

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259506
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 19 05 81
(21) [PV 3720-81]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 20 05 80
(8002912) Nizozemsko
(40) Zveřejněno 15 03 88
(45) Vydáno 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
C 05 C 9/00

- (72) Autor vynálezu HIJFTE WILLY HENRI PRUDENT VAN, ASSENEDE,
VANMARCKE LUC ALBERT, KAPRIJKE-LEMBEKE (Belgie)
- (73) Majitel patentu COMPAGNIE NÉERLANDAISE DE L' AZOTE (SOCIÉTÉ ANONYME),
BRUSEL (Belgie)

(54) Granule močoviny

1

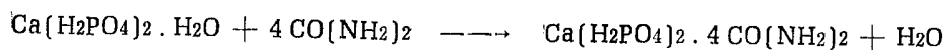
2

Granule močoviny snášenlivé s jinými granulovanými hnojivy, zejména s jednoduchým nebo trojitým superfosfátem, obsahujícím popřípadě chlorid draselný, obsahují podle vynálezu přísadu oxidu hořečnatého v množství 0,1 až 2 % hmotnosti, s výhodou 0,5 až 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost močoviny. Granule močoviny obsahují jako přísadu oxidu hořečnatého částečně nebo zcela kalcinovaný dolomit. Granule močoviny podle vynálezu jsou snášenlivé s jinými hnojivy, odolné proti nárazům, jsou bez kazů, mají velkou sypnou měrnou hmotnost a nespékají se.

Vynález se týká granulí močoviny, které mají mimořádné vlastnosti včetně snášenlivosti s jinými granulovanými hnojivy, zejména se superfosfátem nebo trojitým superfosfátem.

Granule močoviny a jejich různé způsoby výroby jsou známé. Jedna z těchto metod je rozprašování, čímž je třeba v tomto popisu rozumět metodu, kterou se v podstatě bezvodá tavenina močoviny (s obsahem vody ne větším než 0,1 až 0,3 % hmotnostních) rozstříkuje v hlavě rozprašovací kolony do vzestupného proudu vzduchu o teplotě místnosti, ve kterém kapičky tuhnou. Výsledné perličky mají maximální průměr asi 3 mm a jsou mechanicky značně neodolné.

Granule močoviny o větším rozměru a lepších mechanických vlastnostech se mohou vyrábět granulací v podstatě bezvodé taveniny močoviny v bubnovém granulátu, například sferodizační technikou popsanou v patentu GB č. 894 773, nebo v pánvovém granulátoru, popsaném v US patentu číslo 4 008 064, nebo granulací vodného roztoku močoviny ve fluidním lóži, popsaném v NL zveřejněné patentové přihlášce č. 78 06 213. Při způsobu popsaném v NL patentové přihlášce se vodný roztok močoviny o koncentraci 70 až 99,9 % hmotnostních, s výhodou 85 až 96 %, rozstříkává ve formě velmi jemných částic, které mají střední průměr 20 až 120 μm , do fluidního lóže částic močoviny při teplotě, při které se voda odpařuje z roztoku rozstříkovaného na částice. Močovina tuhne na částicích a tvoří granule, které mají požadovanou velikost alespoň 25 milimetrů.



Při reakci 1 molu monohydrátu dihydrogenfosfátu vápenatého, hlavní složky superfosfátu a trojitého superfosfátu, se 4 moly močoviny se tvoří adukt močoviny s dihydrogenfosfátem vápenatým za uvolnění 1 molu vody. Protože adukt má vysokou rozpustnost, snadno se rozpouští v uvolňované vodě za vzniku velmi objemného roztoku, který zvlhčuje granule směsí vzhledem k čemu reakce probíhá stále rychleji. Až dosud nebyl nalezen průmyslově přijatelný způsob jak dosáhnout, aby močovina byla snášenlivá se superfosfátem nebo trojitým superfosfátem. Důsledkem je, že jsou pouze nákladnější fosfátová hnojiva, dihydrogenfosforečnan a monohydrogenfosforečnan amonný, které se mohou použít pro objemové mísení s močovinou.

Předmětem vynálezu jsou granule močoviny snášenlivé s jinými granulovanými hnojivy, zejména s jednoduchým nebo trojitým superfosfátem, který popřípadě obsahuje chlorid draselný. Granule močoviny podle vynálezu obsahují přísadu oxidu hořečnatého v množství 0,1 až 2 % hmot., s výhodou

Při tomto způsobu vzniká značné množství létajícího prachu, zvláště použije-li se jako výchozího materiálu roztoku močoviny, který obsahuje více než 5 % hmotnostních vody, zejména více než 10 % hmotnostních vody. Proto se s výhodou k roztoku močoviny přidává krystalizační retardační prostředek pro močovinu. Jedná se zejména o adiční nebo kondenzační produkt formaldehydu a močoviny rozpustný ve vodě. Tím se tvorba létajícího prachu prakticky potlačí. Vlivem krystalizačního retardačního prostředku zůstávají granule plastické. Tím se mohou tvořit při otáčení a/nebo nárazech během jejich vzniku mechanicky pevné, hladké a kulaté granule.

Výsledné granule mají vysokou pevnost v tlaku, vysokou odolnost proti nárazu, malý sklon tvořit létající prach během otěru a kromě toho se nespékají, ani při prodloužené době skladování, i když má močovina silný přirozený sklon ke spékání.

Granule močoviny vyráběné podle známých metod se však nemohou používat pro výrobu heterogenních dvojitých nebo trojitých směsí hnojiv, jako směsí N-P a N-P-K při míchání s běžným superfosfátem nebo trojitým superfosfátem. Granule močoviny jsou totiž nesnášenlivé s těmito fosfáty. Směsi takové granulované močoviny s granulami superfosfátu nebo trojitého superfosfátu se po určité době rozpouštějí a tvoří neupotřebitelný kal. Podle pojednání G. Hoffmeistera a G. H. Megara zveřejněného na „The Fertilizer Industry Round Table“ 6. listopadu 1975 ve Washingtonu, D. C., USA, tato nesnášenlivost je způsobena reakcí probíhající podle tohoto vztahu:

0,5 až 2 % hmot., vztaženo na hmotnost močoviny. Jako přísadu oxidu hořečnatého obsahují granule částečně nebo zcela kalcinovaný dolomit.

S překvapením bylo objeveno, že granule močoviny podle vynálezu jsou snášenlivé s granulami superfosfátu nebo trojitého superfosfátu. Jsou tedy vhodné pro objemové mísení s těmito fosfátovými hnojivy. Směsí granulí močoviny podle vynálezu s granulami superfosfátu nebo trojitého superfosfátu, které se podrobí bankovému testu „TVA Bottle Test“ při teplotě 27 °C, zůstávají suché i po 7 týdnech. Analogické směsi s granulovanou močovinou nevyrobenou podle vynálezu se po 3 dnech zcela rozpustily.

Dále bylo nalezeno, že přítomnost oxidu hořečnatého během převádění taveniny nebo roztoku močoviny na perličky nebo granule způsobuje tvorbu bezkazových granulí a zabraňuje vzniku létajícího prachu. Navíc výsledné granule močoviny jsou velmi odolné proti nárazům a mají velmi vysokou syp-

nou měrnou hmotnost. Dalším velmi překvapujícím znakem je, že se granule močoviny podle vynálezu navzájem nespékají, ani po prodloužené době skladování.

Oxid hořečnatý se může používat jako takový (MgO) nebo ve formě plně kalcinovaného dolomitu (MgO + CaO) nebo selektivně kalcinovaného dolomitu (MgO + CaCO₃). Výhodný účinek se již pozoruje při množství přísady odpovídající 0,1 % hmot. MgO, počítáno na močovinu v tavenině nebo roztoku. Přísada se s výhodou používá v množství odpovídající 0,5 až 2 % hmot. MgO, počítáno na močovinu v tavenině nebo v roztoku. Lze použít i většího množství, to však nemá žádné zvláštní výhody. Přísada se může přidávat ve formě prášku k tavenině nebo roztoku močoviny před převedením na perličky nebo před granulací.

Granule se s výhodou po tvarování ochladí na teplotu 30 °C nebo nižší, například pomocí proudu vzduchu, jehož vlhkost se s výhodou sníží tak, aby během chlazení granule neabsorbovaly vlhkost z chladicího vzduchu.

Lze tedy připravit snášitelné heterogenní směsi hnojiv s granulemi močoviny podle vynálezu a s granulemi superfosfátu nebo trojitého superfosfátu a popřípadě jednou nebo několika jinými granulovanými substancemi.

Kromě močoviny a superfosfátu nebo trojitého superfosfátu jsou ve směsi dále často obsažena draselná hnojiva, jako chlorid draselný. Aby se zabránilo rozdělení směsi, musí se navzájem přizpůsobit rozměry granulí složek, které se mísí.

Další informace s ohledem na výrobu granulí hnojiva jsou uvedeny v souvislosti s převáděním na perličky v US patentu číslo 3 130 225, v souvislosti s granulací v pánovém granulátoru v US patentu č. 4 008 064, s ohledem na granulaci v bubnovém granulátoru v GB patentu č. 894 773 a s ohledem na granulaci ve fluidním lóži v NL zveřejněné patentové přihlášce č. 7 806 213.

Účinek granulí podle vynálezu je zřejmý z následujících příkladů. „TVA Bottle Test“ uvedený v příkladech slouží ke stanovení snášitelnosti granulované močoviny s granulovaným superfosfátem a trojitým superfosfátem. V tomto testu se směs granulované močoviny zkouší s granulovaným super-

fosfátem nebo trojitým superfosfátem, které se udržují v uzavřené baňce o objemu 120 cm³ za teploty 27 °C a stav se periodicky kontroluje. Zjištěný stav se hodnotí takto:

Stav směsi

- S — suchá směs, volně tekoucích vlastností
- V-1 — vlhké kousky, ale použitelné
- V-2 — vlhká a nepatrně přilnavá směs, ale použitelná
- V-3 — zcela vlhká a kusovitá směs nevhodná pro použití
- V-4 — velmi vlhká směs nevhodná pro použití
- T — směs silně spečená dohromady, která je nevhodná pro použití.

Při „pytlovém testu“ uvedeném v příkladech se stanovuje sklon ke spékání u testovaných granulí. Při tomto testu se granulovaná močovina balí do pytlů) o hmotnosti 35 kg, které se skladují zatížené 1 000 kg za teploty 27 °C. Po jednom měsíci se stanoví průměrný počet hrud na pytel a změří se průměrná tvrdost. Tvrdostí se zde rozumí síla vyjádřená v N odečtená na dynamometru, která způsobí rozpadnutí hroudy o rozměru 7 × 7 × 5 cm.

Krystalizační retardér F 80 uvedený v příkladech je čirá viskózní kapalina komerčně dostupná pod označením „Formurea 80“, která je stabilní mezi -20 a +40 stupňů Celsia a na základě analýzy je zjištěno, že na 100 dílů obsahuje přibližně 20 dílů vody, přibližně 23 dílů močoviny a přibližně 57 dílů formaldehydu, kde díly jsou vyjádřeny jako hmotnostní obsah, přičemž přibližně 55 % formaldehydu je vázáno ve formě trimethylmočoviny a je rovnováha v nevázaném stavu.

Příklad 1

Provede se zkouška, při které se na fluidní lóže z částic močoviny nastříkuje vodný roztok močoviny se známým krystalizačním retardérem F 80 a bez něho a s oxidem hořečnatým jako krystalizačním retardérem. Granulační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledných granulí jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Krystalizační retardér	žádný	1 % F 80	0,6 % MgO	1 % MgO
Granulační podmínky				
roztok močoviny:				
hmotnostní koncentrace, %	94,6	94,5	94,5	94,5
teplota, °C	130	130	130	130
rychlost toku, kg/h	280	280	280	280
vstříkovaný vzduch:				
rychlost toku, Nm ³ /h	130	130	130	130
teplota, °C	140	140	140	140
fluidizační vzduch:				
rychlost toku, Nm ³ /h	850	850	850	850
teplota, °C	45	64	54	58
teplota lože, °C	108	105	104	104
Vlastnosti produktu				
sypná měrná hmotnost, g/cm ³	1,23	1,26	1,30	1,31
pevnost v tlaku, průměr 2,5 mm, N	21	28	40	43
létající prach, g/kg	5,4	< 0,1	0,1	< 0,1
pytlový test:				
hroudy, %	100	10	0	0
tvrdost, N	220	1	0	0
TVA Bottle test:				
s superfosfátem (SSP) 50/50:				
po 1 dni	V-2	V-2	S	S
po 3 dnech	V-4	V-4	S	S
po 7 dnech	V-4	V-4	S	S
po 14 dnech	V-4	V-4	V-1	S
po 21 dnech	V-4	V-4	V-1	S
po 50 dnech	V-4	V-4	V-1	S
s trojitým superfosfátem (TSP) 50/50:				
po 1 dni	V-2	V-2	S	S
po 3 dnech	V-4	V-4	S	S
po 7 dnech	V-4	V-4	S	S
po 14 dnech	V-4	V-4	V-1	S
po 21 dnech	V-4	V-4	V-1	S
po 50 dnech	V-4	V-4	V-1	S

Příklad 2

Dále uvedená řada zkoušek se provedla analogicky, jako je popsáno v příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako krystalizačního

retardéru použilo selektivně kalcinovaného dolomitu a úplně kalcinovaného dolomitu, místo oxidu hořečnatého. Granulační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledných granulí jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Krystalizační retardér	Žádný	Selektivně kalcinovaný dolomit		Úplně kalcinovaný dolomit	
		1,5 %	3 %	1,5 %	3 %
Granulační podmínky:					
roztok močoviny:					
hmotnostní koncentrace, %	94,5	95,5	95,5	95,5	95,5
teplota, °C	130	130	130	130	130
rychlost toku, kg/h	200	220	220	220	220
vstříkovaný vzduch:					
rychlost toku, Nm ³ /h	130	130	130	130	130
teplota, °C	140	134	149	150	149
fluidizační vzduch:					
rychlost toku, Nm ³ /h	850	850	850	850	850
teplota, °C	58	75	66	53	57
teplota lože, °C	100	98	92	95	94
Vlastnosti produktu					
sypná měrná hmotnost, g/cm ³	1,22	1,29	1,31	1,29	1,32
pevnost v tlaku, průměr 2,5 mm, N	19	40	39	37	34
létaující prach, g/kg	2,2	0	0	0	0
pytlový test:					
hroudy, %	100	9	7	10	23
tvrdost, N	130	< 10	< 10	20	20
TVA Bottle test:					
s superfosfátem (SSP) 50/50:	po 3 dnech: rozpuštěný	po 14 dnech: použitelný	po 14 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný
s trojitým superfosfátem (TPS) 50/50	po 3 dnech: rozpuštěný	po 14 dnech: použitelný	po 14 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný

Příklad 3

V podstatě bezvodá tavenina močoviny s přísadkou oxidu hořečnatého a bez něho se

nasťříká na hlavu perličkovací kolony do vzestupného proudu vzduchu o teplotě okoli. Fyzikální vlastnosti výsledných perliček jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Přísada	Žádná	0,72 % MgO	0,95 % MgO
sypaná měrná hmotnost, g/cm ³	1,30	1,32	1,33
pevnost v tlaku, průměr 2,5 mm, N	54	104	116
pytlový test:			
hroudy, %	100	0	0
tvrdost, N	90	0	0
TVA Bottle test: s superfosfátem (SSP) 50/50	po 3 dnech: rozpuštěný	po více než 60 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný
s trojitým superfosfátem (TSP) 50/50	po 3 dnech: rozpuštěný	po více než 60 dnech: použitelný	po více než 60 dnech: použitelný

Příklad 4

Tavenina močoviny, ke které byl přidán oxid hořečnatý, se granuluje v rotačním horizontálním granulačním bubnu o průměru 90 cm a šířce 60 cm. Buben je opatřen na jeho vnitřní stěně osmi podélnými lištami 3,5 X 60 cm s mezerami, které jsou od sebe stejně vzdálené. Otáčky činí 15 za minutu, buben se naplní 60 kg granulí močoviny, které mají průměrný průměr 1,8 mm a teplotu 80 °C.

60 kg bezvodé taveniny močoviny o hmotnostním obsahu 99,8 % močoviny, ke které bylo přidáno oxid hořečnatý v hmotnostním obsahu 0,6 %, o teplotě 140 až 145 °C, se za použití dvou kapalinových postřikovačů rozstříká do rotačního bubnu rychlostí přibližně 100 kg/h na granule sprchované z po-

délných lišt. Granulace se provádí za teploty 110 °C.

Na konci zkoušky se granule ochladí přibližně na teplotu 30 °C a síťují. Produkované granule mají dobrý kulatý tvar a hladký povrch. Jejich sypaná měrná hmotnost činí 1,288 g/cm³ a pevnost v tlaku při průměru 2,5 mm činí 35 N. Létající prach představuje 3,9 g na kilogram. Granule nemají sklon ke spékání. Směs 50 : 50 se superfosfátem SSP a trojitým superfosfátem (TSP) je použitelná více než 60 dní. Sítová analýza produktu ukázala tyto údaje:

> 4,00 mm: 17 %
4,00—2,5 mm: 46 %
2,5—2,0 mm: 29 %
< 2,0 mm: 8 %
průměrný průměr: 3,0 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Granule močoviny snášlivé s jinými granulovanými hnojivy, zejména s jednoduchým nebo trojitým superfosfátem, obsahujícím popřípadě chlorid draselný, vyznačující se tím, že obsahují přísadu oxidu hořečnatého v množství 0,1 až 2 % hmotnosti, s výhodou 0,5 až 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost močoviny.

2. Granule močoviny podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako přísadu oxidu hořečnatého obsahují částečně nebo zcela kalcinovaný dolomit v množství odpovídajícím shora uvedenému obsahu oxidu hořečnatého v močovíně.