

(19)



(10) **LT 5059 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5059**

(51) Int. Cl. ⁷: **C05D 3/02**

(21) Paraiškos numeris: **2002 068**

C05G 3/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2002 06 21**

B01J 2/16

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2003 05 26**

B01J 2/28

(45) Patent paskelbimo data: **2003 09 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP99/09161**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1999 11 23**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2002 06 21**

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Marit Rod ODEGAARD, NO

Jan CHYS, BE

Luc VANMARCKE, BE

Robert STEVENS, NL

Rudy NEVEJANS, BE

(73) Patent savininkas:

NORSK HYDRO ASA, N-0240 Oslo, NO

(74) Patentinis patikėtinis:

Marius JAKULIS JASON, A.A.A. Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2, LT-2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Trąšų priedas apimantis magnio ir kalcio sulfatus ir karbonatus

(57) Referatas:

Cheminė kompozicija, naudojama trąšų kompozicijos priedu, apimanti 35-60 masės % magnio sulfato, 5-35 masės % kalcio sulfato, 10-35 masės % mišinio, turinčio magnio karbonato ir kalcio karbonato, iki 5 masės % vandens, tiek laisvo, tiek surišto kristalizacinio vandens pavidale, ir likutį magnio oksido.

Išradimas susijęs su chemine kompozicija, naudojama granuliavimo priedu trąšų kompozicijoms.

Pastaraisiais metais žemės ūkyje padidėjo vandenyje tirpaus magnio ir sieros poreikis. Magnis žolėje yra būtina sąlyga galvijų ligoms užkirsti kelią, dėl magnio trūkumo, kas yra mėšlo naudojimo pasekmė. Siera yra pagrindinė maistinė medžiaga, kurios dėl aplinkosaugos reikalavimų nusierinti degalų dujas pradeda trūkti, nes mažiau jos nusėda dirvoje.

Šį magnio ir sieros poreikį galima patenkinti trąšomis, į kurias pridėta mineralo kizerito. Trąšos su kizeritu yra aprašytos, pavyzdžiui, US 4 792 350. Gamtinis kizeritas susideda vidutiniškai iš 97 masės % $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ir apie 3 masės % priemaišų. Nors mineralo kizerito panaudojimas trąšoms duoda priimtina produktą, vis tiek lieka eilė problemų. Pirmiausia, tai yra priemaišos, kurios gamybos metu gali sukelti daug problemų. Dauguma šių priemaišų turi savo sudėtyje chloridų, kurie daugelyje procesų daro neigiamą poveikį tiek saugumui, tiek aplinkosaugai. Be to, ne visada įmanoma subalansuoti Mg ir S, palaikant kompozicijoje tirpaus magnio kiekį.

Be to, egzistuoja poreikis turėti Mg greitai tirpstančių kompozicijų pavidale, tokį kaip MgSO_4 , ir lėto atpalaidavimo kompozicijose, tokį kaip MgO arba MgCO_3 .

Todėl šio išradimo tikslas yra pateikti cheminę kompoziciją, naudojamą priedu trąšų kompozicijoms, kuri apeitų aukščiau išvardintus sunkumus.

Tikslas pasiekiamas taip, kad kompozicija apima 35-60 masės % magnio sulfato, 5-35 masės % kalcio sulfato, 10-35 masės % mišinio, susidedančio iš magnio karbonato ir kalcio karbonato, iki 5 masės % vandens, arba laisvo, ar surišto, ar kristalizacinio, o likutis yra magnio oksidas.

Naudojant šią kompoziciją, siera tampa prieinama, kaip ir magnis, ir magnis yra skirtinguose pavidaluose, tiek MgSO_4 pavidale, kuris lengvai tirpsta, tiek MgO, kuris mažiau tirpus ir kuris gali virsti į MgNO_3 reakcijoje su azotą turinčiomis trąšomis, tiek MgCO_3 , kuris santykinai lėtai tirpsta.

Galutinis MgSO_4 kiekis gali varijuoti 35-60 masės % ribose, priklausomai nuo galutinio šio produkto vartojimo tikslo. Didelių MgSO_4 kiekių reikia, jei norima pagerinti galutinio produkto dangos charakteristikas, ir jei reikia suteikti specialias

savybes, tokias kaip kietumas arba nesukepantys paviršiai. Tokiais atvejais MgSO_4 kiekis turi būti mažiausiai 40 masės %, geriau, 50-60 masės % ir, geriausia, 50-55 masės %.

Kitais atvejais, jei reikia pagerinti maitinančias savybes, geriau būtų naudoti mažesnius MgSO_4 kiekius. Tokiu atveju MgSO_4 kiekis turėtų būti mažesnis nei 55 masės %, geriau 35-45 masės %, ir, geriausia, 40-45 masės %.

CaSO_4 kiekis yra 5-35 masės %, bet šis kiekis taip pat gali skirtis priklausomai nuo reikalaujamų galutinio produkto charakteristikų. Jei reikalaujama gerų maitinančių savybių, CaSO_4 kiekis turėtų būti palaikomas mažas, daugių daugiausia 20 masės. Kitais atvejais, jei yra svarbios galutinio produkto dangos charakteristikos ir mechaninės savybės, rekomenduojama CaSO_4 kiekį palaikyti didesnį, geriau bent 15 masės %.

Karbonatų kiekiai, MgCO_3 ir CaCO_3 , nėra labai svarbūs, kadangi šie produktai tarnauja kaip inertiniai užpildai. Šie junginiai gali būti naudojami santykio tarp Mg ir S, pridėtų į galutinį produktą, santykio subalansavimui.

Cheminėje kompozicijoje pagal šį išradimą esančio MgO kiekį taip pat galima reguliuoti. Jei svarbu galutinio produkto maistinė vertė, geriau palaikyti MgO kiekį mažesnę nei 5 masės %. Tai ypač svarbu, kadangi MgO yra linkęs reaguoti su amonio trąšomis. Kitais atvejais, kai svarbios yra galutinio produkto dangos charakteristikos, geriau palaikyti MgO kiekį 2-8 masės %.

Išradimas taip pat susijęs su tokios cheminės kompozicijos gavimo būdu.

Įprastinis šios cheminės kompozicijos gavimo būdas yra taip vadinamas drėgnas būdas, pagrįstas sieros rūgšties ir magnio karbonato reakcija suspensijoje. Susidaręs magnio sulfato tirpalas toliau turi būti džiovinamas bet koku įprastiniu džiovinimo būdu, pavyzdžiui, naudojant džiovinimo purškiant metodiką. Tačiau šis būdas nėra labai praktiškas dėl korozijos magnio sulfato gamybos metu, kuri vyksta pagrinde dėl temperatūros ir sieros rūgšties-vandens mišinio įtakos. Be to, taip vadinamos karčiosios druskos ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) susidarymas padaro gautą produktą netinkamą visam tolesniam apdorojimui, ypač suspensiniam granuliavimui.

Todėl šio išradimo tikslas yra pateikti cheminės kompozicijos gavimo būdą, kuris apeitų aukščiau paminėtas problemas.

Būdas charakterizuojamas tuo, kad magnio oksidai, magnio karbonatas ir/arba kalcio karbonatas sumaišomi su sieros rūgštimi pseudoverdančio sluoksnio reaktoriuje, kuris maišomas oru, o susidariusi cheminė kompozicija pašalinama iš pseudoverdančio sluoksnio reaktoriaus. Tokiu būdu įmanoma pakankamai pilnai įvykdyti reakciją tarp kietų medžiagų ir sieros rūgšties ir gauti norimą kompoziciją.

Pagrindinė reakcija pseudoverdančio sluoksnio reaktoriuje vyksta tarp MgO ir H_2SO_4 , susidarant $MgSO_4$ ir vandeniui. Tarp kalcio ir magnio karbonatų ir sieros rūgšties reakcija vyksta tik dalinai. Reakcija tarp MgO ir H_2SO_4 yra egzoterminė, tačiau išsiskiriančios šilumos nepakanka palaikyti temperatūrą, reikalingą reakcijos vykimui. Dėl tos priežasties oras maišantis reakcijos mišinį, turi būti pakaitintas, dėl ko reakcijos greitis padidėja ir reakcija tampa savaimine. Gerai, jei oras pakaitinamas iki 110-200 °C temperatūros, geriau iki 120-180 °C, geriausia, jei temperatūra palaikoma žemiau 150 °C. Tokiu būdu oro temperatūra iš esmės lygi reakcijos mišinio temperatūrai, taigi reakcija nenutrūksta. Iš esmės ši temperatūra yra pusiausvyra tarp reakcijos generuojamos šilumos ir šilumos mainų su aplinka.

Siekiant optimizuoti reakciją tarp H_2SO_4 (skystis) ir magnio junginių (MgO arba $MgCO_3$) (kietos medžiagos), reikalaujama, kad dalelės būtų tam tikro dydžio. Iš vienos pusės, to reikia stabiliam srautui gauti, tačiau iš kitos pusės – pakankamam reakcijos paviršiui, kad virsmas truktų priimtina laiko tarpą. Dėl šių priežasčių magnio oksido ir/arba magnio karbonato dalelės apibrėžiamos kaip 90 % mažesnės nei 100 μm ir 40 % mažesnės nei 30 μm .

Reakcijos tarp MgO ir H_2SO_4 laikas geriau yra ilgesnis nei 8 minutės, tokiu būdu užtikrinant, kad, kartu su paskesniais virsmis, MgO reakcija įvyks pakankamu laipsniu. Dar geriau, kai reakcijos laikas yra ilgesnis nei 10 minučių.

Toliau būdas aprašomas su nuoroda į pridedamą Fig. 1, kuris yra įrangos, naudotinos gavimo būde pagal šį išradimą, schema.

Įranga apima pseudoverdančio sluoksnio reaktorių 1. Du tiekimo bunkeriai 2 ir 3 yra skirti MgO ir dolomitui, atitinkamai, o transportavimo sistema 4, tokia kaip sliekas, tiekia abu šiuos komponentus į reaktorių. Kompresoriaus 5 pagalba oras tiekiamas per pakaitinimo įtaisą 6 į reaktoriaus 1 apačią. Oras naudojamas kaip atomizatorius difuzoriaus tipo konfigūracijoje, t.y., oro srautas į reaktoriaus apačią yra ko-aksialus

sieros rūgšties srautui ir pilnai jį apsupa. Tokiu būdu į reaktorių įvedami labai smulkūs sieros rūgšties lašeliai.

Sieros rūgšties talpa gali būti sujungta su reaktoriaus 1 apačia, taip kad sieros rūgštis gali būti tiekiama kartu su pakaitintu oru. Viršutinėje reaktoriaus dalyje yra įrengta išvedimo anga 10, kuri baigiasi cikloninio įtaiso 11 viršuje. Kurio išėjimo anga sujungta su transportavimo sistema 4. Kita išėjimo anga 12 naudojama produkto pašalinimui iš reaktoriaus. Cikloninio įtaiso viršus sujungtas su skruberiu (neparodytas), kuriuo oras gali būti pašalintas iš reaktoriaus 1 ir cikloninio įtaiso 11.

Purškiamas oras turėtų būti tiekiamas tokiu kiekiu, kad kietos dalelės nepatektų po gaubtu (minimalus greitis). Maksimalų greitį apsprendžia faktas, kad tam tikras šilumos kiekis reikalingas reakcijai vykti. Dėl verdančių kietų dalelių rūgštis nekontaktuoja su pseudoverdančio sluoksnio reaktoriaus sienelėmis. Sluoksnis saugo nuo korozijos. Kai grąžinimas į procesą yra per didelio masto, šaldymas gali būti per stiprus, kas suardys optimalią pusiausvyrą tarp reakcijos šilumos ir tolesnio reagentų vartimo. Todėl turėtų būti minimalus inertinės medžiagos kiekis, kuris vienodai paskirstytų skystį mišinyje ir užtikrintų reakcijos vandens pernešimą į dujas reaktoriaus išorėje. Tai savo ruožtu panaikins neigiamą esančio vandens įtaką, tokią kaip korozija, šaldymas, aglomeracija. Maksimalus šios inertinės medžiagos kiekis apsprendžiamas bazės vartimo greičiu ir atsiradusia reakcijos šiluma, kuri gali būti naudojama inertinės medžiagos

Pagrindinis vienetas yra srovinis reaktorius. Šis reaktorius gali susidėti iš vieno ar daugelio srovinių reaktorių, priklausomai nuo norimo pajėgumo. Oro srovė tiekiama per difuzorių, sudarantį įrenginio dugną. Šio difuzoriaus centre įmontuoti dviejų fazių antgaliai. Rūgštis į šiuos antgalius paduodama iš rezervuaro siurblio pagalba. Rūgštis turėtų būti atomizuota dujomis (oru arba bazinėmis dujomis). Slėgis rūgšties purškimui varijuoja priklausomai nuo antgalio tipo. Galutinis produktas gali būti pašalintas iš reaktoriaus per dugno centrą. Bet kuri kita reaktoriaus vieta irgi tinka (pavyzdžiui, kita dugno vieta arba šoninės sienos). Produktą taip pat galima pašalinti per recirkuliacijos kelią. Medžiagos pseudoverdančiame sluoksnyje gali cirkuliuoti po reaktorių ir dulkes nusodinanti įtaisą (filtrą arba cikloninį įrenginį). Produktą grąžinti į reaktorių galima tiek mechaniniu (transporteris), tiek pneumatiniu įtaisu. Gali reikėti sukamosios sklendės. Kieto produkto (bazinio ir/arba inertinio) tiekimas gali vykti per keletą reaktoriaus vietų. Kieta bazinė medžiaga turėtų būti tiekiama kuo arčiau prie rūgšties

tiekimui vietos. Abu produktai gali būti paduodami į reaktorių tiek sumaišyti, tiek pavieniui. Tiekimas gali būti realizuojamas pneumatinio ar mechaninio dozavimo įranga. Kad nebūtų nutekėjimo, gali reikėti sukamųjų sklendžių.

Galutinis produktas turėtų būti paliktas nusistovėjimui, skatinant paskesnes reakcijas, kad produkto kokybė būtų gera. Nusistovėjimas gali vykti paprastoje talpoje arba sudėtingesniuose įtaisuose, tokiuose kaip, pavyzdžiui, įtaisas su kintama temperatūra ir/arba degazuojantis įtaisas. Produktą reikėtų judinti, siekiant išvengti sistemos užsikimšimo dėl paskesnių reakcijų įtakos. Pasibaigus paskesnėms reakcijoms (arba daliai jų) produktą galima susmulkinti iki tinkamo dalelių pasiskirstymo. Surūšiavimui galima naudoti mechaninius arba pneumatinius įtaisas. Galima derinti surūšiavimą ir atšaldymą.

Galutinis produktas turėtų būti tiesiogiai derinamas su granuliavimo pseudoverdančiame sluoksnyje procesu. Derinimas gali būti realizuotas bet kurioje pseudoverdančio sluoksnio granuliavimo vietoje. Galimas tiek tiekimas iš pradinio galo (granuliavimas suspensijoje), tiek iš galinio galo (reciklizacijos granuliavimas, galutinio produkto dengimas). Galutinis produktas tokiu pat būdu tinka kituose trąšų granuliavimo būduose.

Reakcijos tarp skystos ir kietos medžiagų pavyzdžiu gali būti magnio oksido pavertimas sieros rūgštimi į antrinę maistinę arba mikroelementų medžiagą magnio sulfatą. Naudojamas dolomitas – ekvimolinis kalcio ir magnio karbonatų mišinys. Reakcijos šiluma naudojama vandens išgarinimui ir dolomito virtimo magnio sulfatu ir kalcio sulfatu inicijavimui. Tiekiamas rūgštis perteklius magnio oksido atžvilgiu. Tačiau, dėl dolomito kaip reakcijos terpės šilumos ir masių pernešimui svarbos reikėtų konvertuoti ne visą dolomitą. Rūgštis tiekama per dviejų fazių antgalį, kas užtikrina smulkių lašelių susidarymą. Atomizacijai naudojamas šaltas oras, siekiant sustabdyti koroziją dėl karštos sieros rūgšties.

Išradimas taip pat yra susijęs su trąšomis, charakterizuojamomis tuo, kad prieš granuliavimą trąšos sumaišomos su šio išradimo kompozicija.

Tuo atveju, kai aukščiau aprašyta cheminė kompozicija sumaišoma su trąšų kompozicija prieš granuliavimą arba jo metu, įmanoma į cheminę kompoziciją įmaišyti kitų cheminių medžiagų, siekiant į trąšų kompoziciją įvesti kitų naudingų junginių. Reikalaujama sąlyga yra, kad nevyktų cheminės reakcijos tarp trąšų, cheminės

kompozicijos ir pridėto cheminio junginio, ir kad pridėta cheminė medžiaga būtų pakankamai stabili granuliavimo procese.

Tokių cheminių medžiagų gerais pavyzdžiais yra trąšų mikroelementai, ypač metalų, tokių kaip cinkas, manganas ar varis, oksidai, hidroksidai arba karbonatai; nors galima pridėti taip pat kitų stabilių medžiagų, tokių kaip pirminės maistinės medžiagos. Tokių pirminių maistinių medžiagų pavyzdžiai yra fosfatinės uolienos, tokios kaip, pavyzdžiui, fluorapatitas, amonio fosfatai, tokie kaip diamonio fosfatas arba monoamonio fosfatas ir kalio druskos, tokios kaip kalio chloridas arba kalio sulfatas.

Be to, išradimas taip pat yra susijęs su trąšų granulėmis, kurios charakterizuojamos tuo, jog yra padengtos šio išradimo kompozicija.

Išradimas dar yra susijęs su tokiomis trąšomis, kuriose danga yra užpildyta viena ar daugiau cheminių medžiagų, parinktų iš grupės pirminių ar antrinių maistinių medžiagų, trąšų mikroelementų, nitrifikacijos inhibitorių, sulėtintą atpalaidavimą užtikrinančių medžiagų, biostimuliatorių, pesticidų, herbicidų, fungicidų arba gyvų organizmų, vitaminų, jūrinės kilmės produktų, aminorūgščių, Zn, Fe arba Cu metalochelatų.

Tuo atveju, kai dengiama kambario temperatūroje, bet kuri kita cheminė kompozicija gali būti pridėta į dangą, su sąlyga, kad ji nereaguos su dangos kompozicija ir/arba trąšomis, kas reiškia, kad praktiškai gali būti pridėta bet kokia inertinė kompozicija. Tuo atveju, kai dengiama ne kambario, bet aukštesnėse temperatūrose, reikia pasirūpinti, kad nevyktų reakcija tarp dangos ir/arba trąšų bei pridedamos cheminės kompozicijos.

Tokių cheminių medžiagų pavyzdžiai yra:

Maistinės medžiagos:

- Pirminės maistinės medžiagos, įprastine terminologija N, P ir K, mitybinės medžiagos gali būti fosfatinės uolienos, tokios kaip, pavyzdžiui, fluorapatitas, amonio fosfatai, tokie kaip diamonio fosfatas arba monoamonio fosfatas ir kalio druskos, tokios kaip kalio chloridas arba kalio sulfatas.
- Antrinės maistinės medžiagos, įprastine terminologija S, Mg ir Ca, gali būti, be aprašytų junginių (magnio sulfatas, magnio oksidas, magnio karbonatas, kalcio karbonatas, kalcio oksidas, kalcio sulfatas, dolomitas) elementinė siera ir natrio chloridas.

- Trašų mikroelementai, įprastine terminologija Zn, Mn, Cu, Co, Se, Mo, Si, Fe ir B junginiai, kurie gali būti oksidai, sulfato, chlorido arba karbonato druskos, arba kitos minėtų elementų formos, tokios kaip, pavyzdžiui, cinko oksidas, cinko sulfatas, cinko karbonatas, mangano oksidas, mangano sulfatas, mangano karbonatas, mangano chloridas, vario oksidas, vario sulfatas, kobalto sulfatas, kobalto karbonatas, kobalto hidroksidas, natrio selenatas, amonio molibdatas, natrio molibdatas, natrio silikatas, geležies (III) oksidai (pavyzdžiui, hematitas, magnetitas) geležies (III) karbonatas (sideritas), geležies (III) sulfidas, geležies (II) amonio fosfatas, geležies (II) amonio sulfatas, ortoboro rūgštis, dinatrio tetraboratas, dinatrio oktoborato tetrahidratas, termo-uleksitas, metaoroto rūgštis, tetraboro rūgštis, boro oksidas, kalcio metaboratas, kalcio tetraboratas, borakso dekahidratas ir elementų Zn, Mn, Cu, Fe chelatinės formos, kur kompleksonas yra, pavyzdžiui, EDDHSA, EDDHAS, DTPA, LPCA, HEDTA, gamtiniai kompleksadariai; gliukonatai.

Kadangi metodika įgalina padengti granules labai švelniose sąlygose, daugelis kitos kategorijos priedų gali būti pridėti į trašas be rizikos, kad priedai suges, pavyzdžiui:

Gamtiniai produktai:

- Gamtiniai organiniai chemikalai, pavyzdžiui, biopolimerai iš augalų ar gyvūnų, gamtiniai fungicidiniai, herbicidiniai arba insekticidiniai junginiai, tokie kaip, pavyzdžiui, gamtiniai augalų augimo reguliatoriai, cukrai, riebalų rūgštys, polisacharidai, tokie kaip alginatas arba chitozanas, gamtinės dervos, gamtiniai komksadariai, tokie kaip karboksirūgštys, aminorūgštys, humuso rūgštys, fenoliai.
 - Organinės komposto, fermentacijos, augalų ar gyvūnų medžiagos, tokios kaip, pavyzdžiui, dumblių ekstraktai, ištraukos, maistas, šalutiniai augalų ar gyvūnų apdorojimo produktai.
 - Gyvi mikroorganizmai arba mikrobu sporos grybelinės arba bakterinės kilmės.
- Sintetiniai junginiai arba pusiau sintetiniai mišiniai.

- Derliaus apsaugos agentai, tokie kaip ketvirtiniai amonio junginiai, tretiniai sulfojunginiai, karbamatai, aromatiniai junginiai, piretroidai, feromonai, organiniai fosfatai, amino junginiai, poliamino junginiai.
- Sintetiniai kompleksadariai, jonų mainų agentai ir polimerai, tokie kaip iminokarboksirūgštys, poliaminai, poliakrilatai, polioliai, polikarboksirūgštys, poliaminorūgštys.
- Nitrifikacijos inhibitoriai, tokie kaip, pavyzdžiui, 2-chlor-6(trichlormetil)-piridinas, DCD (diciandiamidas), 1-karbamoil-3-metilpirazolas, 3MP (3-metilpirazolas).

Sulėtinto atpalaidavimo agentai (polimerai).

Metilenkarbamidas, krakmolas ir jo dariniai (kaip pavyzdžiui, bulvių krakmolas), celiuliozė ir jos dariniai (pavyzdžiui, metilceliuliozė, etilceliuliozė, celiuliozės acetatas, karboksimetilceliuliozė, celiuliozės esteriai), guaras (pavyzdžiui, fosforilintas guaras).

Reikia paminėti, kad išvardintos junginių grupės ir pavyzdžiai yra iliustracinio pobūdžio, ir neriboja junginių, kurie gali būti pridėti į dangą.

Išradimas taip pat susijęs su tokių trąšų granulių gavimo būdu. Pagal šį išradimą tokia kompozicija pakraunama į dengiantįjį įrenginį:

1. trąšų granulės;
2. cheminė kompozicija pagal šį išradimą
3. tam tikras vandens kiekis ir, pasirinktinai,
4. tam tikras kiekis vieno ar daugiau cheminių medžiagų, parinktų iš pirminių arba antrinių maistinių medžiagų grupės, trąšų mikroelementų grupės, nitrifikacijos inhibitorių grupės, sulėtinto atpalaidavimo agentų grupės, biostimuliatorių, pesticidų, herbicidų, fungicidų arba gyvų organizmų grupių, aminorūgščių, vitamininių jūrinės kilmės produktų, metalų kompleksadarių, ir padengtos trąšų granulės pašalinamos iš dengimo įrenginio.

Toliau išradimas aiškinamas pavyzdžiais.

1 pavyzdys.

Aukščiau aprašytoje aparatūroje naudojami šie cheminiai komponentai:

MgO, gautas kaitinant magnį, turintis specifinį paviršių 10-15 m²/g. Vidutinis dalelių dydis 20 µm, o 99 masės % dalelių buvo mažesnės nei 90 µm.

MgCO₃ ir CaCO₃ mišraus dolomito pavidale, turinčio ekvimolinę Mg ir Ca sudėtį. Nustatyta, kad 90 masės % dalelių dydis buvo mažesnis nei 100 µm, o teršalų kiekis buvo mažesnis nei 4 masės %.

Naudota komercinė sieros rūgštis 90 %.

Proceso sąlygos:

Purškiamas oras:

srautas	500 Nm ³ /val
slėgis	0,13 bar g
temperatūra	140 °C.

Oras atomizacijai, t.y., naudojamas sieros rūgšties srovės pavertimui mažais lašeliais:

srautas	45 Nm ³ /val
slėgis	4,0 bar g
temperatūra	140 °C

Žaliavos medžiagų padavimo srautas:

MgO	75 kg/val
dolomitas	300 kg/val
sieros rūgštis	190 l/val (slėgis 1,4 bar g)

Srovinis reaktorius: temperatūra reaktoriaus viršuje 130 °C.

Išėjimo srautas:

srautas	550 kg/val
temperatūra	74 °C
grąžinimas į procesą + padavimas (per 4)	1300 kg/val
temperatūra įvedimo vietoje	74 °C

Daugelyje sėkmingų bandymų buvo gautos tokios kompozicijos:

1 lentelė

	MgO	dolomitas	MgSO ₄	CaSO ₄	Likutis
1	4,4	46,3	35,2	12,9	1,3
2	6,7	37,8	35,6	14,8	5,0
3	4,7	24	42,1	15,8	13,4
4	6,8	22	43,1	13,2	14,9
5	9	28,5	41,3	10,5	10,6
6	8,1	18,5	47,1	12,3	13,9
7	2,1	16,2	52,3	15,8	13,6
8	7,7	19,6	44,6	14,2	13,9
9	4,3	13,1	50,7	21,5	10,5
10	6,7	30,5	37,2	14,4	11,2
11	7,8	19,4	39,5	16,9	16,4
12	4,3	32,1	35,4	10,8	17,4
13	3,6	30	38,9	8,7	18,9
14	6,5	25,1	39,5	10,6	18,3
15	16,3	21,3	28,2	12,5	21,7
16	6,5	32,8	35,7	7,9	17,1
17	6	26,6	38,7	8,7	20,1
18	3,4	18,6	42,1	19,2	16,7
19	1,2	19,2	46,1	18,8	14,7
20	5,2	16,8	41,8	18,9	17,3
21	5,1	25,7	36,6	16,7	16,0
22	1,4	39	30,8	13,6	15,2
23	2,6	34,5	36,2	12,7	14,0
24	4,5	31,5	37,7	10,7	15,5
25	4,5	31,5	37,7	10,7	15,5
26	6,7	19,4	35,9	15,6	22,4
27	4,3	28,6	37,5	12,1	17,5
28	0	12,9	53,4	21,2	12,5

29	3	23,5	46,3	11,2	15,9
30	3,7	21,7	45,5	12,5	16,6
31	6,5	19,4	43,2	10,5	20,5
32	1,7	26,1	44,6	11,6	16,1
33	2,2	22,1	47,8	11,4	16,6
34	0	23,9	48,1	12,2	15,9
35	1,1	15,7	54	7,8	21,3
36	5,3	8,6	46,4	31,4	8,4
37	3,8	27,7	41,2	10	17,2
38	7,1	16,2	45	9,4	22,2
39	3,5	26,5	44,6	7,8	17,6
40	4,8	27,5	39,3	11,7	16,7
41	8,1	16,3	42,2	10,6	22,8
42	0,7	23	46,3	9,9	20,1
43	1,1	26,7	42,8	6,7	22,7
44	8,1	15,6	44,9	7,1	24,2
45	0,8	27,9	49	6	16,3
46	5,3	28,2	40,5	8,6	17,5
47	4,2	25,5	46,4	6	17,9
48	6,6	24,8	39,9	9,7	19,0
49	1,3	29	45,5	9,1	15,1
50	5,7	25,9	40,1	10,2	18,1
51	4,4	27,9	39,6	11,1	17,0
52	8,3	10,4	44,2	11,7	25,4
53	3,8	27	39,8	5,2	24,2
54	5,4	23,1	43,8	8,5	19,2
55	5,8	15,2	51,2	6,9	20,8
56	0,7	23,4	54,8	3,6	17,5
57	3,9	19,5	49,9	7,1	19,5
58	4,4	23	46,8	7,1	18,6

59	4,7	23,3	50,1	4,3	17,6
60	3,8	24	49,8	6,3	16,1
61	4,9	14	47,1	9,3	24,6
62	0	23,8	45,6	10	20,6
63	5,5	15	44,2	15,3	20,1
64	5	20,8	45	10,6	18,6
65	5,9	11,7	50,5	8,8	23,0
66	1,2	25,3	47,8	8,3	17,4
67	9,5	20,4	36,8	3,7	29,7
68	0,8	15,8	52,7	13,9	16,7
69	4,7	19,7	44,2	9,9	21,5
70	1,8	9,2	53,1	17,6	18,3
71	3,4	17,5	45	16,4	17,7
72	0	10,8	50,9	34,1	4,1
73	0	24,2	42,7	24,1	9
74	0	23,5	42,8	22,3	11,4
Likutis susideda iš : žaliavos medžiagų priemaišų, drėgmės ir netirpių S-turinčių junginių.					

2 pavyzdys

Iš amonio nitrato (AN), 1 pavyzdžio 15 kompozicijos, papildomo dolomito, magnio nitrato ir kelių m.d. granuliavimo priedo 160 °C temperatūroje pagaminama 150 kg 97 % lydalo. Šis lydalas užpurškiamas ant granulių prado pseudoverdančio sluoksnio granuliuojame 130 °C temperatūroje. Po granuliavimo produktas atšaldomas iki 35 °C. Norimas magnio sulfato kiekis galutiniame produkte apsprendžia pridedamo AN ir dolomito kiekį. Karbamido atveju panaudota tik 12 kg 96 % lydalo 135 °C temperatūroje, o granuliuota 108 °C temperatūroje.

2 lentelė

	1 bandymas	2 bandymas
Drėgmė %	0,46	0,43
SO ₃ %	9,93	10,27
MgO % visas / tirpus vandenyje	11,43 / 5,90	11,27 / 5,87
CaO % visas / tirpus vandenyje	10,73 / 2,83	10,8 / 2,94
N %	19,21	19,14
Dilumas (g/kg)/Dulkės	0,3	0,3
Stipris gniuždant (kg)	9,4	9,3
Tankis	2,021	2,019
Menamas sukepinimas	Laisvai byrantis	Laisvai byrantis

2 lentelėje pateikti dviejų skirtingų bandymų pagal aukščiau aprašytą procedūrą duomenys. Iš 2 lentelės duomenų akivaizdu, kad gautas produktas yra pakankamai stabilus sudėties ir savybių atžvilgiu, ir procesas yra pastovus laike bei lengvai atsikartojantis.

3 pavyzdys

Kitame bandyme, kuriame trąšų kompozicija pagaminta taip pat, kaip ir 2 pavyzdyje, palygintas mineralo kizerito ir cheminės kompozicijos nr.3 panaudojimas. Rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė

Drėgmė %	0,33	0,48
N %	20,1	19,7
SO ₃ %	10,25	10,2
MgO % visas / tirpus vandenyje	10,06 / 6,80	10,86 / 5,45
CaO % visas / tirpus vandenyje	0	2,43
Menamas tankis	1,933	1,997
Dilumas (g/kg)	2,2	0,5
Stipris gniuždant (kg)	7	8,8

4 pavyzdys

Šiame pavyzdyje lyginamos dvi trąšų kompozicijos su chemine kompozicija Nr.36. Pavyzdyje 4A naudota 25 % cheminės kompozicijos, o 4B pavyzdyje 15 %.

4 lentelė

Sintetinis kizeritas Nr.36	4A	4B
Drėgmė %	0,59	1,00
SO ₃ %	15,52	9,84
MgO % visas / tirpus vandenyje	10,32 / 6,87	9,20 / 5,97
CaO % visas / tirpus vandenyje	7,63 / 2,55	7,42 / 2,15
N %	19,32	21,6
Dilumas (g/kg) /Dulkės	1,9	0,9
Stipris gniuždant (kg)	8,9	8,9
Menamas tankis	2,000	1,935
Fasavimo testas	Laisvai byrantis	Laisvai byrantis

Akivaizdu, kad, keičiant cheminės kompozicijos kiekį galima įtakoti Mg ir S kiekį, tokiu būdu komponuojant trąšų kompoziciją.

5 pavyzdys

Šiame pavyzdyje pagaminti du karbamido produktai, naudojant sintetinį kizeritą Nr.18 ir 22, ir jų charakteristikos palygintos su karbamido produktais su gamtiniu kizeritu ir standartiniais karbamido produktais.

5 lentelė

Produktas: analizė	Cheminė kompozicija 18	Cheminė kompozicija 22	Mineralas kizeritas	Palyginimas karbamidas
Drėgmė %	0,65	0,52	0,61	0,2
N-visas (%)	32,11	31,24	31,42	46,2
pH 10%	9,3	9,1	8,47	9,2
Stipris gniuždant (kg)	7,1	8,1	4,8	4,1
Menamas tankis	1,56	1,57	1,41	1,28
Dilumas (dulkės) (g/kg)	0,6	0,2	1,1	0,1

Šiame bandyme taip pat parodyta, kad stipris gniuždant padidėja, sumažinus dilumą.

6 pavyzdys

Daugelyje bandymų aukščiau aprašyta cheminė kompozicija ir pagaminta 1 pavyzdyje panaudota trąšų, jau paverstų granulėmis, padengimui. Tuo tikslu cheminė kompozicija paduodama į padengimo įrenginį kartu su trąšų granulėmis ir šiek tiek vandens. Nustatyta, kad galima į dangą pridėti kitų cheminių medžiagų, tuo būdu pagerinant trąšų granulių kompoziciją.

Dviuose praktiniuose bandymuose kalcio amonio nitrato granulės (CAN) padengtos chemine kompozicija Nr. 36 ir Nr.22, į padengimo įrenginį kartu tiekiant cheminę kompoziciją ir CAN granules, bei paduodant pakankamą vandens kiekį, reikiamą bevandeniui gipsui prisotinti iki hidrato formos.

Gautos granulės turi tokias charakteristikas:

6 lentelė

Drėgmė %	1,77	1,40
SO ³ %	8,96	9,36
MgO %	8,55	8,84
N %	22,14	21,40
Dilumas g/kg	1,7	0,9
Dulkės		
Stipris gniuždant	4,9	5,4

Iš šių bandymų akivaizdu, kad gautos trąšų granulės turi patenkinamas mechanines charakteristikas, kad būtų naudojamos įprastomis aplinkybėmis. Svarbus šio tipo trąšų granulių privalumas yra tai, kad į cheminę kompoziciją, naudojamą padengimui, lengvai galima įmaišyti kitas chemines medžiagas.

7 pavyzdys

Mažos apimties padengimo būgne (Elektrolux) 300-400 g karbamido granulių padengta 2 % arba 4 % cinko oksido. Karbamido granulės gautos iš gamybos (karbamidas 6, HAS). Cinko oksidas yra analitinio grynumo (99 %, Baker), labai smulkių dalelių pavidale. Ištirtas produkto dilumas (PQR dilumo testas (2)), t.y., nustatyta, kokia dangos dalis pasišalina dulkių pavidale.

Su UF80 dengtomis ir nedengtomis granulėmis atlikti du bandymai, abu su 2 ir 4 % cinko oksido (1,6 ir 3,2 % Zn). Pirmame bandyme naudotos UF80 neturinčios granulės iš gamybos, prieš išrūšiavimą. Šiuo atveju padengimas UF atliekamas ant šaltų granulių mažame padengimo būgne prieš dengimą cinko oksidu. Palyginimui nedengtos granulės buvo dengiamos cinko oksidu. Antrame bandyme naudotos išrūšiuotos granulės iš gamybos. Nedengtos granulės buvo paimtos prieš dengimo UF būgną, dengtos – iškart po jo. Abu produktai prieš dengimą cinko oksidu buvo atšaldyti iki kambario temperatūros.

7 lentelė. Nerūšiuotų granulių su arba be UF dangos su 2 arba 4 % ZnO dilumas

Produktas (dilumas: mg/kg)	UF-danga: 0,3 % bandymo apimties	Be UF dangos
0% ZnO	948	2,099
2% ZnO	2,147	497
4% ZnO	1,249	1,124

8 lentelė. Rūšiuotų granulių su arba be UF dangos su 2 arba 4 % ZnO dilumas

Produktas (dilumas: mg/kg)	UF-danga: 0,2 % gamybos	Be UF dangos
0% ZnO	-	550
2% ZnO	650	525
4% ZnO	1,300	800

Kaip rodo 7 lentelės duomenys, granulių parinkimas kaip pakliūna, neišrūšiaavus jų pagal tam tikrą dalelių dydžio pasiskirstymą, daro didelę įtaką dulkių susidarymui galutiniame produkte. Tačiau cinko oksido dangos panaudojimas (su "klijais" ar be jų) žymiau neįtakoja dulkių susidarymui.

Iš 8 lentelės duomenų akivaizdu, kad UF danga nėra reikalinga, turint mintyje tai, kad dulkių susidarymas granulėse jau gali varijuoti 500-1200 mg/kg. Galima padaryti išvadą, kad cinko oksidas pats jau demonstruoja pakankamą adheziją.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Cheminė kompozicija, naudojama trąšų kompozicijos priedu, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima 35-60 masės % magnio sulfato, 5-35 masės % kalcio sulfato, 10-35 masės % mišinio, turinčio magnio karbonato ir kalcio karbonato, iki 5 masės % vandens, tiek laisvo, tiek surišto kristalizacinio vandens pavidale, ir likutį magnio oksido.
2. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima mažiausiai 40 masės % magnio sulfato.
3. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima daugiausiai 55 masės % magnio sulfato.
4. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima 35-45 masės % magnio sulfato.
5. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima 40-45 masės % magnio sulfato.
6. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima 50-60 masės % magnio sulfato.
7. Cheminė kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji apima 50-55 masės % magnio sulfato.
8. Cheminė kompozicija pagal bet kurį iš anksčiau buvusių punktų, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji turi daugiausia 30 masės % kalcio sulfato.
9. Cheminė kompozicija pagal bet kurį iš 1-7 punktų, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji turi mažiausiai 15 masės % kalcio sulfato.
10. Cheminė kompozicija pagal bet kurį iš anksčiau buvusių punktų, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji turi 2-8 masės % magnio oksido.
11. Cheminė kompozicija pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji turi mažiau nei 5 masės % magnio oksido.
12. Cheminės kompozicijos, turinčios 35-60 masės % magnio sulfato, 5-35 masės % kalcio sulfato, 10-35 masės % mišinio, turinčio magnio karbonato ir kalcio karbonato, ir likutis yra magnio oksidas, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad magnio oksidas, magnio karbonatas ir kalcio karbonatas sumaišomi su sieros rūgštimi

sroviniam reaktoriuje, varomame oru, o susidariusi cheminė kompozicija pašalinama iš srovinio reaktoriaus.

13. Būdas pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnio karbonatas yra dolomitas.

14. Būdas pagal 12 arba 13 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnio oksidas turi apibrėžtą kristalų struktūrą.

15. Būdas pagal bet kurį iš 12-14 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oras yra iš anksto pašildytas.

16. Būdas pagal bet kurį iš 12-15 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktoriaus temperatūra yra palaikoma tarp 110 ir 200 °C.

17. Būdas pagal 16 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktoriaus temperatūra yra mažiausiai 120 °C.

18. Būdas pagal 16 arba 17 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktoriaus temperatūra yra daugiausiai 180 °C.

19. Būdas pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktoriaus temperatūra yra daugiausiai 150 °C.

20. Būdas pagal bet kurį iš 12-19 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnio oksido ir/arba magnio karbonato dalelių dydis apibrėžiamas kaip 90 % mažesnis už 100 μm , ir 40 % mažesnis už 30 μm .

21. Būdas pagal bet kurį iš 12-20 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijos laikas yra ilgesnis nei 8 minutės.

22. Būdas pagal bet kurį iš 12-20 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijos laikas yra ilgesnis nei 10 minučių.

23. Būdas pagal bet kurį iš 12-22 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad trąšų mikroelementai sumaišomi sroviniam reaktoriuje su chemine kompozicija pagal bet kurį iš 1-11 punktų.

24. Trąšos, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad prieš granuliavimą arba jo metu trąšos sumaišomos su chemine kompozicija pagal bet kurį iš 1-11 punktų.

25. Trąšos pagal 24 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad prieš granuliavimą trąšos sumaišomos su chemine kompozicija ir kitomis cheminėmis medžiagomis, tokiomis kaip trąšų mikroelementai.

26. Trąšų granulės, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad granulės yra padengtos chemine kompozicija pagal bet kurį iš 1-11 punktų.

27. Trąšos pagal 26 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad danga yra užpildyta kitomis cheminėmis kompozicijomis, parinktomis iš grupės, susidedančios iš grupės pirminių arba antrinių maistinių medžiagų, trąšų mikroelementų, nitrifikacijos inhibitorių, sulėtintą atpalaidavimą kontroliuojančių agentų, biostimuliatorių, pesticidų, herbicidų, fungicidų, gyvų organizmų, vitaminų, aminorūgščių, jūrinės kilmės priedų arba metalų chelatų.

28. Trąšų granulių pagal bet kurį iš anksčiau buvusių punktų gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į padengimo įrenginį paduodamas mišinys, kuris apima:

1. trąšų granules;
2. cheminę kompoziciją pagal bet kurį iš 1-11 punktų;
3. vandens kiekis; ir, pasirinktinai,
4. tam tikri kiekiai produktų, parinktų iš grupės antrinių maistinių medžiagų, trąšų mikroelementų, nitrifikacijos inhibitorių, sulėtintą atpalaidavimą kontroliuojančių agentų, biostimuliatorių, pesticidų, herbicidų, fungicidų, gyvų organizmų, vitaminų, aminorūgščių, jūrinės kilmės priedų arba metalų chelatų

ir tuo, kad dengtos trąšų granulės pašalinamos iš padengimo įrenginio.

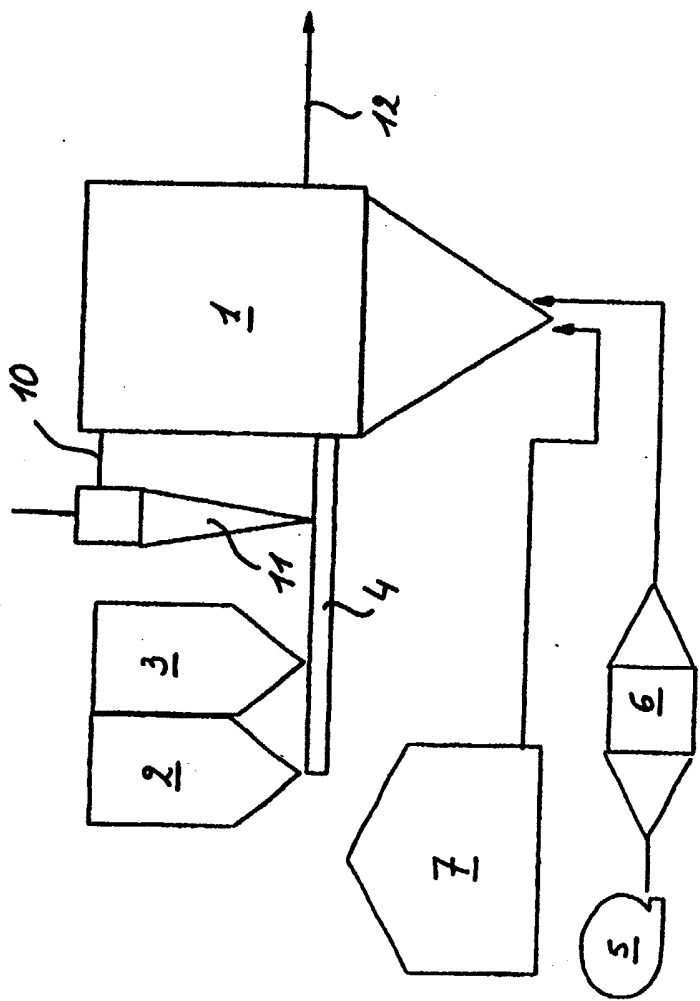


FIG. 1