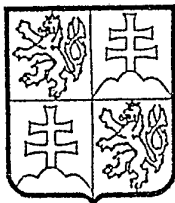


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 698

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 1607-88.H

(22) Přihlášeno : 11 03 88

(30) Prioritní data :

11 03 87 - DE - P 37 07 785.6

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 01 F 5/40

(40) Zveřejněno : 14 05 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : KALI UND SALZ AKTIENGESELLSCHAFT, KASSEL (DE)

(72) Původce vynálezu : LÖBLICH KARL-RICHARD dr., BARSINGHAUSEN,
BRUNS GÜNTER, WENNIGSEN,
ZENTGRAF HELMUT dr., BURGHAUN-STEINBACH,
CZAPLINSKY ERNST, SEHNDE (DE)

(54) Název vynálezu : Způsob granulace kieseritu a směsí
kieseritu se síranem draselným

(57) Anotace :

Část materiálu určeného ke granulaci se
rozemele na jemný prášek a směs určená
ke granulaci se granuluje za přídavku
vodného roztoku fosforečnanu a poté se
získaný granulát suší až na definovanou
zbytkovou vlhkost.

Vynález se týká způsobu granulace kieseritu a směsí kieseritu se síranem draselným.

Na půdách obsahujících nedostatečné množství hořčíku se osvědčilo hnojení kieseritem a dalšími ve vodě rozpustnými hnojivy s vysokým podílem kieseritu, vzhledem k tomu, že hořečnatý iont z hydrátu síranu hořečnatého rozpustného ve vodě je pro kořeny rostlin rychle k dispozici. Moderní technika hnojení vyžaduje granulovanou formu hnojiv, která se mají aplikovat.

Granulace kieseritu a směsí bohatých na kieserit sbalováním otáčením v bubnech se ukázalo velmi obtížným. Příčina této skutečnosti spočívá ve fyzikálně-chemických vlastnostech kieseritu.

Z německého patentového spisu 3 618 058 je známo přidávat ke granulované směsi, bohaté na kieserit a obsahující optimální zrnění složek, pomocné granulační činidlo ze skupiny sacharidů. Tento návrh bylo možno s úspěchem aplikovat nejen při granulaci mícháním v otáčecím bubnu v laboratorním měřítku, ale také ve velkoprovozním měřítku.

Při granulování hnojiv ve velkoprovozním měřítku hraje však cena pomocného granulačního prostředku významnou roli. Kromě toho musí být zajištěno, že pomocný granulační prostředek bude stále k dispozici. Tento požadavek není však vždy splněn u odpadních produktů, které obsahují značná množství sacharidů, vzhledem k tomu, že tyto látky vznikají různě při sezónním zpracování a mají omezenou skladovatelnost.

Existoval tudíž úkol nalézt alternativní pomocné granulační prostředky k příznivému ovlivňování sbalování směsi při otáčení zvlhčené granulační směsi bohaté na kieserit v bubnech, které by navíc zajišťovaly dostatečnou pevnost granulí po delší časový interval.

Alternativou granulace sbalováním v otáčecích bubnech je granulace lisováním, která však právě v případě hnojiv bohatých na obsah kieseritu za nepřítomnosti chloridů alkalických kovů způsobuje značné těžkosti. Tyto potíže spočívají v tuhosti krystalické mřížky krystalických částic kieseritu.

K překonání uvedených potíží bylo v německém patentovém spisu č. 3 148 404 navrženo, přidávat ke kieseritu roztok síranu sodného nebo křemičitanů alkalických kovů, boritanů alkalických kovů a fosforečnanů alkalických kovů ještě před lisováním. Toto opatření vedlo ke zlepšení při vzniku zálpů a ke zlepšení kvality granulovaného kieseritu vyráběného drcením zálpů. Dosažený pokrok však nedostačoval k tomu, aby se tento postup trvale prosadil v technickém měřítku.

Dále byly prováděny pokusy s přenesením zkušeností získaných při granulaci lisováním na granulaci sbalováním v otáčecích bubnech, i když v tomto případě je proces vytváření granulátu zcela odlišný. Při použití síranu sodného ke zvlhčené směsi, která se má granulovat, bylo možno dosáhnout dostatečné tvorby granulátu jen při skutečně vysoké dávce síranu sodného. Vysoké používané množství síranu sodného se však ukázalo jako nevýhodné, vzhledem k tomu, že při kombinaci s vysokou zbytkovou vlhkostí, která se musí zachovat ke stabilizaci vazby v granulátu při sušení, se citelně snižuje obsah cenných látek v granulátu. Vzhledem k tomu bylo od přenášení zkušeností, které byly získány při granulování lisováním, na granulaci sbalováním v otáčecích bubnech, po dlouhou dobu upuštěno.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že tvorba granulí při granulaci zvlhčeného kieseritu sbalováním v otáčecím bubnu se velmi příznivě podpoří, jestliže se místo použití síranu sodného jako pomocného prostředku pro granulování sbalováním v otáčecím bubnu použije mimořádně nízkého přídatku fosforečnanu alkalického kovu řádově od 2 do 6 kg na 1 tunu granulovaného materiálu, přičemž granule, vysušené na zbytkovou vlhkost 1 až 4 %, mají na rozdíl od granulí, které byly vyrobeny bez pomocného prostředku, vysokou stálost při skladování.

Navíc bylo zjištěno, že fosforečnan alkalického kovu jako pomocný granulační prostředek je možno nahradit ve vodě rozpustným dihydrogenfosforečnanem vápenatým. Vzhledem k jeho nízké rychlosti rozpouštění je nutno používat jej v množství, které je značnou měrou závislé na zrnění tohoto pomocného prostředku, a které se pohybuje mezi 10 a 80 kg na 1 tunu granulovaného materiálu.

Fosforečnany alkalických kovů, které byly nalezeny jako vhodné pomocné granulační prostředky, se rozumějí všechny sloučeniny sodíku, draslíku a v širším smyslu také amonia s dihydrogenfosforečnanovými, hydrogenfosforečnanovými a fosforečnanovými ionty. Pomocné prostředky na bázi ve vodě rozpustných fosforečnanů zpomalují přenáhlenou hydrataci jemných podílů kieseritu ve zvlhčené hmotě kieseritu určené ke granulaci a zpomalují reakci mezi složkami směsi sestávající z kieseritu a draselných solí, zvláště síranu draselného. Tyto reakce jsou sice žádoucí ke zpevnění granulátu, nesmějí však probíhat tak rychle, aby již byly ukončeny v podstatném rozsahu před tvorbou granulátu sbalováním v otáčecím bubnu a zhuštěním granulátu při dalším otáčení bubnu.

Nejlepšího účinku nalezeného pomocného granulačního prostředku pro granulaci sbalováním v otáčecím bubnu se dosáhne tehdy, jestliže kieserit nebo směs bohatá na kieserit je přítomna v takovém granulometrickém složení, které umožňuje optimální zhuštěnou strukturu při granulaci sbalováním v otáčecím bubnu. Průměr největších primárních částic ve směsi určené pro granulaci musí být pod spodní hranicí rozsahu granulometrického složení produktu.

Dále má být ve směsi přítomno dostatečné množství jemných podílů. Granulometrické složení primárních částic, které je o sobě nevhodné pro granulaci sbalováním v otáčecím bubnu, se dá většinou korikovat přidáním jemně rozemleté složky směsi v poměru 1 díl prachového podílu na 2,5 až 4 díly hrubšího granulovaného materiálu. Na jemný prášek rozemletá složka, výhodně práškový kieserit, má alespoň z 50 % projít sítí o velikosti otvorů 63 μ m. Na vratný materiál, který vzniká při kontinuální granulaci ve formě defektních zrnitých podílů, a který se váže do směsi určené ke granulaci, není nutno klást tak přísné požadavky jako na čerstvý materiál, který se přivádí do směsi.

Postup podle vynálezu blíže objasňují následující příklady. Tyto příklady však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuji.

Příklad 1

306 dílů hmotnostních kieseritu s $d' = 0,4$ mm a koeficientem rovnoměrnosti $n = 1,8$ se v suchém stavu smísí se 194 díly hmotnostními práškového kieseritu, u něhož 60 % má velikost částic menší než 0,063 mm, s 5 díly hmotnostními monohydrátu dihydrogenfosforečnanu vápenatého, u něhož 60 % má velikost částic menší než 0,063 mm a se 414 díly hmotnostními vratného materiálu, který byl získán oddělením na sítu, popřípadě rozemletím defektních granulí tak, aby velikost částic 50 % byla menší než 0,5 mm, na předběžnou směs, která se pak zvlhčí 81 díly hmotnostními vody. Vlhká směs se přivádí do otáčejícího se granulačního bubnu. Zde se v průběhu sbalovacího procesu vytvářejí zelené (čerstvé, vlhké) granule, které se při dalším otáčení bubnu zhutňují na zelené pevné kuličkovité útvary. Zelené granule se potom suší až k dosažení zbytkové vlhkosti 1,5 %. Vysušené granule se potom prosejí, přičemž se získá 513 dílů hmotnostních granulovaného materiálu s velikostí částic od 1 do 4 mm, jakožto produkt. 372 dílů hmotnostních granulátu prochází sítí (s menší velikostí částic než má produkt) a tento podíl se vrací zpět na začátek procesu. 42 dílů hmotnostních granulátu s větší velikostí částic, než má požadovaný produkt, se rozemele na částice menší než 0,5 mm a vrací se rovněž do procesu.

Výtěžek granulovaného produktu činí 55 % teoreticky možného výtěžku, vztaženo na hmotnost celkové směsi. Pracuje-li se bez pomocného granulačního prostředku, pak výtěžek granulovaného produktu činí 37 %. Podle počáteční pevnosti v průtlaku a odolnosti proti otěru neexistuje mezi oběma postupy žádný rozdíl. Po jednom dnu skladování se pevnost granulí vyrobených za použití fosfátu zvýší více než u granulí vyrobených bez pomocného prostředku. Po čtyřtydenní době skladování mají granule vyrobené bez fosfátu pevnost v průtlaku 9 N/granule, zatímco granule vyrobené za použití dihydrogenfosforečnanu vápenatého jako pomocného granulačního prostředku, mají pevnost v průtlaku 33 N/granule. Granule vyrobené za použití pomocného granulačního prostředku mají při testu na odolnost v otěru 2 až 3% otěr.

Příklad 2

Přidá-li se ke směsi popsané v příkladu 1 7 dílů hmotnostních trojitého superfosfátu s obsahem zhruba 70 % hmotnostních monohydrátu dihydrogenfosforečnanu vápenatého s převládající velikostí zrnění kolem 0,1 mm místo jemně dispergovaného fosfátu, pak lze pozorovat jen relativně slabý efekt, a to jak co do výtěžku granulátu, tj. granulovaného produktu, který činí jen málo nad 40 %, tak i co do odolnosti v otěru, která činí po 4 týdnech 11 %.

Příklad 3

Přidá-li se ke směsi popsané v příkladu 1 naproti tomu 25 dílů hmotnostních trojitého superfosfátu, popsaného v příkladu 2, místo 5 dílů hmotnostních jemně dispergovaného monohydrátu dihydrogenfosforečnanu vápenatého, pak se dosáhne prakticky stejných výsledků jako v příkladu 1. Výtěžek granulovaného produktu se pohybuje mezi 50 až 55 %. Otěr, který byl stanoven při testu po 4 týdnech, činí 2 až 3 %. Pevnost v průtlaku dosahuje téměř 40 N/granule.

Příklad 4

K předsměsi sestávající z 438 dílů hmotnostních vratného materiálu, 369 dílů hmotnostních kieseritu s $d' = 0,4$ mm a 124 dílů hmotnostních práškového kieseritu, se přidá roztok 1 dílu hmotnostního dihydrogenfosforečnanu draselného v 68 dílech hmotnostních vody za účelem zvlhčení. Po sbalování směsi v otáčecím bubnu a po vysušení až na zbytkovou vlhkost 2 % se proséváním oddělí 504 dílů hmotnostních granulovaného produktu o velikosti částic mezi 1 a 4 mm. To odpovídá výtěžku granulovaného produktu 53 % teoretické možnosti. Defektní granule se vrací zpět na začátek procesu. Po čtyřech týdnech skladování granulovaného produktu činí pevnost v průtlaku 31 N/granule a otěr 4 %.

Příklad 5

Ve směsi podle příkladu 4 se dihydrogenfosforečnan draselný nahradí 1,5 dílu hmotnostního monohydrogenfosforečnanu aumonného. Získá se prakticky stejný výsledek jako v předchozím příkladu.

Příklad 6

Směs 434 dílů hmotnostních vratného materiálu, 288 dílů hmotnostních síranu draselného s obsahem 51,3 % oxidu draselného a 180 dílů hmotnostních práškového kieseritu s obsahem 27,4 % oxidu hořečnatého se zvlhčí směsí 36% roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného a 92 dílů hmotnostních vody a získaná směs se granuluje sbalováním v otáčecích bubnech. Zelené granule se potom vysuší až na obsah 4 % zbytkové vlhkosti. Při prosévání vysušených granulí se získá 490 dílů hmotnostních granulovaného produktu a 434 dílů hmotnostních defektního granulátu. Výtěžek granulovaného produktu činí 53 % teorie. Produkt obsahuje 30 % oxidu draselného a 10 % oxidu hořečnatého.

Pevnost v průtlaku činí ihned po vysušení již 24 N/granule. Během 5 dnů vystoupí tato hodnota na 57 N/granule. Otěr zjištěný při testu na odolnost vůči otěru činí 3 %. Při delším skladování již nedochází k žádným dalším změnám.

Granuluje-li se stejná směs bez přídavku fosforečnanu jako pomocného granulačního prostředku, pak je možno zjistit, že je nutno přidávat ke granulaci větší množství vody, takže místo vlhkosti zelených granulí 11 % je třeba podle teploty zvýšit obsah vody tak, aby ve směsi určené ke granulaci bylo obsaženo tolik vody, že obsah vlhkosti v zelených granulích činí 13 až 15 %. Vzhledem k tomu, že síran draselný a kieserit bez přídavku fosforečnanu reagují mnohem rychleji za vzniku podvojně soli a granule jsou před posledním tvářením již vytvrzeny, má produkt, který byl vyroben bez přídavku fosforečnanu, méně dobrý vzhled ve srovnání s produktem, který byl vyroben za přídavku fosforečnanu.

V důsledku drsnějšího povrchu granulí vyrobených bez přídavku pomocného granulačního prostředku je otěr při testu na odolnost vůči otěru o 5 až 6 % vyšší než u hladkých granulí.

Je zřejmé, že ve vodě rozpustný fosforečnan prodlužuje jak hydrataci kieseritu, tak i tvorbu podvojně soli z hydratovaného kieseritu a síranu draselného, takže směs určená ke granulaci, která je přítomna ve správném zrnění a obsahuje správnou vlhkost, zůstává po dobu granulace sbalováním v otáčecích bubnech dostatečně dlouhou dobu v plastickém stavu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob granulace kieseritu a směsí obsahujících kieserit a síran draselný sbalováním vodou zvlhčené granulační směsi otáčením v bubnech, vyznačující se tím, že se k vratnému materiálu vyrobenému rozemletím a prosátím defektních granulí na velikost částic u 50 až 60 % pod 0,5 mm a u 90 % pod 1 mm přidá čerstvá směs s obsahem alespoň 20 % práškového kieseritu s velikostí částic u 50 až 60 % pod 0,063 mm a ve vodě rozpustný fosforečnan v množství od 0,1 do 8 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost čerstvé směsi, načež se směs upraví na vlhkost 9 až 13 % hmotnostních, poté se směs granuluje sbalováním otáčením v bubnu a konečně se granulovaný produkt vysuší na obsah zbytkové vlhkosti od 1 do 4 % a prosátím se rozdělí na granulovaný produkt a defektní granulát.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ke směsi určené ke granulaci přidá 1 až 8 % hmotnostních dihydrogenfosforečnanu vápenatého, vztaženo na čerstvě přidávaný podíl.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se dihydrogenfosforečnan vápenatý před zvlhčením předběžně smísí se suchými složkami granulační směsi.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako ve vodě rozpustného fosforečnanu používá libovolného fosforečnanu alkalického kovu nebo fosforečnanu amonného s dihydrogenfosforečnanovými, monohydrogenfosforečnanovými nebo fosforečnanovými ionty.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se ke směsi přidává 0,2 až 0,6 % hmotnostního fosforečnanu alkalického kovu, vztaženo na čerstvě přidávaný podíl.
6. Způsob podle bodů 1, 4 a 5, vyznačující se tím, že se fosforečnan alkalického kovu přidává ke směsi ve formě roztoku spolu s vodou přidávanou ke granulaci.