

(19)



(10)

LT 4571 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4571**

(51) Int. Cl.⁶: **C05C 13/00**
C05G 5/00

(21) Paraiškos numeris: **98-154**

(22) Paraiškos padavimo data: **1998 11 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 05 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1999 10 25**

(72) Išradėjas:

Alfredas Martynas Sviklas, LT
Rasa Šlinkšienė, LT

(73) Patent savininkas:

Alfredas Martynas Sviklas, Veterinarijos g. 7, Jonava, LT
Rasa Šlinkšienė, Gričiupio g. 7-209, 3031 Kaunas, LT
Kauno technologijos universitetas, K.Donelaičio g. 73, 3000 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Nijolė Viktorija Mickevičienė, 11, Panerių g. 79a, 3026 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Skystosios azoto trąšos ir jų gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso skystųjų azoto trąšų gamybai.

Skystosiose azoto trąšose maisto medžiagų kiekis (masės procentais) yra: azoto 16-26, kalcio oksido 3-6, magnio oksido 2-4, mikroelementų 0,01-1,00 ir vandens iki 100. Žaliava yra dolomitas, kurį skaido 20-58 % koncentracijos azoto rūgštimi, 20-100 °C temperatūroje, 10-90 minučių ir neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu iki pH 1,5-7,5 bei standartizuoja karbamidu arba kitu azoto komponentu, kuris yra 1,1-99 % koncentracijos vandens tirpalas arba lydalas, ir jo prideda nuo 0,1- iki 560 dolomito masės procentų.

Dolomito skaidymo mišinį sumaišo su azoto komponentu, kuriuo gali būti amonio nitratas, karbamidas, skystosios azoto trąšos (karbamido amonio nitrato tirpalas) bei amonijakatai, prieš arba po sumaišymo, neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu ir atskiria nuosėdas.

Skystosiose azoto trąšose mikroelementų koncentraciją didina medžiagomis, susidedančiomis iš vario, cinko, kobalto, mangano sulfatų, chloridų, karbonatų, nitratų, oksidų, chelatinių junginių ir molibdatų, boro rūgšties, boratų, boro mineralų, selenatų ar jodidų.

Išradimas priklauso skystųjų azoto trąšų gamybai ir gali būti naudojamas skystosioms azoto trąšoms su kalciumu ir magniu gaminti iš dolomito.

Žinomos skystosios azoto trąšos, kurias nesudėtinga gaminti, o jų transportavimo, laikymo ir įterpimo į dirvą procesai yra visiškai mechanizuoti [Кочетков В. Н. Производство жидких комплексных удобрений. Москва. 1978]. Tačiau, esant didesnei azoto koncentracijai, vyksta druskų išsūdyimas ir jos kristalინasi. Mažesnės koncentracijos azoto trąšose būna daugiau vandens, kurio pervežimas kainuoja papildomas išlaidas. Todėl pranašesnės tos skystosios azoto trąšos, kuriose yra didesnė azoto, o taip pat kalcio ir magnio koncentracija bei žemesnė kristalizacijos temperatūra.

Yra žinomas skystųjų azoto trąšų, kuriose yra kalcio ir magnio, gamybos būdas iš dolomito [R. Šlinkšienė, J. Kumpikevičiūtė, A. M. Sviklas. // Cheminė technologija. 1997. Nr. 1(5). P. 5–9], kai dolomitas skaidomas azoto rūgštimi, neutralizuojamas amoniako vandeniu iki pH 5,5 ir standarizuojamas amonio nitratu. Taip pagamintose skystosiose trąšose azoto yra 16% (masės), kalcio oksido – 6%, o magnio oksido – 4%. Tokios koncentracijos skystųjų azoto trąšų su kalciumu ir magniu naudojimas duoda, palyginus, nedidelį ekonominį efektą.

Artimiausias žinomas techninis sprendimas – ČSSR išradimas A. I. 214951 (prioritetas paskelbtas nuo 1972 11 28) "Skystosios trąšos, kuriose yra magnio". Jos gaunamos 20°C temperatūroje sumaišant 20,7% magnio ir kalcio nitratus, 36,8% karbamido, 36,8% amonio nitrato bei 5,7% vandens. Tokios trąšos nesikristalيزuoja iki 4°C temperatūros. Trąšose yra 32,9% N, 1,95% MgO ir 2,4% CaO.

Išradimo trūkumas – gamybai naudojamos grynos medžiagos – nitratai bei karbamidas, o tai gerokai padidina produkto savikainą. Be to, 4°C kristalizacijos temperatūra labai riboja skystųjų azoto trąšų gamybos ir naudojimo sezoniskumą. Kalcio bei magnio oksidų koncentracija yra nedidelė.

Patentuojamos skystosios azoto trąšos, kuriose yra amonio, kalcio ir magnio nitratus bei karbamido arba kito azoto komponento, o maisto medžiagų kiekis (masės procentais) yra:

azoto	16 – 26
kalcio oksido	3 – 6
magnio oksido	2 – 4
mikroelementų	0,01 – 1,00
vandens	iki 100.

Skystąsias azoto trąšas gamina skaidant, neutralizuojant ir standartinizuojant skaidymo mišinį. Kalcio ir magnio žaliava yra dolomitas.

Dolomitą skaido azoto rūgštimi 20–100°C temperatūroje, 10–90 minučių, neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu iki pH 1,5–7,5 ir standartizuoja azoto komponentu, geriausiai karbamidu. Azoto rūgšties koncentracija yra 20–58%.

Mikroelementų koncentraciją didina naudojant medžiagas, susidedančias iš vario, cinko, kobalto, mangano sulfatų, chloridų, karbonatų, nitratų, oksidų, chelatinių junginių ir molibdatų, boro rūgšties, boratų, boro mineralų, selenatų ar jodidų.

Naudoja karbamidą arba kitą azoto komponentą, kuris yra 0,1–99% koncentracijos vandens tirpalas arba lydalas, ir prideda nuo 0,1 iki 560 dolomito masės procentų.

Dolomito skaidymo mišinio nuosėdas atskiria ir tirpalą sumaišo su azoto komponentu.

Azoto komponentu naudoja amonio nitratą, karbamidą, skystąsias azoto trąšas (karbamido amonio nitratų tirpalą), amonijakatus.

Skaidymo tirpalą neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu prieš arba po sumaišymo su azoto komponentu.

Skystųjų azoto trąšų, kuriose yra amonio, kalcio ir magnio nitratų bei karbamido, gamybos technologija yra tokia (žiūr. technologinę schemą):

Azoto rūgštį iš indo 1, o dolomitą iš bunkerio 2 tiekia į reaktorių 3, kuriame vyksta dolomito skaidymo reakcija. Šį mišinį neutralizatoriuje 4 neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu iš indo 10. Skystąsias trąšas tiekia į standartizatorių 5, kuriame iš bunkerio 6 prideda karbamido arba kito azoto komponento. Iš tarpinio indo 7 siurbliais 8 skystąsias trąšas tiekia į skystųjų trąšų talpyklą 9. Esant reikalui, prideda mikroelementų ir papildomai maišo standartizatoriuje 5. Iš talpyklos 9 skystąsias trąšas pumpuoja į auto ar geležinkelio cisternas. Nuosėdas, kurios nusėda neutralizatoriuje 4 ir standartizatoriuje 5 pašalina į šlamo duobę 11.

Patentuojamų skystųjų azoto trąšų gamybai gali būti naudojamos tokios žaliavos:

1. Dolomitas, OST 1484–82, C–OST 25607–83;
2. Azoto rūgštis, OST 113–03–270–76;
3. Amoniako vanduo, OST 9–77;
4. Karbamidas, OST 2081–75;
5. Chimiškai valytas vanduo.

Skystųjų azoto trąšų techninės charakteristikos gali būti nustatytos šiais būdais:

1. Azoto masė, % – fotokolorimetriniu, formaldehidiniu;
2. Kalcio masė, % – kompleksonometriniu;
3. Magnio masė, % – kompleksonometriniu;
4. Tankis – areometru;
5. Kinematinė klampa – viskozimetru;
6. Lūžio rodiklis – refraktometru;
7. pH – pH metru;
8. Kristalizacijos temperatūra – vizualiniu politermiu metodu.

Išradimo esmė iliustruojama pavyzdžiais.

- 1 Pavyzdys: 100g Petrašiūnų dolomito skaido 57% koncentracijos azoto rūgštimi, santykiu 1:1. Skaidymą vykdo 80°C temperatūroje 70min. Į skaidymo tirpalą prideda 100% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto karbamido kiekio (491g), 14g amoniako vandens ir 214g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.
- 2 Pavyzdys: Skaido analogiškai, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Į skaidymo tirpalą prideda 80% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto karbamido kiekio (392g), 14g amoniako vandens ir 314g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.
- 3 Pavyzdys: 200g Petrašiūnų dolomito skaido 57% koncentracijos azoto rūgštimi, santykiu 1:1. Skaidymą vykdo 80°C temperatūroje 70min. Į skaidymo tirpalą prideda 100% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto amonio nitrato kiekio (207g), 22g amoniako vandens ir 94g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.
- 4 Pavyzdys: 100g Petrašiūnų dolomito skaido 57% koncentracijos azoto rūgštimi, santykiu 1:1,2. Skaidymą vykdo 50°C temperatūroje 50min. Į skaidymo tirpalą prideda 100% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto karbamido kiekio (456g), 40g amoniako vandens ir 144g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.

5 Pavyzdys: Skaido analogiškai, kaip aprašyta 4 pavyzdyje. Į skaidymo tirpalą prideda 80% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto karbamido kiekio (365g), 40g amoniakio vandens ir 262g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.

6 Pavyzdys: 200g Petrašiūnų dolomito skaido 57% koncentracijos azoto rūgštimi, santykiu 1:1,2. Skaidymą vykdo 50°C temperatūroje 50min. Į skaidymo tirpalą prideda 100% pagal medžiagų balansą apskaičiuoto amonio nitrato kiekio (207g), 68g amoniakio vandens ir 40g vandens. Gautas N–CaO–MgO trąšas filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.

7 Pavyzdys: Trąšas gamina, kaip aprašyta 4 pavyzdyje. Papildomai prideda mikroelementų druskų: 1,0g vario nitrato, 0,8g cinko nitrato, 1,0g mangano nitrato, 1,2 boro rūgšties. Gautas N–CaO–MgO trąšas su mikroelementais filtruoja. Trąšų sudėtis pateikta lentelėje.

Skystųjų azoto trąšų fizikinėms cheminėms savybėms įvertinti buvo ištirti visi pagamintų trąšų pavyzdžiai. Analizių rezultatai pateikti lentelėje.

Lentelė

Skystųjų azoto trąšų sudėtis bei fizikinės cheminės savybės

Eil. Nr.	Maisto medžiagos, %				pH	T _{kr} , °C	Tankis, g/cm ³	Dinaminė klampa, P	Lūžio rodiklis
	N	CaO	MgO	Suma					
1.	26	3	2	31	2,5	+7,5	1,278	5,987	1,446
2.	21	3	2	26	1,7	–20,5	1,257	4,004	1,427
3.	16,13	6	4	26,13	4,0	+2,6	1,504	8,546	1,445
4.	26	3	2	31	5,4	–3,3	1,281	5,479	1,440
5.	22	3	2	27	3,0	–20,9	1,253	3,941	1,423
6.	16,10	6	4	26,10	4,5	–0,2	1,516	9,649	1,443
7.	26	3	2	31	4,9	–4,6	1,288	5,527	1,441

Lentelėje pateikti duomenys rodo, kad nuo azoto komponento (šiuo atveju karbamido) kiekio priklauso visos fizikinės cheminės savybės. Didėjant $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, didėja pH, tankis, lūžio rodiklis ir ypač dinaminė klampa. Kristalizacijos temperatūra taip pat priklauso nuo karbamido kiekio. Esant 80% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, (nuo apskaičiuoto kiekio) yra žema kristalizacijos temperatūra, tačiau nepakankamai didelė maisto medžiagų koncentracija (2 ir 5 pavyzdžiai). Padidinus karbamido koncentraciją iki 100% padidėja maisto medžiagų koncentracija ir išlieka gana žema kristalizacijos temperatūra (1 ir 4 pavyzdžiai).

Azoto komponentu naudojant amonio nitrata (3 ir 6 pavyzdžiai) fizikinės cheminės savybės skiriasi nežymiai, gaunama gana žema kristalizacijos temperatūra, tačiau žymiai mažesnė maisto medžiagų koncentracija.

Geriausieji rezultatai gauti 4 ir 7 pavyzdžiuose, kuriuose yra aukšta maisto medžiagų koncentracija (iki 31%), mikroelementai (7 pavyzdys), pakankamai žema kristalizacijos temperatūra ($-3,3$ ir $-4,6^\circ\text{C}$) bei geros fizikinės cheminės savybės.

Patentuojamų skystųjų trąšų yra žema kristalizacijos temperatūra, didelė azoto, kalcio ir magnio koncentracija. Šioms trąšoms gaminti naudojama lietuviška žaliava – dolomitas. Be to, iš dolomito į skystąsias trąšas pereina kai kurie mikroelementai (Zn, Mn, Cu). Skystosios azoto trąšos, turinčios kalcio ir magnio, praplečia skystųjų trąšų asortimentą bei panaudojimo žemės ūkyje sritis.

Išradimo apibrėžtis

1. Skystosios azoto trąšos, kuriose yra amonio, kalcio ir magnio nitratų bei karbamido arba kito azoto komponento, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad maisto medžiagų kiekis (masės procentais) yra:

azoto	16 – 26
kalcio oksido	3 – 6
magnio oksido	2 – 4
mikroelementų	0,01 – 1,00
vandens	iki 100.

2. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 1 punktą, kai trąšas gamina skaidant, neutralizuojant ir standartizuojant skaidymo mišinį, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad kalcio ir magnio nitratus gauna iš dolomito.
3. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad dolomitą skaido azoto rūgštimi 20–100°C temperatūroje, neutralizuoja amoniaku arba amoniako vandeniu iki pH 1,5–7,5 ir standartizuoja azoto komponentu bei atskiria nuosėdas.
4. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad azoto komponentu naudoja amonio nitrata, karbamidą, skystąsias azoto trąšas (karbamido amonio nitratų tirpalą), amonijakatus.
5. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 2, 3 ir 4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad skaidymo tirpalą neutralizuoja prieš arba po sumaišymo su azoto komponentu.
6. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 2, 4 ir 5 punktus, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad mikroelementų koncentracijos didinimui naudoja medžiagas, susidedančias iš vario, cinko, kobalto, mangano sulfatų, chloridų, karbonatų, nitratų, oksidų, chelatinių junginių ir molibdatų, boro rūgšties, boratų, boro mineralų, selenatų ar jodidų.
7. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad dolomitą skaido 10–90 minučių.

8. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n – t i s tuo, kad azoto rūgšties koncentracija yra 20–58%.
9. Skystųjų azoto trąšų gamybos būdas pagal 3, 4 ir 5 punktus, b e s i s – k i r i a n t i s tuo, kad karbamido arba kito azoto komponento, kuris yra 0,1–99% koncentracijos vandens tirpalas arba lydalas, prideda nuo 0,1 iki 560 dolomito masės procentų.

