ergebnisse

[0049] Visuell Die Beobachtungen der analytischen Tests für elementaren Schwefel zeigten, dass für die ersten zwei Tests, in denen Faser als wässrige Aufschlämmung hinzugefügt wurde, die Faser in den elementaren Schwefel des MES10 eingebaut wurde, wodurch eine dunkelgraue Farbe entstand. Für den dritten Test, d. h. die direkte Zugabe von Faser, hatte der elementare Schwefel seine übliche hellgelbe Farbe mit dunklen Flecken, vermutlich Klumpen der Fasern.

[0050] Produktion Die Zugabe von Faser als eine Aufschlämmung stellt ein bevorzugtes Ergebnis dar, vorausgesetzt es steht eine ausreichende Pumpleistung zur Verfügung. Der Fasergehalt kann mit ausreichender Pumpleistung zu höheren Konzentrationen hin erhöht werden, beispielsweise in einer größeren Anlage.

[0051] Staubprüfung Die Bewertung der langfristigen Staubeentwicklung mit Temperaturzyklen zeigt eine Reduktion um etwa 20 bis etwa 100% durch die Faserbehandlung (als Aufschlämmung) verglichen mit dem Ausgangsmaterial MES10, insbesondere etwa 50% oder mehr Reduktion und besonders bevorzugt etwa 52% oder mehr Reduktion.

[0052] Fachleute in den relevanten Gebieten werden erkennen, dass die Erfindung auch mehr oder weniger Merkmale als in einzelnen, oben beschriebenen Ausführungsformen umfassen kann. Die hierin beschriebenen Ausführungsformen sind nicht als erschöpfende Darstellung der Arten, in denen die verschiedenen Merkmale der Erfindung ausgebildet oder kombiniert sein können, zu verstehen. Demgemäß sind die Ausführungsformen nicht wechselseitig exklusive Kombinationen von Merkmalen; vielmehr kann die Erfindung eine Kombination oder unterschiedliche einzelne Merkmale ausgewählt aus ver-

schiedenen individuellen Ausführungsformen umfassen, wie für den Fachmann verständlich. Jede obige Aufnahme von Dokumenten durch Inbezugnahme ist dergestalt beschränkt, dass kein Gegenstand aufgenommen wird, der in Widerspruch zu der ausdrücklichen Offenbarung hierin steht. Jede Aufnahme durch Inbezugnahme von Dokumenten ist weiterhin dergestalt beschränkt, dass keine Ansprüche aus den Dokumenten durch Inbezugnahme aufgenommen werden. Des weiteren ist jede Aufnahme durch Inbezugnahme dergestalt beschränkt, dass jegliche Definitionen, die in den Dokumenten bereitgestellt werden, nicht durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden, es sei denn, sie werden hier ausdrücklich eingeschlossen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5360465 [0006]
- US 5328497 [0006]
- US 7497891 [0011, 0022, 0022]
- US 6544313 [0011, 0022, 0022]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Frick, "Petroleum Based DCA's to Control Fugitive Dust", Proceedings of the Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table, Serie 27, Seiten 94-96 [0005]
- <http://www.microessentials.com/images/dynimages/MES-S10-brochure.pdf> [0027]
- http://www.microessentials.com/images/dynimages/MicroEssentials_S10_2.pdf [0027]

Patentansprüche

1. Düngemittelzusammensetzung zur Bildung einer Vielzahl von Partikeln mit erhöhter Partikelintegrität, wobei die Düngemittelzusammensetzung umfasst:

ein Phosphat-Basismaterial;
mindestens eines aus Mikronährstoff und sekundärer Nährstoff und
ein faserförmiges Material.

2. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Phosphat-Basismaterial Monoammoniumsulfat, Diammoniumsulfat, oder Kombinationen davon umfasst.

3. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Düngemittelzusammensetzung ein oder mehrere Mikronährstoffe umfasst, gewählt aus der Gruppe umfassend Bor (B), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Zink (Zn), Chlor (Cl), Cobalt (Co), Natrium (Na) und Kombinationen davon.

4. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Düngemittelzusammensetzung ein oder mehrere sekundäre Nährstoffe umfasst, gewählt aus der Gruppe umfassend Calcium (Ca), Schwefel (S), Magnesium (Mg) und Kombinationen davon.

5. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Düngemittelzusammensetzung Schwefel umfasst und wobei der Schwefel verfügbar ist als mindestens eines von elementarem Schwefel und einem Sulfat.

6. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Vielzahl der Partikel Körner umfasst, gebildet durch Granulierung der Düngemittelzusammensetzung.

7. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das faserförmige Material Zellulosefasern umfasst aus Zellstoff oder Papierschlamm, Pflanzenfasern aus Zuckerrüben, Zuckerrohr, Zitruspulpe, Getreide und/oder Kartoffeln, Holzmehl, Torf, kompostierte organische Materialien, Mist, Baumwolle, Stroh, beim Brauen kondensierte lösliche Stoffe, Lignosulfonate, Natriumcarbonat-Lignin, Zuckerrohr-Melasse, Zuckerrübensirup, Zuckerrüben-Melasse, Molkestärke, Soja-lösliche Stoffe, Maiskolben, Reishülsen, Erdnußschalen, gemahlene Weizenstrohmehl, Weizenmehl, Sojamehl, Zellulose-Derivate, Zellulose-basierte Polymer-Bindemittel, Samenmehl, Federmehl, Sojamehl, Huminsäure, Tierabfälle, Belebtschlamm, hydrolysierte Tierhaare oder Kombinationen davon.

8. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das faserförmige Material Fasern aus Zellstoff oder Papierschlamm umfasst.

9. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das faserförmige Material in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegt.

10. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das faserförmige Material in einer Menge von 0,5 bis etwa 3 Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegt.

11. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Düngemittelkörnern, umfassend faserförmiges Material, um die Partikelintegrität zu erhöhen, wobei das Verfahren umfasst:

Herstellen einer vorneutralisierten Aufschlämmung, umfassend Ammoniumsulfat, Phosphorsäure und faserförmiges Material;

Versetzen der vorneutralisierten Aufschlämmung mit Ammoniak bis eine teilammonisierte Lösung hergestellt ist;

Überführen der teilammonisierten Lösung in einen Granulator und

Hinzufügen von Ammoniak zu dem Granulator, um die Bildung der Phosphat-Düngemittelkörner, einschließlich faserförmiges Material, zu vervollständigen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Versetzen der vorneutralisierten Aufschlämmung das Hinzufügen von Ammoniak umfasst, bis ein pH-Wert der Aufschlämmung von etwa 2,4 bis etwa 2,6 erreicht ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Hinzufügen von Ammoniak zum Granulat das Hinzufügen von Ammoniak umfasst, bis ein pH-Wert der Düngemittelkörner von etwa 4,2 erreicht ist.

14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Phosphorsäure eine 40%-ige P_2O_5 -Phosphorsäure umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die vorneutralisierte Aufschlämmung ein oder mehrere Mikronährstoffe umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Mikronährstoffe gewählt sind aus einer Gruppe, umfassend Bor (B), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Zink (Zn), Chlor (Cl), Cobalt (Co), Natrium (Na) und Kombinationen davon.

17. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Düngemittel ein oder mehrere sekundäre Nährstoffe umfasst, gewählt aus der Gruppe umfassend Calcium (Ca), Schwefel (S), Magnesium (Mg) und Kombinationen davon.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der sekundäre Nährstoff Schwefel umfasst und wobei der

Schwefel verfügbar ist als mindestens eines von elementarem Schwefel und einem Sulfat.

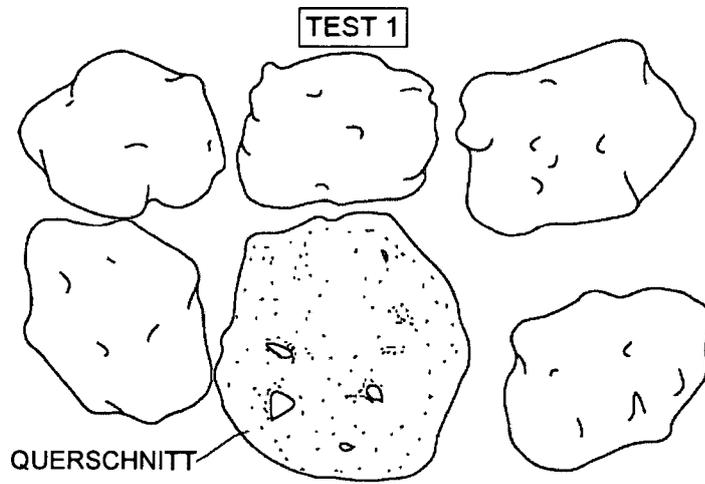
19. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das faserförmige Material Zellulosefasern umfasst aus Zellstoff oder Papierschlamm, Pflanzenfasern aus Zuckerrüben, Zuckerrohr, Zitruspulpe, Getreide und/oder Kartoffeln, Holzmehl, Torf, kompostierte organische Materialien, Mist, Baumwolle, Stroh, beim Brauen kondensierte lösliche Stoffe, Lignosulfonate, Natriumcarbonat-Lignin, Zuckerrohr-Melasse, Zuckerrübensirup, Zuckerrüben-Melasse, Molkestärke, Soja-lösliche Stoffe, Maiskolben, Reishülsen, Erdnußschalen, gemahlenes Weizenstrohmehl, Weizenmehl, Sojamehl, Zellulose-Derivate, Zellulose-basierte Polymer-Bindemittel, Samenmehl, Federmehl, Sojamehl, Huminsäure, Tierabfälle, Belebtschlamm, hydrolysierte Tierhaare oder Kombinationen davon.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das faserförmige Material Fasern aus Zellstoff oder Papierschlamm umfasst.

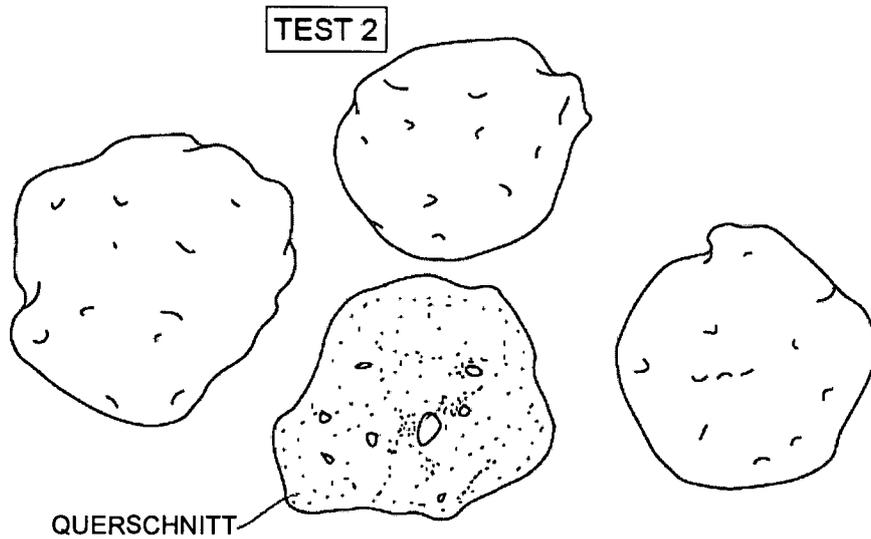
21. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das faserförmige Material in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsprozent der Düngemittelzusammensetzung vorliegt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

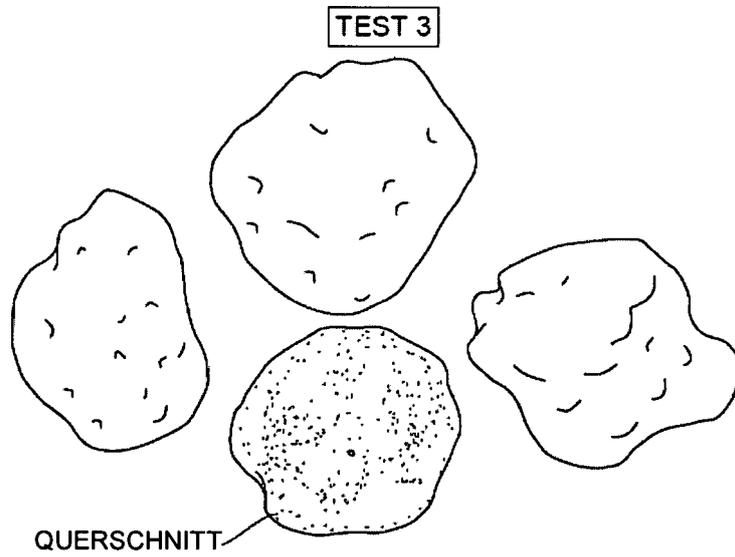
Anhängende Zeichnungen



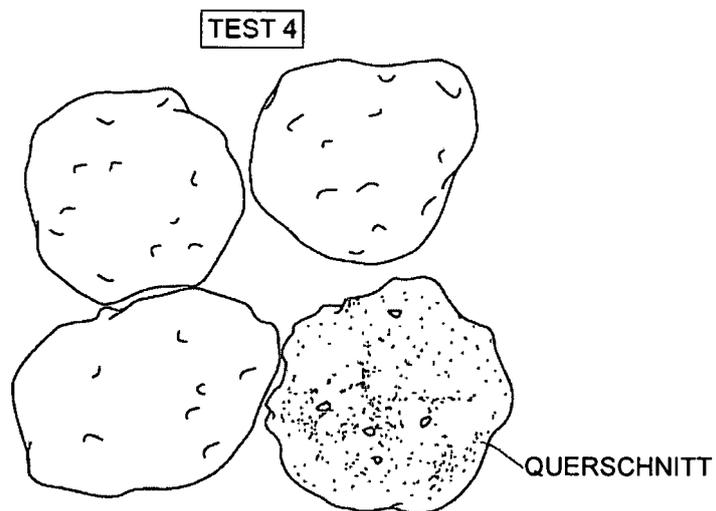
FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4