РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 99405A
(51) B01J 2/16
C05C 9/00

(21) Заявителски № 99405
(22) Заявено на 07.02.1995
(24) Начало на действие на патента от:

Приоритетни данни

(31) 4539 (32) 07.08.1992 (33) ID

(41) Публикувана заявка в бюлетин № 9 | 29.09.1995
(45) Отпечатано на
(46) Публикувано в бюлетин № на
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):
YARA SLUISKIL B.V. , . , 4541 HJ SLUISKIL , INDUSTRIEWEG 10 (NL) ;
(72) Изобретател(и):
KAYAERT , ANDRE F . , OVERIJSE (NL) ; ANTONUS , ROGER A . , BOORTMERBEEK (NL) ;
(74) Представител по индустриална собственост:
Правда Георгиева Бойкова , 1408 София , ул. "Димитър Манов" 20

(86) № на PCT заявка:
PCT/ NL93/0 / 0167 , 05.08.1993
(87) № и дата на PCT публикация:
94/032 / 67 , 17.02.1994

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА УРЕЯ НА ГРАНУЛИ

(57) По метода се получава урея на гранули от стопилка или разтвор на урея посредством впръскване на урейната стопилка или разтвор, който съдържа още като гранулираща добавка формалдехид, метилолурея, урея формалдехид прекондензат или хексаметилентетрамин, под формата на много фини капки във флуидизиран слой на частици урея. Гранулиращата добавка се подава преди гранулирането, като смесването й с урейна та стопилка или разтвор има контактно време най-малко 20 сек, но не повече от 20 минути.

6 претенции , 0

BG 99405A

07.02.95

МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ УРЕЯ НА ГРАНУЛИ

Известни са различни методи за получаване на урея на гранули. В миналото, най-разпространеният метод бе пелетизирането, при който практически безводна стопилка от урея /имаща водно съдържание не повече от 0.1 до 0.3 тегловни процента/ се впръсква от горната част на колона за пелетизиране в изкачващ се поток от въздух със стайна температура, в който капките се втвърдяват, при което се образуват така наречените пелети /топчета/. Тези топчета имат относително малък максимален диаметър и механически са твърде слаби.

Понастоящем, гранули урея, които са с по-големи размери и с по-добри механични свойства се получават посредством гранулиране на практически безводна стопилка от урея или гранулиране на воден разтвор урея във флуидизиран слой, например, съгласно описанието в /1/. Съгласно описаният в /№/ метод, воднят разтвор урея, който има концентрация на урея от 70 - 99.9 тегловни

процента, за предпочитане 85 - 96 тегловни процента, се впръсква под формата на много фини капки, които имат среден диаметър от 20 - 120 μм във флуидизиран слой от частици урея при температура, при която водата от разтвора впръскван върху частиците се изпарява и уреята се втвърдява върху частиците, при което се образуват гранули с необходимия размер, който може да бъде 2.5 мм или повече. Тъй като при този метод се получават големи количества прах, по-специално, ако използваният като изходен материал разтвор на урея съдържа повече от 5 тегловни процента вода, в частност повече от 10 тегловни процента вода, за предпочитане към разтвора на уреята се подава кристализационен забавител или гранулираща добавка за уреята, в частност водоразтворима добавка или кондензиращ продукт на формалдехид и урея, при което образуването на летящ прах се намалява значително или дори се препятства. Резултатът от наличието на гранулиращата добавка е това, че гранулите остават пластични при образуването им, така че могат да бъдат получени механично устойчиви, гладки и кръгли гранули вследствие на валцуването и/или динамичните въздействия по време на образуването им.

Получените по този начин гранули са силно устойчиви на раздробяване, имат висока устойчивост към динамични въздействия и слаба тенденция да образуват летящ прах вследствие на абразия, и освен това не се спичат дори и при продължително съхранение, въпреки че уреята проявява силна естествена склонност към спичане.

Въпреки че методът, описан в /1/ представлява огромна крачка напред по отношение на свойствата на гранулите урея, все още се смята необходимо едно по-нататъшно подобрение, по-специал-

но по отношение на количеството прах, който отделя крайния продукт, както и количеството прах по време на гранулирането.

Предмет на настоящото изобретение е да предостави метод за получаване на урея на гранули посредством методика за гранулиране, за предпочитане чрез описаната в /1/, с която количеството прах, образуван по време на гранулирането, е намалено, както и количеството прах, което се отделя от крайния продукт.

Изобретението се отнася за метод за получаване на урея на гранули от стопилка или разтвор на урея посредством впръскване на урейната стопилка или разтвор, който съдържа също, в качеството на гранулираща добавка, формалдехид, метилолурея, формурея или хексаметилентетрамин, под формата на много фини капки във флуидизиран слой или частици урея, при който метод гранулиращата добавка се подава преди гранулирането и на стадий, при който сместа на посочената гранулираща добавка и урейната стопилка или разтвор са в контакт не по-малко от 20 секунди, но не повече от 20 минути.

С изненада се установи, че при подаването на гранулиращата добавка на този стадий, при който сместа на гранулиращата добавка и уреята има определено контактно време, се постига един подобрен метод и един подобрен продукт.

По-специално, методът е много по-икономичен вследствие на намаленото количество прах при гранулирането. Това намалява количеството течност, която трябва да бъде използвана за измиване на газа от гранулатора и следователно и количеството пара за изпаряване на водата от посочения разтвор урея.

Също така, количеството прах от абразията на крайния продукт се намалява значително, което е важно предимство за по-на-

татъчна работа с материала.

Оптималната стойност за контактното време зависи от различни фактори, като водното съдържание на урейната стопилка или разтвор, температурата, количеството гранулираща добавка и химическата формулировка на добавката.

По-специално се наблюдава, че при по-кратки контактни времена не се постига ефекта на намаляване на количеството прах при гранулиране, както и при крайния продукт. При времетраене на контакта повече от 20 минути, количествата биурет и триурет проявяват склонност да стават неприемливо големи.

За предпочитане, контактното време е между 25 секунди и 20 минути, като в тези граници се постигат оптималните резултати.

Предпочитани гранулиращи добавки са формалдехид и водоразтворима добавка и/или кондензационни продукти на формалдехид и урея. Получаването на водоразтворими добавки, получавани от формалдехид и урея е описано, например, в /2/, а получаването на водоразтворими кондензационни продукти от формалдехид и урея е известно от /3/. Възможно е също така използването на добавки от формалдехид и урея, получени първо в алкална среда и след това кондензирани в кисела среда, при което образуват от рядка до сиропообразна течности, като течните лепила, използвани за производство на талашит.

Методът от настоящото изобретение може да бъде прилаган за конвенционално производство на урея и за гранулиране, като например, описаното в /1/.

При работа с метода от настоящото изобретение, от инсталация за урея се получава синтезиран разтвор на урея, който

синтезиран разтвор, по избор след концентрация до необходимото водно съдържание, се смесва с гранулираща добавка, за предпочитане в количество от 0.3 до 0.8 тегловни процента, изчислена като формалдехид, на основата на теглото на окончателинет гранули.

Това смесване може да бъде направено на който и да е стадий от метода, при условие, че се вземе под внимание осигуряването на необходимото контактно време. Ако е необходимо, възможно е включването на отделен буферен съд след смесителя и преди флуидизиращия слой. Алтернативно, гранулиращата добавка може да бъде подадена преди изпаряването на водата от разтвора на уреята, при условие, че се осигури оставането ѝ в границите на контактното време.

Освен това, бе установено, че методът от настоящото изобретение води до изграждане на гранулите, което протича безупречно, при което също така се предотвратява образуването на прах, като в допълнение на това получените гранули урея имат много висока устойчивост на раздтробяване и много високо истинско специфично относително тегло. Друга характеристика е това, че получените, съгласно изобретението, гранули урея не се спичат дори и при продължително съхранение.

За предпочитане, добавката се използва в количество, съответстващо на 0.3 - 0.8 тегловни процента формалдехид, изчислено на основата на крайния продукт. Ако е необходимо, могат да бъдат използвани по- високи съотношения, но това не предлага никакви по-специални предимства. Добавката може да бъде подадена в каквато и да е подходяща форма, но за предпочитане като концентрирани водни разтвори, при което концентрацията варира от

30 до 85 тегловни процента.

За предпочитане, след тяхното образуване, гранулите се охлаждат до температура, сравнима с въздушната околна среда, например, до около 40 - 45°C за тропическите климатични условия, или до около температура 30°C за умерения климатически пояс, с например посредством помощта на поток от въздух, съдържанието на влага на който е за предпочитане намалено до такава степен, че по време на охлаждането гранулите на обсорбират влага от хладния въздух.

Гранулите урея, получени съгласно настоящото изобретение, могат да бъдат благоприятно използвани в комбинация със суперфосфат и троен суперфосфат. Освен това, с тях могат да бъдат смесвани и други компоненти, като калиева тор /обикновено KCl/.

Гранулирането на уреята може да бъде извършено чрез впръскване на воден разтвор върху флуидизиран слой от частици урея, като посоченият разтвор има концентрация на урея от 70 - 99.9 тегловни процента. Предпочита се използването на разтвор, който има концентрация на урея от 85 - 96 тегловни процента.

Разтворът от урея се впръсква с газ, като например въздух. За предпочитане, разтворът се впръсква във флуидизиран слой от частици урея, тъй като впръскването върху флуидизирания слой съдържа риска от това впръскваните капки да бъдат натоварени от флуидизационния въздух идващ от флуидизирания слой. Налягането на пулверизиращия въздух е за предпочитане 118 - 392 kPa /1.2 - 4 атмосфери/. Това налягане има много важен ефект върху размера на впръскваните капки. Колкото е по-високо налягането, толкова по-малки са впръскваните капки. Средният размер на капката

е за предпочитане между 25 и 250 μм.

Размерът на частиците урея, подавани към флуидизирания слой, където става гранулирането, обикновено варира между 0.2 и 3 мм, но може да бъде по-голям, когато се правят по-големи гранули урея.

Температурата на флуидизирания слой частици урея е обикновено в границите между 70° и 115°С, за предпочитане между 80° и 110°С. В рамките на тези граници, температурата може да бъде по-ниска, когато концентрацията на урея в разтвора, впръскван върху частиците, е по-висока. Температурата на флуидизирания слой може да бъде контролирана чрез подходящ избор на температурата на флуидизационния въздух и на температурата на концентрацията на разтвора урея, който се впръсква.

Разтворът урея се впръсква върху частици от урея под формата на много фини капки. Под влияние на температурата, която преобладава във флуидизирания слой, водата се изпарява от разтвора и уреята кристализира върху повърхността на частиците урея. В резултат на малкия размер на капката, те по принцип са способни да покрият само част от повърхността на отделната частица урея. По този начин се предотвратява получаването на луковична структура на гранулата, при която частицата се покрива последователно от насложени един върху друг слоеве. Резултат от това е, че гранулите, съгласно настоящото изобретение, не проявяват недостатъците, присъщи на луко-подобната структура. Счита се, че отличните механични свойства на гранулите урея, съгласно настоящото изобретение, са в резултат на отсъствието на тези физически натоварвания. Още едно предимство на миниатюрния размер на капката от пулверизирания разтвор урея е това, че водата може да

бъде напълно изпарена от него за кратко време.

Продуктът, получен чрез метода, съгласно настоящото изобретение, съдържа само малки количества от свободен NH_3, CO_2, влага и биурет, и има такива механични свойства, че е подходящ за пневматично транспортиране и остава течлив /не се спича/ дори след продължително съхраняване. Отделно предимство на метода, съгласно настоящото изобретение, е това, че образуването на биурет по време на гранулирането е предотвратено почти напълно. По този начин, чрез впръскване на разтвор урея, който има съдържание на урея, например, 75 - 85 тегловни процента и съдържание на биурет по-малко от 0.1 процента, могат да се получат гранули урея със съдържание на биурет по-малко от 0.1 процента.

Гранулите урея, получени чрез метода от настоящото изобретение, са изключително подходящи да бъдат покрити с покритие от, например, сяра, за да се получат гранули с дълготрайно въздействие, като при това в резултат на отличната им сферичност и затворената им повърхност, необходимото количество покриващ материал е сведено до минимум.

Методът, съгласно настоящото изобретение, може да бъде осъществен в който и да е вид гранулатор с флуидизиращ слой. Един пример за подходяща апаратура е представун графично в приложения чертеж, който показва гранулатор 1, разделен на множество отделения 2, 3 и 4 за гранулиране и по-нататъшни отделения 5 и 6 за последващо охлаждане и изсушаване на гранулите урея. Гранулатор 1 включва решетка 7, която поддържа флуидизирания слой и пропуска въздуха от флуидизацията, по избор предварително нагрят в един или повече нагреватели, които не са представени на чертежа, и който се подава през тръба 8.

Пространството под решетката може да бъде разделено по същия начин, както и пространството над нея - на отделения, като в този случай въздухът от флуидизацията се подава към всяко от тези отделения. Освен това, гранулатор 1 е снабден на дъното с пневматични пулверизаторни системи 9, 10 и 11, които достигат до едно ниво над решетка 7. Възможно е също така използването на две или повече пулверизаторни системи във всяко отделение. Посредством тези пулверизатори, подаваният разтвор урея през тръба 13, към който е подадена гранулираща добавка, се впръсква с пулверизиращ въздух, подаван през тръба 14 в отделенията за гранулиране 2, 3 и 4. Разтворът на уреята се вкарва в буферен съд 13^c през тръба 13^a. В същото време, гранулиращата добавка се подава в буферния съд през тръба 13^b. Размерите на буферния съд са такива, че да гарантират достатъчно кантактно време. Флуидизираният слой е съставен от частици урея. За по-нататъшното поддържане, охлаждане и евентуално изсушаване на гранулите в отделенията 5 и 6, гранулаторът 1 е снабден с тръба 16 за подаване на въздух.

За отстраняване на въздуха и възможно образуваните частици прах, гранулаторът 1 има отвеждащи тръби 17 и 18, които са свързани към скрубер 19, в който въздухът се измива с разреден разтвор на урея, за да се отстранят финитe частици прах и възможно останалите много малки гранули. С оглед на това, да може да се постигне висока ефективност на измиването, може да се впръска вода във въздуха през пулверизатор 23. Изчистеният от прах въздух може да бъде изведен през извеждаща тръба 24, а образуваният разтвор на разредена урея се извежда през тръба 25.

Освен това, гранулатор 1 съдържа изходящ отвор на дъното 26 за гранулите урея, който отвор е свързан към вибриращ улей 27

по който гранулите се транспортират към сортиращото устройство 28, в което те биват разделени на различни части в зависимост от размери, а именно, на част, в която гранулите са с малък размер, част, в която гранулите са с желания размер и на част, в която гранулите са по-големи от желания размер. Тази част, в която гранулите са с желания размер преминава, по избор, през охладител 29 и се отвежда към мястото за съхранение, където, в зависимост от по-нататъшните цели, може да бъде извършено допълнително разделяне на части. По желание, охладителят може да бъде организиран като възходящ поток от сортиращото устройство. Отделената от сортиращото устройство 28 част на гранулите с наднормени размери се транспортира в раздробител 30, в който тази част се натрошава до необходимия размер, така че да служи като нови частици урея. Отделената от сортиращото устройство 28 част на гранулите с по-малки от необходимото размери се пуска по тръба 32 до тръба 31, заедно с частта, идваща от раздробител 30, за да бъдат върнати отново в гранулатор 1.

Количеството гранули урея, които като готов продукт се пренасят на склад, се замества от новите частици урея, получени от раздробителя.

Размерът на произведените гранули зависи от редица фактори, като броя на частиците урея във флуидизирания слой, размерът на тези частици, количеството на разтвора от урея, който се впръсква за единица време, както и контактното време на частиците в слоя. Така, например, по-големи гранули могат да бъдат получени, ако се намали броя на частиците във флуидизирания слой и се продължи контактното време. С оглед да може да се поддържа равномерно предварително определен размер на гото-

вия продукт, е необходимо съдържанието на флуидизирания слой да бъде поддържано колкото е възможно постоянно, както по отношение на размера на частиците, така и по отношение на техния брой. Това може да бъде постигнато посредством осигуряване подаването на такова тегловно количество частици урея, със съответното добро разпределение на размера на частиците, което да е в съответствие с тегловното количество на готовите гранули, които се отстраняват от слой.

Ако, по една или друга причина, се получат отклонения в размера на желания продукт по време на процеса на гранулиране, тези отклонения могат да бъдат автоматично отстранени съгласно гореописаното изпълнение на метода: ако продуктът е с по-големи размери от желаните, сортиращото устройство 28 ще отдели и една по-голяма част с наднормени размери, количеството, което се подава към тръбачка 30 ще бъде съответно увеличено и един по-голям брой частици ще бъдат подавани през тръба 31 към флуидизирания слой в гранулатор 1, при което средният диаметър на гранулите се намалява. Работата на тръбачка 30 трябва да бъдет правилно контролирана: ако раздробяваният продукт е твърде фин, във флуидизирания слой ще попадне твърде много прах, което ще предизвика или натоварване на флуидизационния газ или агломерация; ако натроеният продукт е твърде едър, то твърде малко частици ще бъдат подадени към флуидизирания слой.

Настоящото изобретение е илюстрирано и от следните примери.

ПРИМЕРИ

В инсталация, съгласно описанието на чертежа, се гранулира урея 1700 тон/ден. Към уреята се подава гранулираща добавка

на основата на урея/формалдехид кондензат, в количество, съответстващо на 0.50 тегловни процента CH_2O, изчислено спрямо крайния продукт. Контактното време на гранулиращата добавка и стопилката урея е различно. Резултатите от различните експерименти са представени в следната таблица.

Таблица

	1	2	3	4	5	6	7	8
Контактно време /сек/	10	10	30	30	600	600	30	30
Сила на тромене /диам.2.5; кг/	2.6	2.5	2.3	2.7	2.6	2.3	2.8	2.5
Отн.тегло /кг/м^3/	1.232	1.232	1.245	1.247	1.246	1.239	1.247	1.24
Абразия /прах; г/кг/	8.0	5.1	3.5	3.0	1.3	2.0	4.3	3.0

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. US patent specification 4,219,589.

2. US patent 3,067,177.

3. US patent 3,112,343.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за получаване на урея на гранули от стопилка или разтвор на урея посредством впръскване на урейната стопилка или разтвор, който също така съдържа като гранулираща добавка формалдехид, метилолурея, урея-формалдехидни прекондензати или хексаметилентетрамин, под формата на много фини капки във флуидизиран слой на частици урея, при който метод гранулиращата добавка се подава преди гранулирането на такъв етап, че смесването на посочената гранулиращата добавка с урейната стопилка или разтвор има контактно време най-малко 20 секунди, но не повече от 20 минути.

2. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че посоченото контактно време е между 25 секунди и 15 минути.

3. Метод, съгласно Претенция 1 или 2, характеризиращ се с това, че количеството гранулираща добавка е между 0.3 и 0.8 тегловни процента, изчислени като формалдехид на основа на теглото на гранулите урея.

4. Метод, съгласно Претенции 1-3, характеризиращ се с това, че необходимото контактно време се осигурява посредством наличието на буферен съд между смесителя и флуидизирания слой.

5. Метод, съгласно Претенции 1-4, характеризиращ се с това, че необходимото контактно време се осигурява посредством подаване на гранулиращата добавка към разтвор на урея преди изпаряването на водата от него, така че да се осигури гранулирането на урейната стопилка или разтвор.

6. Метод, съгласно Претенции 1-5, характеризиращ се с това, че размерът на много финитe капки е между 25 и 250 μm.