



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259509
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 C 9/00

(22) Přihlášeno 24 09 82
(21) (PV 6855-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 09 81
(305603) a od 25 09 81 (305394)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 05 89

(72)
Autor vynálezu

ALLAN G. GRAHAM, SEATTLE, WASHINGTON, EREEPONS DONALD E.,
KENNEWICK, WASHINGTON, CREWS GEORGE M., BATON ROUGE,
LOUISIANA (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

MELAMINE CHEMICALC, INC., DONALDSONVILLE, LOUISIANA
(Sp. st. a.)

(54) Hnojivo v granulární formě a způsob jeho výroby

1

Řešení se týká hnojiva v granulární formě, vhodné pro zemědělské plodiny na bázi melaminu, jehož granule obsahují 50 až 80 hmotnostních dílů melaminu a 20 až 33 hmotnostních dílů pojiva, přičemž mají rozměr 3 až 4 mm a pevnost v tlaku 454 g/granule. Řešení spočívá také ve způsobu výroby tohoto hnojiva, při němž se směs melaminu a pojiva postříkuje vodou nebo se melamin uvede do styku s vodným roztokem pojiva, zvlhčená směs se zpracuje na aglomerát, který se suší při teplotě až 93 °C a pak žihá při teplotě 135 až 149 °C.

2

Vynález se týká hnojiva v granulární formě a způsobu výroby těchto hnojiv. Vynález se zvláště týká granulovaného hnojiva, v němž granule mají pevnost, rozměr a hmotnost, vhodné pro mechanické zapravování do půdy. Tato nová hnojiva jsou novou směsí jemných částic a sestávají v podstatě ze zdroje dusíku, například melaminu a pojiva, například močoviny, vhodného k vazbě zdroje dusíku ve formě částic do granulované formy.

Amoniak, dusičnan amonný a močovina patří mezi běžně užívané zdroje dusíku, všechna tato dusíkatá hnojiva jsou však snadno rozpustná ve vodě. Z tohoto důvodu dochází k jejich vyluhování a jejich použití má za následek rychlé uvolňování dusíku. Je tedy zapotřebí opakované aplikace pro udržení růstu nebo jediné aplikace, při níž je však nutno počítat s vyššími ztrátami vyluhování, z tohoto důvodu byla prováděna řada pokusů za účelem získat hnojiva s pomalejším uvolňováním dusíku. Obvykle dochází k tomu, že dostupnost dusíku je možno řídit pouze na úkor určitých ztrát dusíku s hnojivem.

Melamin a produkty jeho hydrolýzy jako kammelin, ammelid a kyselina kyanurová jsou potenciálními zdroji dusíku pro včlenění do hnojiv nebo pro využití jako dusíkových zdrojů. Melamin má obsah dusíku 66,6 %. Mohl by být užít jako hnojivo a hnojivo by mělo při jeho použití vysoký obsah dusíku na aplikovanou hmotnostní jednotku. V současné době je však toto hnojivo dražší než močovina. Mimoto obchodně dodávaný melamin je možno získat pouze ve formě jemného krystalického prášku. Vyrábí se ve formě velmi jemných krystalů, protože v současné době se požadují velmi malé částice melaminu, například při výrobě melaminformaldehydových pryskyřic a při výrobě nátěrů, zpomalujících šíření ohně.

Při typické analýze běžně dodávaného melaminu je možno získat následující informace o velikosti jeho částic při použití standardních sít.

Rozměry síta (mesh)	Procento zadrženého materiálu
40	0 až 0,1
40 až 50	0 až 0,1
50 až 60	0 až 0,3
60 až 80	0,5 až 5,0
80 až 100	1,0 až 5,0
100 až 200	13 až 30
200 až 325	13 až 30
do 325	40 až 60

Průmyslově vyráběné malé krystaly melaminu jsou požadovány při výrobě pryskyřic z toho důvodu, že se malé krystaly snáze rozpouštějí a jakékoliv větší částice v případě své přítomnosti vyžadují delší dobu zpracování. Z tohoto důvodu jsou větší čás-

ticé nežádoucí. V případě nátěrů, zpomalujících šíření ohně se krystaly melaminu dispergují v nátěru a při použití jemných částic se získají homogennější nátěry než při použití velkých částic.

Melamin, běžně dodávaný ve formě jemných částic se tedy příliš nehodí pro použití v zemědělství. Mimoto jemné částice jsou vždy nevýhodné jako hnojivo. V případě, že tyto jemné částice jsou nanášeny na povrch půdy, jsou odneseny i velmi mírným větrem. V případě, že jsou nanášeny ze vzduchu, například letadlem nebo helikopterou, dochází snadno k tomu, že jsou nanášeny stranou od míst, kam měly být nanášeny. V případě nanášení mechanickými prostředky dochází často k zanesení těchto prostředků. Tyto obtíže způsobují, že běžně dodávaný melamin se pro zemědělské účely téměř nepoužívá.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že v případě, že se melamin kombinuje s močovinou jako pojivem, dovoluje tato kombinace tvorbu melaminových granul s požadovanou pevností tlaku a s takovou velikostí částic, že může docházet k pomalému uvolňování dusíku z tohoto kombinovaného hnojiva.

Vynález se týká hnojiva v granulární formě. Granule tohoto hnojiva mají mít pevnost, rozměr a hmotnost, umožňující jejich mechanickou aplikaci do půdy. Vhodná velikost granul hnojiva podle vynálezu je 3 až 4 mm.

Předmětem vynálezu je:

močovina,
syntetické nebo přírodní polymery,
síran amonný,
síran draselný,
dusičnan amonný,
fosforečnan amonný,
dusičnan draselný,
chlorid draselný,
chlorid amonný,
dihydrogenfosforečnan draselný
a směsi těchto sloučenin.

Pojivem je s výhodou:

močovina,
syntetické nebo přírodní polymery,
síran amonný,
síran draselný,
dusičnan amonný,
fosforečnan amonný,
dusičnan draselný,
chlorid draselný,
chlorid amonný,
dihydrogenfosforečnan draselný
a směsi těchto sloučenin.

Melamin je s výhodou v částicové formě o velikosti částic do 10 mesh s rozpustností ve vodě při teplotě 20 °C do 5 g na 100 g vody.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby hnojiva vyznačující se tím, že se směs melaminu a pojiva postříkuje vodou nebo se melamin uvede do styku s vodným roztokem pojiva, zvlhčená směs se zpracuje na aglomerát, který se suší při teplotě až 93 °C a pak žihá při teplotě 135 až 149 °C.

Podle výhodného provedení obsahují granule 50 až 80 hmot. dílů melaminu a 20 až 40 hmot. dílů močoviny. Podle dalšího výhodného provedení obsahují granule 50 až 80 hmot. dílů melaminu a 20 až 33 % močoviny. Při nejvýhodnějším provedení obsahují granule 67 hmot. dílů melaminu a 33 hmot. dílů močoviny.

Vynález se tedy týká granulovaného hnojiva, připraveného například žiháním tak, aby bylo dosaženo požadované pevnosti granul s následným použitím těchto granul jako dusíkatého hnojiva. Při tomto postupu se mísí zdroj dusíku ve formě částic ze skupiny svrchu uvedených materiálů s účinným množstvím pojiva vhodného k vazbě dusíkového zdroje za vzniku granul s velikostí a hmotností, vhodnou pro mechanickou aplikaci. Směs se pak uvede ve styk s vodným roztokem pojiva nebo se tímto roztokem postříkuje. Zvlhčená směs se granuluje, suší a žihá. Při výhodném provedení způsobu je teplota při sušení nižší než 93 °C a žihání se provádí v teplotním rozmezí 135 až 149 stupňů Celsia.

Takto získané hnojivo je možno využít pro výrobu plodin jako zdroj dusíku, tak, že se účinné množství hnojiva zapraví do půdy. Při výhodném provedení se do půdy zapraví granulární produkt, který obsahuje až 80 hmot. % zdroje dusíku ve formě částic, a alespoň 20 hmot. dílů pojiva. Při nejvýhodnějším provedení se do půdy zapraví granulární produkt, který obsahuje až 80 hmot. dílů melaminu a alespoň 20 hmot. dílů močoviny.

Vynález je tedy možno využít k hnojení plodin tak, že se do půdy zapraví granulovaný produkt, který má pevnost, rozměr a hmotnost vhodný pro mechanické zapracování a vyrábí se tak, že se smísí účinné množství pojiva ze svrchu uvedené skupiny a zdroje dusíku ve formě částic ze svrchu uvedené skupiny. Po snížení obou těchto složek se směs uvádí ve styk s vodným roztokem pojiva nebo se tímto roztokem postříkuje, načež se zvlhčená směs zpracuje na aglomerát, který se suší a po usušení se žihá. Při výhodném provedení se smísí melamin jako zdroj dusíku s močovinou jako pojivem. Při dalším výhodném provedení se hnojivo užije k hnojení kukuřice, brambor nebo rýže.

Při tomto postupu se volí celkové množství hnojiva při aplikaci tak, aby bylo dosaženo delšího období, v jehož průběhu se dusík uvolňuje, s výhodou by mělo jít o celé růstové období. Základní výhoda tohoto postupu používání nového granulovaného hnojiva je skutečnost, že celkové množství

aplikovaného hnojiva je obvykle nižší, než polovina množství, jehož je zapotřebí k dosažení srovnatelných výsledků při použití síranu amonného jako jediného zdroje dusíku v roztoku v průběhu zavlažování.

Podle dalšího provedení je možno při použití hnojiva podle vynálezu zajistit výživu plodin tak, že se včlení do půdy do kořenné oblasti dusíkaté hnojivo ve formě částic, které má špatnou rozpustnost ve vodě při pH 7 o teplotě 20 °C. Tímto zdrojem dusíku s pomalým uvolňováním může být melamin, ammelin, ammeliid, kyselina kyanurová, organické nebo anorganické soli těchto látek nebo jejich směsi. Po vpravení do půdy se horní vrstva půdy převrátí tak, aby hnojivo bylo aplikováno do požadované hloubky.

Je také možno postupovat tak, že se nanesou zdroj dusíku s pomalým uvolňováním, tak, jak byl svrchu uveden ve formě suspenze nebo rozptýlené pevné fáze v určitém množství kapalného nosiče, který dovoluje vpravení dusíkatého hnojiva do půdy.

Pod pojmem „špatně rozpustný ve vodě“ se rozumí látka, která se rozpouští ve vodě při teplotě 20 °C a při pH 7 do množství 5 gramů na 100 g nebo v množství menším, to znamená, že jde o roztok s koncentrací 5 % nebo nižší. Pojem „špatná rozpustnost“ při pH 7 a teplotě 20 °C má tentýž význam.

Pod pojmem „snadno rozpustný ve vodě“ se rozumí, že se látka rozpustí při teplotě 20 °C a pH 7 v množství 20 nebo více gramů na 100 g, to znamená, že jde o roztok o koncentraci 20 % nebo vyšší.

V následující tabulce I je uvedena rozpustnost pro některé látky, užitá při výrobě hnojiv podle vynálezu při teplotě 20 °C a pH 7 ve 100 g vody.

Tabulka I

Rozpustnost

Materiál	g/100 g
melamin	0,50
ammelin	0,008
ammeliid	méně než 0,008
kyselina kyanurová	0,27
dusičnan melaminu	0,85
dusičnan amonný	192,0
síran amonný	75,4
hydrogenfosforečnan amonný	131,0
hydrogensíran draselný	(při 15 °C) 51,4
síran draselný	11,1
močovina	119,3
	(při 25 °C)

Hnojiva podle vynálezu se nachází v granulované formě při rozměru granul 1 až 10 mm, s výhodou 3 až 5 mm. Jsou vyrobená tak, aby bylo možno je dobře sušit, aby měla požadovanou specifickou hmotnost a aby

při jejich použití nedocházelo ke vzniku prachu. Granule jsou tedy uzpůsobena pro mechanické zapravování do půdy při použití moderních kultivačních prostředků.

Granulovaná hnojiva se při výhodném provedení vynálezu vyrábějí ve formě aglomerátů nebo kuliček. Aglomeráty je možno vyrobit běžným způsobem při použití špatně nebo málo rozpustného dusíkatého hnojiva s následným žháním za vzniku hnojiva s dostatečnou pevností v tlaku. Špatně nebo málo rozpustný zdroj dusíku v aglomerátu se volí ze skupiny melamin, ammelin, ammelid, kyselina kyanurová, směsi těchto látek, jejich anorganické soli, organické soli a směsi těchto solí.

Soli se s výhodou volí ze skupiny hydrochloridy, hydrojodidy, metafosforečnany, dusičnany, orthofosforečnany a jejich dihydráty, polyfosforečnany, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogensíran a siřičitany, z organických solí acetáty, kyanuráty, chloracetáty, mravenčany, benzoáty, fumaráty, laktáty, baleáty a ftaláty a směsi těchto látek. Tyto materiály mají špatnou nebo malou rozpustnost ve vodě při pH 7 při teplotě 20 °C a v půdě se pomalu mění na formu, v níž je dusík dostupný rostlinám.

Svrchu uvedené zdroje dusíku jsou na trhu běžně dostupné ve formě jemných částic. V případě melaminu jsou například dostupné krystalické částice o rozměru menším než 10 mesh a obvykle menším než 40 mesh. Tyto velmi jemné práškované zdroje dusíku jsou shlukovány při použití pojiva. Pojivo obvykle tvoří alespoň 1 hmotnostní % práškových částic, s výhodou alespoň 2 hmotnostní %, zejména však alespoň 5 hmotnostních % práškových částic. Pojivem může být celá řada materiálů, s výhodou jde o materiály, které jsou při zapravení do půdy neškodné a jsou inertní, biologicky degradovatelné, mají výživnou hodnotu pro rostliny nebo zlepšují strukturu půdy.

Použití pojivo má být dostatečně pevné po usušení nebo vytvrzení tak, aby aglomerát ve formě granul měl dostatečnou pevnost v tlaku a to alespoň 454 g při testech s náhodně volenými vzorky aglomerátu a při průměrném rozměru granul 3 až 4 mm. Pevnost v tlaku je s výhodou 680 g, zvláště 908 g nebo vyšší. Pevnost v tlaku 454 g je srovnatelná s pevností běžně dodávané granulované močoviny pro většinu použití včetně aplikace do půdy pomocí secích strojů, rozmetadel, smykaváním a aplikací pomocí letadel a helikoptér.

Z výhodných pojiv je nutno uvést ligninsulfonát a jeho soli, škrob, močovinu, močovinoformaldehydové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice a latexy syntetických polymerních materiálů. Tato pojiva jsou nejvýhodnější a mají také výživnou hodnotu pro rostliny v případě močoviny,

močovinoformaldehydových pryskyřic a melaminformaldehydových pryskyřic.

Při výhodném provedení se melamin ve formě prášku smísí s 5 až 25 hmotnostními % práškované močoviny a vzniklá směs se pak postříkuje vodou nebo roztokem močoviny v aglomeračním zařízení, například rotačním bubnu nebo rotační pánvi. V případě použití roztoku pojiva dochází k povlékání částic. V případě postříku vodou močovina přechází až do roztoku nebo se zvlhčí a v obou těchto případech povléká dostatečným způsobem částice melaminu, takže dojde k aglomeraci. Aglomerát se suší a chladí za vzniku tvrdých částic o velikosti přibližně 1 mm až 10 mm, s výhodou 3 až 5 mm. Tyto částice mají dobrou pevnost v tlaku a při jejich použití nedochází ke vzniku prachu.

Při tomto způsobu zpracování je možno postupovat při použití běžných prostředků. Pojivo je možno nanášet ve formě roztoku. V případě některých materiálů, například ligninsulfonátu, močovinoformaldehydové pryskyřice nebo melaminformaldehydové pryskyřice je nejvýhodnější nanášení v roztoku. Pojivem může být také jiný materiál, například fenolová pryskyřice, nanášená ve formě roztoku, avšak tento materiál má sice výborné vlastnosti jako pojivo, nemá však žádnou živnou hodnotu a je proto méně žádoucí. Totéž platí pro syntetické polymerní latexy.

Částice hnojiva podle vynálezu mohou také mít formu kuliček. Při jejich výrobě se práškový melamin přidává do roztaveného pojiva, s výhodou močoviny, čímž vzniká suspenze melaminového prášku v roztavené močovíně. Kapky této roztavené suspenze tuhnou při kapání z věže běžným způsobem. K tomuto účelu je nejvýhodnější močovina pro svůj obsah dusíku a snadnou rozpustnost ve vodě a také proto, že melamin je v roztavené močovíně do určitého množství rozpustný, je však možno užít i jiné materiály, například síru nebo směs různých materiálů. Při výrobě kuliček je výhodné, aby kuličky obsahovaly alespoň 33 hmotnostních % močoviny. V případě, že obsah močoviny je nižší, je obtížné připravit kapalnou suspenzi. Obsah močoviny v kuličkách může být až 90 %, obsah melaminu se může pohybovat v rozmezí 10 až 67 hmotnostních % hmotnosti kuliček. S výhodou je obsah močoviny 35 až 60 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost kuliček, zvláště 40 až 50 hmotnostních %.

Granulární produkty jsou nejvýhodnější jako aglomeráty a kuličky, uspokojivých výsledků je však možno dosáhnout i jinými způsoby, jako vytlačováním, lisováním, granulací nebo výrobou briket. Je například možno postupovat tak, že se práškový melamin nebo jeho sůl a podobně smísí s močovinoformaldehydovou pryskyřicí v práškované formě. Vzniklá směs se lisuje při vyšší teplotě k vytvrzení pryskyřice a

výsledný produkt je pak možno granulovat na částice požadovaného rozměru, nebo je možno lisovanou vytvrzenou hmotu převést na vločky. V případě potřeby je možno produkt protlačit sítím a částice nevhodného rozměru převést zpět a dále zpracovat na částice požadovaného rozměru.

Snadno rozpustná pojiva jako močovina a její soli, stejně jako dusičnan amonný dovolují rychlý rozpad pojiva v granulech hnojiva v půdě, takže dochází k uvolňování jemných částic melaminu nebo jiného zdroje dusíku. Tato skutečnost může být žádoucí v případě, že hnojivo obsahuje nejen melamin, nýbrž také snadno rozpustný dusíkatý materiál. V případě, že má být dosaženo pomalého uvolňování, užívá se obvykle některého pojiva, které se v půdě pomaleji rozkládá, například močovinoformaldehydové pryskyřice nebo melaminformaldehydové pryskyřice.

Močovina je výhodným pojivem pro aglomeráty nebo pro kuličky, protože nejen dovoluje výrobu granul požadovaného rozměru, pevnosti a hmotnosti pro pohodlnou aplikaci, avšak mimoto je snadno rozpustná a je také rychle uvolňovanou živinou v půdě. V případě, že se užije spolu se zdrojem dusíku, který je špatně nebo málo rozpustný a pomalu se mění v půdě na dostupnou formu, rozpouští se močovina rychle a uvolňuje jemné částice špatně rozpustného zdroje do půdy, kde dochází k jejich pomalému rozpuštění nebo biologické degradaci.

V případě, že se aglomerát vyrábí z práškového melaminu a snadno rozpustného pojiva, například močoviny, užije se s výhodou 60 až 85 hmotnostních % melaminu a 40 až 15 hmotnostních % močoviny nebo zvláště 67 až 80 hmotnostních % melaminu a 33 až 20 hmotnostních % močoviny. Nejvýhodnější je použití 67 hmotnostních dílů melaminu a 33 hmotnostních dílů močoviny.

V případě, že se vyrábí aglomerát při použití nerozpustného nebo málo rozpustného pojiva jako škrobu, derivátu škrobu, modifikovaného škrobu, ligninsulfonátu, močovinoformaldehydové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice nebo jiného materiálu, který nemá vlastní výživnou hodnotu, například fenolové pryskyřice nebo syntetického polymeru ve formě latexu, získá se při použití částic melaminu nebo jiného špatně rozpustného zdroje dusíku hnojivo s velmi pomalým uvolňováním dusíku.

Při výrobě aglomerátu, dovolujícího jedinou aplikaci v průběhu růstového období, je výhodné užít jako pojivo látky, které jsou rovněž hnojivy a rychle uvolňují dusík, například amonnou sůl, močovinu a podobně. Příkladem solí mohou být síran amonný, síran draselný, fosforečnan amonný, hydrogenufosforečnan amonný, fosforečnany draslíku, dusičnan amonný, dusičnan draselný, chlorid draselný a chlorid amonný. V pří-

padě, že se tato sůl užívá jako pojivo při tvorbě aglomerátu, užije se 15 až 40 hmotnostních % této soli, vztaženo na aglomerát, s výhodou 20 až 13 hmotnostních % soli.

Do granulovaného hnojiva podle vynálezu je možno přidávat ještě další materiály. Může jít zejména o mikroprvky jako zinek, hořčík, železo a bór.

Jednou z výhod použití granulovaného hnojiva podle vynálezu je skutečnost, že aplikované množství může být daleko nižší než množství běžných dusíkatých hnojiv na hektar. Protože je zapotřebí menšího množství aktivního materiálu, může být někdy žádoucí k usnadnění aplikace včlenit do hnojiva ještě inertní plnivo. K tomuto účelu je možno užít jakékoliv běžného pojiva jako je například sádra, hlínky, mleté škeble, mletý dolomit a mletý vápenec.

Další výhodou použití hnojiva podle vynálezu je pomalé uvolňování účinné látky, což znamená možnost jediné aplikace v průběhu růstového období. Po počátečním podání v případě použití melaminu je dokonce možno počítat s uvolňováním dusíku do půdy v průběhu 2 růstových období. V případě, že se ve druhém růstovém období přece jen použije dusíkaté hnojivo, je možno k získání stejných nebo lepších výsledků užít daleko menší množství dusíkatého hnojiva než za běžných podmínek.

Při použití hnojiv podle vynálezu bylo očekávaně zjištěno, že uvedeným způsobem je možno plně pokrýt veškeré požadavky rostlin na dusík a zajistit tak efektivnější produkci zemědělských plodin na jednotku hmotnosti aplikovaného dusíku a na jednotku osázené plochy. Hnojivo je možno užít na ovoce, květiny, zeleninu, vlákniny, plodiny z nichž se provádí sběr semen nebo hlíz a podobně. Ve všech těchto případech je možno získat přibližně stejné výťažky při daleko nižším množství aplikovaného dusíku.

V širším smyslu je tedy možno zvýšit účinek standardních snadno rozpustných dusíkatých hnojiv, která se rychle uvolňují do půdy, že se tato hnojiva kombinují se zdroji dusíku, které dusík uvolňují pomalu a špatně. V případě, že se užije 10 až 50 % dusíku v rozpustné formě, je výhodná kombinace s 50 až 90 % špatně rozpustného materiálu.

Hnojiva podle vynálezu je možno užít k hnojení v podstatě všech plodin, zejména však v případech, kde se sklízí plody a nikoliv celá rostlina. Jde zejména o zrniny, píce, zeleniny, vlákniny, rostliny u nichž se sklízí kořeny nebo hlízy, citrusové plody, olejiny včetně ořechů, ovoce, semena, melouny, ovocné stromy, vinná réva, ovocné keře a květiny. Příkladem zrnin může být pšenice, žito a rýže. Pícinami může být kukuřice, oves, ječmen a proso. Z luštěnin může jít o sóju, fazole, hrách a arašidy. Z

vláknin běží o bavlnu, konopí a jutu. Z kořenovitých rostlin jde o sladké brambory a cukrovou řepu. Z citrusových plodů jde o pomeranče, mandarinky, grapefruity, citróny a limety. Z hlíz jde o brambory, z olejnin o len, světlici barvířskou, slunečnici a skopec. Z běžných zelenin jde o různé druhy fazolí, červenou řepu, mrkev, cukrovou kukuřici, okurky, cibuli, zelený hrášek a rajčata. Dále jde o melouny, tykve a turky. Z ovocných stromů jde o jablka, broskve, třešně a švestky. Dále může jít o vinnou révu a různé druhy bobulí, zejména maliny a borůvky. Mimoto může jít o mandle, lískové oříšky a vlašské ořechy. Všechny tyto plodiny jsou uvedeny pouze jako příklady.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady, v nichž všechna procenta a díly jsou hmotnostní a všechny teplotní údaje jsou ve stupních Celsia.

Příklady na tvorbu granul, použitelných pro hnojení způsobem podle vynálezu.

Ve všech následujících příkladech bylo užito melaminu, běžně dodávaného Melamin Chemicals, Inc., Donaldsouville, Louisiana. Jde o jemný bílý krystalický prášek s velikostí částic, tak jak byla svrchu uvedena pro běžně dodávaný melamin. Čistota 99,9 %, maximální obsah vody 0,1 %, maximální obsah popela 0,01 % a specifická hmotnost 1,57 g/ml.

Jak bude dále zdůrazněno v některých příkladech je výhodná pevnost v tlaku 454 gramů nebo vyšší. S výhodou je pevnost v tlaku 1 362 g nebo vyšší k usnadnění aplikace. Také specifická hmotnost granul má být poměrně vysoká řádu 40 liber/stopa³ nebo větší. Výhodná kombinace specifické hmotnosti, pevnosti v tlaku a rozměrů částic umožňuje snadnost aplikace. Běžně se dosahuje pevnosti v tlaku 1 000 g a vyšší v

případě, že se žíhání provádí zahříváním na 135 až 149 °C při použití granul s obsahem melaminu a močoviny.

Příklad 1

Melaminový aglomerát při použití močoviny jako pojiva.

Vytvoří se tři vsázky granul, každá z nich obsahuje různé množství močoviny a melaminu, přičemž močovina slouží jako pojivo. Všechny vsázky se zpracovávají na aglomerát v pánvi o průměru 23 cm. Močovina se nejprve mele a pak se smísí s práškovaným melaminem za vzniku homogenní směsi. Práškováná směs se vloží do aglomeračního zařízení a postříkuje se téměř nasyceným roztokem močoviny ve vodě. Tento roztok přivádí do výsledného sušeného aglomerátu přibližně 7 % močoviny. Zbytek močoviny je obsažen jako práškovaná močovina v počáteční směsi.

Příklad 2

Žíhaná granula s obsahem melaminu

Připraví se granula s obsahem 67 dílů krystalického melaminu a 33 dílů močoviny. Granula se vyrábí v peletovacím zařízení typu pánve o průměru 46 cm. Močovina se nejprve mele a pak se smísí s melaminem na homogenní směs, která se přivádí do peletovacího zařízení a postříkuje vodou. Vzniklá granula se suší 20 minut při teplotě 94 °C a pak se dále zahřívá v laboratorní sušící peci 3 minuty na teplotu 149 °C. Po zchlazení se měří pevnost v tlaku a rychlost rozpadu ve vodě. Tyto hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce I:

Tabulka I

	Pevnost v tlaku (g)	Doba rozpadu ve vodě
Příklad 1		
sušená granula	600	okamžitě
Příklad 2		
žíhaná granula	2 400	20 až 30 s

Z tohoto příkladu je zřejmý vztah mezi časem a teplotou při žíhání.

Příklad 3

Žíhaná melaminová granula

Melaminová granula, připravená způsobem podle příkladu 2 se zahřívají v oddělených vsázkách na 104, 149 a 172 °C po různou dobu. Užije se standardních laboratorních sušicích pecí. Po zchlazení se měří pevnost v tlaku. Výsledky jsou uvedeny v

následující tabulce II: Nejvyšší pevnost v tlaku se dosáhne při zahřívání 6 minut na teplotu 172 °C. Maximální pevnosti v tlaku při teplotě 149 °C se dosáhne po 11 minutách zahřívání. Kratší doba sušení a zahřívání by byla možná v případě, kdyby bylo v těchto příkladech užito sušicích pecí, jimiž by byl proháněn vzduch místo laboratorních sušicích pecí.

Tabulka II

Teplota pece [°C]	Zahřívání (minuty)	Pevnost v tlaku (g)
104	20	560
	4	350
	5	881
	6	978
	7	1 333
	8	1 290
	9	1 530
	10	1 480
	11	1 780
	12	1 300
149	13	1 640
	14	1 445
	15	1 530
	20	1 454
	4	763
	5	1 125
	6	1 340
	7	1 200
	8	825
172		

Příklad 4

Aglomerát melaminu s práškovanou močovinou, postřík vodou

Aglomerovaná granula byla vyrobena v aglomeračním zařízení z příkladu 1 s tím rozdílem, že veškerá močovina byla přidána ve formě prášku a materiál byl postříkovan pouze vodou. Výsledná směs obsahuje 80 % melaminu a 20 % močoviny a po protlačení sítím se získají granula o velikosti 3 až 4 mm s pevností v tlaku 953 g při použití těchto testů jako v příkladu 1.

Příklad 5

Použití dalších pojiv k aglomeraci melaminu

Granulární aglomeráty byly připraveny při použití aglomeračního zařízení tvaru pánve o průměru 35 cm při použití melaminu a různých pojiv. V každém z těchto příkladů se pojivo v kapalně formě nanášelo na melamin postříkem. Po usušení byla stanovena pevnost v tlaku stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce III.

Tabulka III

Pevnost v tlaku

Aglomerace melaminu při použití různých pojiv

Pojivo	Pevnost v tlaku v g velikost granul 3 až 4 mm
ligninsulfonát vápenatý ¹	908
(UCAR 368) latex ¹	681
melaminformaldehydová pryskyřice ¹	1 544
močovinoformaldehydová pryskyřice ¹	454
hydrogenfosforečnan amonný (DAP) ²	91
dusičnan amonný ²	150

¹⁾ Aplikace byla provedena při použití 30 až 50 % pevného podílu, sušený aglomerát obsahoval 5 % pojiva.

²⁾ Byly použity v podstatě nasycené rozto-

ky. Sušený aglomerát obsahoval přibližně 93 % melaminu a 7 % soli.

Příklad 6

Aglomerace melaminu spolu s jinými hnojivy

Melamin, fosforečnan amonný a chlorid draselný se smísí v hmotnostním poměru 70:15:15. Směs se zpracovává v aglomeračním přístroji typu pánve o průměru 35 centimetrů a postříkuje roztokem ligninsulfonátu s obsahem 30 % pevného podílu. Sušená granula, protlačená sítím mají pevnost v tlaku 1 000 g při velikosti 3 až 4 mm a obsah pojiva 3 %.

Příklad 7

Melamin v matrici pevné močoviny jako pojiva

Melamin a močovina v prášku se smísí v poměru 63:37. Směs se zahřívá až do vzniku roztaveného materiálu. Tento materiál se pak vlije na chladicí desku, čímž vznikne současně tenký film a film o větší tloušťce. Po schlazení se sejme tenký film a zpracuje se na vločky.

Film o tloušťce přibližně 4 mm se rozdrtí na granule. Při velikosti 3 až 4 mm byla pevnost v tlaku velmi vysoká, až 2 500 g.

Příklad 8

Lisovaná směs melaminu a močoviny

Směs melaminu a močoviny se vytvoří stejně jako v příkladu 7. Tato směs se pak přivádí do zahřátého lisu, v němž se zahřívá 5 minut na teplotu 138 °C při tlaku 3,5 MPa. Výsledná horká směs, tvořící vrstvu o tloušťce 4 mm se pak vyjme z lisu a nechá zchladnout. Zchladlá vrstva se granuluje na velikost 3 až 4 mm. Takto získaná granula mají pevnost v tlaku 2 500 g.

Příklad 9

Kuličky melaminu a močoviny v poměru 60:40

Kuličky melaminové směsi se získají tak, že se zahřeje 40 hmotnostních dílů močoviny se 60 hmotnostními díly melaminu. Směs se zahřívá v hliníkové nádobě při použití elektrického zahřívání. Roztavená směs vznikne při teplotě 135 °C. Pak se dno nádoby několikrát prorazí a roztavená směs z nádoby odkapává. Na dno věže se uloží film z plastické hmoty, na nějž dopadají kapky roztavené směsi ze čtvrtého patra věže.

Největší kapky se před dopadnutím nezchladí a rozstříknou se, menší kapky zchladnou a ztuhnou a pak se shromažďují

a stanoví se jejich pevnost v tlaku. Přesná měření nebyla prováděna, lze však uvést, že pevnost v tlaku je obdobná jako v případě granul, získaných způsobem podle příkladu 7.

Příklad 10

Melamin, aglomerovaný s latexovým pojivem

5 % (Union Carbide UCAR 368) latexu, 15 % vody a 80 % melaminu se smísí na tekoucí suspenzi. Suspenze se ve vrstvě usuší. Získá se velmi pevná suchá vrstva, kterou je možno zpracovat na granule. Sušený materiál obsahuje 3 % pevného latexu a 97 % melaminu. Při velikosti granul 3 až 4 mm je pevnost v tlaku tohoto materiálu 2 180 g.

Příklad 11

Lisovaná směs melaminu a močovinoformaldehydové pryskyřice

25 g močoviny, 70 g melaminu a 15 ml roztoku formaldehydu o koncentraci 27 % se smísí a směs se lisuje při teplotě 149 °C a tlaku 3,5 MPa na silnější vrstvu, která se granuluje. Při velikosti granul 3 až 4 mm je pevnost v tlaku 680 g.

Příklad 12

Aglomerát melaminu a močoviny pro polní pokusy

Pro polní pokusy bylo vyrobeno přibližně 8 000 g materiálu, sestávajícího z melaminu a močoviny při použití aglomeračního zařízení s průměrem přibližně 1,4 m. Byly získány různé směsi s poměrem melaminu a močoviny 80:20, 75:25 a 67:33. Přibližně 7 % směsi tvořila močovina, přidaná ve formě roztoku ve vodě jako pojivo, zbývající množství močoviny bylo přidáváno v práškované formě do směsi s práškováním melaminem před zpracováním na aglomerát.

V předchozích příkladech byla granulovaná hnojiva připravována z běžně dodávaných jemných krystalů melaminu. Obdobná granulovaná hnojiva je možno získat stejným způsobem z produktů hydrolýzy melaminu, to jest ammelinu, ammelidu a kyseliny kyanurové i ze solí těchto látek. Ze solí je nejvýhodnějším materiálem reakční produkt kyseliny dusičné a melaminu.

Příklad 13

Pokusy na kukuřici při použití směsi melaminu a močoviny

Vyhodnocení různých způsobů zapravení aglomerátů do půdy

Zkušební pole o rozměrech celkem 16 ha, a to písek, lehká hlína a naplavenina byla zpracována pomocí různých množství aglomerátu melaminu, čímž bylo možno získat různá množství dusíku na plošnou jednotku. Byl užit aglomerát melaminu a močoviny, připravený způsobem podle příkladu 1 s obsahem 67 dílů melaminu na 33 dílů močoviny jako pojiva, 75 dílů melaminu na 25 dílů močoviny a 80 dílů melaminu na 20

dílů močoviny. Tyto materiály byly naneseny do půdy různým způsobem, a to:

1. postřikem (postřikovač Barber),
2. postřikem (postřikovač Barber) s následným zarytím do půdy,
3. nanášením letadlem a
4. smykováním v průběhu kultivace.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce IV.

Tabulka IV

Pokusy na kukuřici, vliv způsobu zapravení do půdy

Množství dusíku kg/ha	Poměr melaminu a močoviny	Způsob zapravení	Počet kladů/100 rostlin	Průměrný počet klasů v rostlině
154 až 165	75/25	(1)	155	1,55
154 až 165	75/25	(2)	147	1,47
154 až 165	75/25	(3)	155	1,55
165	80/20	(4)	153	1,53
0	(kontrola)	—	132	1,32
440	UN-32	**	129	1,29
440*	*		145	1,45

- * Aplikace se provádí standardním způsobem několikrát v průběhu růstového období
 ** Celkem 440 kg dusíku bylo aplikováno ve formě UN-32 několikrát v průběhu růstového období, tak, aby byl napodoben standardní způsob aplikace

Všechny pokusy byly srovnány v průběhu jediného týdne nebo pokud možno současně.

Kukuřice, pěstovaná na poli, zpracovaném způsobem 2., to znamená postřikem s následným zaoráním byla zelená a její vzhled byl robustní. Při použití způsobu 1. a 3. bylo možno pozorovat na kukuřici zelené i žluté listy, byla však zelenější než kukuřice,

ce, u níž bylo užito způsobu 4. a která byla žlutá.

Výnos bylo možno v tomto období pouze pokusně odhadnout tak, že byl určován počet klasů, přičemž plné klasy byly hodnoceny jako 1, malé klasy jako 1/2 a základy klasů jako 0. Tyto výsledky jsou shrnuty v tabulce V.

Tabulka V

Pokusy na kukuřici, vliv způsobu zapravení

Množství dusíku (kg/ha)	Poměr melamin/močovina	Způsob zapravení	Počet klasů/100**	Počet rostlin na 13 m ²	Průměrný počet klasů na rostlinu
154 až 165	75/25	(1)	109,5	109	1,0
154 až 165	75/25	(2)	118,0	126	0,94***
154 až 165	75/25	(3)	120,5	115	1,05
165	80/20	(4)	60,0	134	0,45
0	(kontrola)	—	40,5	95	0,43
440	UN-32	(1)	124,5	128	0,97
440*	*		145,5	159	0,92

Vysvětlivky k tabulce V:

- * Zpracování běžným způsobem při hnojení několikrát v průběhu růstového období
 ** Vyvinuté klasy jsou hodnoceny 1, malé klasy 1/2 a základy klasů 0
 *** Rozměry klasů byly rovněž zajímavé: při 70 kg dusíku ve formě směsi melaminu a močoviny (kuličky při poměru obou látek 75 : 25), klasy měly rozměr 5,5 až 6 centimetrů v průměru. Při použití běžného způsobu hnojení měly klasy průměr 4,5 až 5 cm.

Při dalším vyhodnocování došlo ke sklizni kukuřice, byly stanoveny výtěžky a spočítány klasy, jejichž hmotnost byla rovněž stanovena ze dvou pokusných oblastí. První oblast byla hnojena aglomerátem melaminu a močoviny v poměru 75 : 25, aplikace byla prováděna postřikem s následným mělkým zavláčením. Druhá oblast byla hnojena běžným způsobem při použití 440 kg dusíku na ha. Tento způsob vyžaduje použití 385 až 440 kg dusíku ročně na ha, bylo užito horní

hranice. Dusík byl aplikován ve třech oddělených stupních, poprvé bylo užito 220 kilogramů/ha jako bezvodý čpavek, při druhé aplikaci bylo užito 440 kg/ha přípravku 16—20—0, což je směs, obsahující převážně dihydrogenfosforečnan amonný. Při třetí aplikaci byl užit ve formě postřiku prostředek UN-32, který obsahuje močovinu a dusičnan amonný. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI

Vyhodnocení pokusů na kukuřici

Způsob hnojení	Vzorek číslo	Způsob vyhodnocení	Počet rostlin	Hmotnost v kg	Počet klasů	Hmotnost v kg	Poměr hmotnosti klasů k hmotnosti rostliny
melamin/močovina 75 : 25	1	1)	10	20	20	9,0	0,475
aglomerát, 165 kg dusíku/ha	2	1)	10	17	20	7,5	0,45
postřik a mělké zavlažení	3	všechny rostliny z řádku 17 m	58	55	59	22,0	0,39
aglomerát 75 : 25, 258 kg dusíku/ha, postřik a mělké zavlažení	4	všechny rostliny z řádku 17 m	69	55	73	24,0	0,41
aglomerát 75 : 25, 165 kg dusíku/ha, aplikace závlahou	5	všechny rostliny z řádku 17 m	64	65	67	23,0	0,35
běžný způsob hnojení 385 až 440 kg dusíku/ha	1 2 3	1) 1) všechny rostliny z řádku 17 m	10 10 79	20 20 68	20 20 77	6,5 7,5 23,0	0,34 0,40 0,33

1) Při tomto způsobu hodnocení se z konce řádků odebírají i větší rostliny s dvěma klasy, které vyrostly vzhledem k tomu, že na kraji řádku byl řidší porost.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hnojivo v granulární formě, vhodné pro zemědělské plodiny na bázi melaminu, vyznačující se tím, že granule obsahují 50 až 80 hmotnostních dílů melaminu a 20 až 33 hmotnostních dílů pojiva, přičemž mají rozměr 3 až 4 mm a pevnost v tlaku 454 g na granule.

2. Hnojivo podle bodu 1, vyznačující se tím, že pojivem je močovina, syntetické nebo přírodní polymery, síran amonný, síran draselný, dusičnan amonný, fosforečnan amonný, dusičnan draselný, chlorid draselný, chlorid amonný, dihydrogenfosforečnan draselný a směsi těchto sloučenin.

3. Hnojivo podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že melamin je v částicové formě o velikosti částic do 10 mesh s rozpustností ve vodě při teplotě 20 °C do 5 g na 100 g vody.

4. Způsob výroby hnojiva podle bodu 1, vyznačující se tím, že se směs melaminu a pojiva postříkuje vodou nebo se melamin uvede do styku s vodným roztokem pojiva, zvlhčená směs se zpracuje na aglomerát, který se suší při teplotě až 93 °C a pak žíhá při teplotě 135 až 149 °C.