

(19)



(10) **LT 5342 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5342** (51) Int. Cl. (2006): **C01B 21/00**
C01F 11/00
C05C 1/00
C05C 5/00
- (21) Paraiškos numeris: **2005 054**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2005 05 25**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2005 12 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **2006 05 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/NO2002/000400**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2002 11 01**
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2005 05 25**
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Jan Birger ISAKSEN, NO
Lars MOLAND, NO
Torstein OBRESTAD, NO
- (73) Patento savininkas:
Yara International ASA, P. O. Box 2464 Solli, Bygdoy Allé 2, 0202 Oslo, NO
- (74) Patentinis patikėtinis:
Marius JAKULIS - JASON, AAA Baltic Service Company, Jasinskio g. 16B,
Biurų centras Victoria, LT-01112 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Nitratų turinčių produktų gavimo būdas iš peršaldytų lydalų

- (57) Referatas:

Išradimas susijęs su nitratų turinčių produktų (trąšų, techninių produktų) gamybos būdu iš peršaldytų lydalų, kuriame XN-vandens tirpalą išgarina iki 50-99,8 masės procentų XN kiekio, kur X yra vienas arba daugiau, parinktų iš Ca, Mg, NH₄, Na ir K, kai N reiškia nitratą. Pageidautinas XN kiekis yra 70-99,5 masės procentų srityje. Lydalą aušina iki kristalizacijos taško ir laiko toje temperatūroje arba žemiau ir į lydalą įdeda smulkiai susmulkintus kietus XN miltelius, susidedančius iš pusiausvirųjų fazių. Po to susidaro lydalo lašai, kuriems leidžiama ataušti ir sukietėti per iki 70 sekundžių laikotarpį. Dalelių sukietinimui pageidautina naudoti aušinimo diržą. Diržas aušinamas oru, vandeniu, alyva arba kita aplinka.

Šis išradimas liečia nitratų turinčių produktų (trąšų, techninių produktų) gavimą iš peršaldytų lydalų.

Grynas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (CN) lydosi 560 °C temperatūroje ir ši labai aukšta temperatūra yra nepatogi formos suteikimui. Tam, kad būtų panaudoti įrenginiai, tokie kaip centrifuginio arba purškiamojo priliavimo įrenginys arba lėkštiniai/būgniniai granulatoriai, CN lydalas privalo turėti kompoziciją, kurioje yra 5-8 masės % amonio nitrato (AN). Šiandien visi priliuoti arba granuluoti CN turi šį AN kiekį su papildomu iki 14-16 masės % vandens (kristalizacinis vanduo). Jeigu šis amonio nitrato kiekis yra pašalinamas iš lydalo, tai kompozicija peršąla taip, kad priliavimas/granuliavimas yra nebegalimas.

Todėl vis dar lieka reikmė kalcio nitratui (CN) be amonio nitrato (AN) ir norima surasti būdus, kad būtų dideliais kiekiais lengvai pagaminamas kieta sistema CN - vanduo.

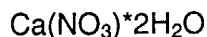
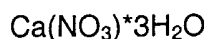
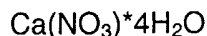
Iš Britų patento Nr. 392531 žinomas būdas pagaminti paskirstomas ir nesukepančias trąšas, turinčias kalcio nitrato. Pagal šį patentą, kalcio nitratas/vandens tirpalas yra išgarinamas iki smėlio klampumo konsistencijos, kurioje yra apie 90-95 masės % kalcio nitrato (perskaičiuoto į bevandenį kalcio nitratą). Po to, sukonzentruotas produktas konvertuojamas be jokių kitų esminių koncentravimų į granuluotą formą mechaninės dezagregacijos būdu į burią medžiagą 50-100 °C temperatūroje. Šiame būde susidaro druskų nuosėdos ant įrenginio, o produktas - dribsnių ir dulkių pavidalo. Be to, manoma, kad šis būdas nelabai tinka didelio kiekio kalcio nitrato gamybai.

$\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalai gali būti gaunami kristalizacijos būdu iš CN-vandens tirpalo, kas gerai aprašyta literatūroje. Tokie kristalai yra prieinami prekyboje. Šie kristalai turi 69-70 masės % CN, bet dažniausiai jie turi didelę tendenciją sukepti ir laikui bėgant tampa kieti ir todėl pasidaro sunkiai panaudojami. Todėl gaminti kristalinę medžiagą yra nepageidautina.

Sudarant sistemos CN-AN-vanduo fazių diagramą (iš Gmelin'o), galima surasti siauriau besilydančią kompozicijos sritį, kuri gali būti granuluojama įprastais

pramoniniais įrengimais ir šiandien granuluotas arba priliuotas CN turi 77-80 masės % CN, 5-8 masės % AN ir 15-17 masės % vandens.

Studijuojant CN-vandens (fig. 1) fazių diagramą, galima pamatyti, kad į sistemą gali įeiti tokie kietieji junginiai:



Toliau, gali būti įgyvendinta, kad pagal CN-vanduo sistemą, visos virš 70 masės % CN koncentracijos gali būti sukietintos, galvojant, kad visas skystis privalo išnykti esant pusiausvyrai, jeigu temperatūra yra žemiau 40-43 °C. Toliau, galima pamatyti, kad šaldant CN-vandens tirpalą, kai CN yra mažiau už 70 masės %, susidarys $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalai.

Šio išradimo objektu yra būdas lengvai pagaminti aukštos kokybės kietąsias CN-vandens daleles dideliais kiekiais. Kitu išradimo objektu yra gamybos būdas, kuris galėtų būti pritaikytas bendrai nitratus turinčioms druskoms, kurios linkę sudaryti ypatingai atšaldytus lydalus.

Šie ir kiti išradimo objektai yra pasiekti būdu, kuris aprašytas žemiau, o išradimas yra charakterizuotas ir apibrėžtas pateiktoje išradimo apibrėžtyje.

Todėl šis išradimas liečia nitratus turinčių produktų (trąšų, techninių produktų) gavimą iš peršaldytų lydalų, kuriame XN-vandens tirpalas išgarinamas iki 50-99,8 masės % XN, kur X yra vienas arba daugiau, parinktų iš Ca, Mg, NH_4 , Na ir K, o N reiškia nitrata. Pirmenybė teikiama, kai XN yra 70-99,5 masės % ribose. Lydalas yra atšaldomas ir laikomas kristalizacijos taško temperatūroje arba dar žemesnėje, o smulkiai susmulkinti kieti XN milteliai, susidedantys iš pusiausvirųjų fazių, įdedami į lydalą. Po to suformuojami lydalo lašeliai ir paliekami atšalti ir sukietėti per 70 sekundžių, geriau, kai per 20-70 sekundžių. Pageidautina, kad dalelių sukietėjimui būtų panaudotas aušinimo diržas. Diržas aušinamas oru, alyva arba kita aplinka.

Pageidautina, kad lydymosi temperatūra būtų palaikoma 0-10 °C žemiau už lydalo kristalizacijos tašką. Kai gaminamos kalcio nitrato dalelės, tai kristalikius naudojamos $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dalelės. Susidariusių dalelių dydis yra tarp 0,2 ir 0,8 mm, geriau, kai tarp 0,4 ir 0,6 mm. Dalelės gali būti pagamintos iš lydalo, susidedančio iš 74 masės % kalcio nitrato, 14 masės % kalio nitrato ir 12 masės %

vandens. Kietosios dalelės taip pat gali būti pagamintos iš nitratų, chloridų ir kristalizacinio vandens homogeninio mišinio. Tokiu pavyzdžiu yra dalelės, pagamintos iš lydalo, pagrindinai susidedančio iš 50 masės % kalcio nitrato, 4 masės % amonio nitrato, 26,5 masės % kalcio chlorido ir 18-20 masės % vandens.

Atlikta eilė eksperimentų tam, kad pabandytų pagaminti lydalų daleles.

1 Pavyzdys – granulės

CN-vandens tirpalai išgarinti iki daugiau negu 70, 75 ir 78 masės % kalcio nitrato (CN).

Įvairiais santykiais ir įvairiose temperatūrose įvairūs lydalai išpurkšti ant besisukančio laboratorinio lėkštinio granulatoriaus, turinčio kietąjį NH-CN (kalcio nitratas iš Norsk Hydro ASA).

Nei vienas iš bandymų nebuvo sėkmingas, nes skystis/lydalas nesukietėdavo. Visas matriksas (kietas CN+lydalas) pavirto į tąsą suspensiją, kuri priimtinoje ribose nebegalėjo sudaryti skysčio/kietos medžiagos santykių.

2 Pavyzdys- priliutosios trąšos

Lydalai, turintys CN koncentracijas, paminėtas aukščiau, laikytos temperatūroje, artimoje kristalizacijos taškui, duotam literatūroje. Smulkiai susmulkinti NH-CN įmaišyti į lydalą, o po to - aukštame slėgyje į pumpuojamą lydalą į purkštuvą, kur susidaro lašeliai, ir paliekama 5-10 sekundžių ataušti žemiau 20 °C. Kaip aušinimo aplinka buvo išbandyti alyva ir oras. Dėl peršaldymo kietosios dalelės nesusidarė.

3 pavyzdys- pastilių gamyba

1 bandymas:

CN-lydalų mikrolašeliai, esant gryno CN koncentracijai 70, 75 ir 78 masės % palikti ataušti keletui minučių ant šaldomo metalo lėkštės žemiau 10 °C. Lydalo lašeliai pavirto į klampų, tąsų skystį, o kietosios dalelės nesusidarė.

2 bandymas:

Atlikti tie patys veiksmai kaip ir ankščiau, bet dabar smulkiai susmulkinti kieti CN milteliai pridėti į lydalą prieš padedant mikrolašelius ant lėkštės. Panaudoti kieti NH-CN ir sutrinti $CN \cdot 4H_2O$ kristalai.

Lydalas-mikrolašeliai pavirto į suspensiją ir nebuvo dalelės stiprumo, kai jie buvo šaldyti.

3 bandymas:

CN lydalas, turintis 23 masės % vandens ir 77 masės % CN palikti ataušti ant lėkštės 20 °C temperatūroje 48 valandoms. Per tą laiką susidarė balta kieta medžiaga.

Dabar per šias valandas lydalas aiškiai pavirto į stiprią kietą medžiagą ir Rentgeno spinduliuotės analizė parodė, kad medžiaga susideda iš $CN \cdot 2H_2O$ ir $CN \cdot 3H_2O$.

Tačiau įprastam dalelių pasigaminimo laikui, kietėjimo laikas buvo per ilgas.

4a bandymas:

Atlikti tie patys veiksmai kaip ir 1 bandyme, bet dabar CN-lydalas, susidedantis iš 23 masės % vandens ir 77 masės % CN, aušintas iki 50-55 °C temperatūros ir 2 masės % sutrintos medžiagos iš 3 bandymo rūpestingai įmaišyta į lydalą.

Lašeliams auštant, susidarė kristalai ir per 30-70 sekundžių susiformavo kietos pastilės su dalelės stiprumu apie 1 kg. Laikui bėgant, dalelės stiprumas tapo iš esmės didesniu.

Dėl šios procedūros dalelės nesusidarė ir lemiamą šios procedūros dalis buvo akivaizdi, nes kambario temperatūroje buvo pridėta smulkios kietos medžiagos, susidedančios iš sistemos pusiausvirųjų fazių ($CN \cdot 2H_2O$ ir $CN \cdot 3H_2O$).

4b bandymas:

Atlikti tie patys veiksmai kaip ir 4a bandyme, bet dabar lydalo sudėtis buvo 25 masės % / 75 masės % ir 21,5 masės % / 78,5 masės % (H_2O/CaN).

5 bandymas:

Atlikti tie patys veiksmai kaip ir 4 bandyme, po lydalo (23 masės % H_2O / 77 masės % CN) temperatūros sumažinimo iki maždaug 45 °C, smulkiai susmulkinta kieta medžiaga įmaišyta kaip kristaliklio dalelės. Kai laboratorinėje stiklinėje pradėjo formuotis kristalai, lašams buvo leista kristi ant šaldomos lėkštės ir tuo pat metu grynas lydalas (23 masės % / 77 masės %), kurio temperatūra žemesnė už 50 °C, maišymo metu pridėtas į laboratorinę stiklinę.

Šiuo būdu lašai, turintys reikiamos sudėties kietųjų kristalų, susidarydavo pastoviai ir kietėjo ant metalinės lėkštės tuojau pat tik pridėjus vieną dalį kietos medžiagos, kad susidarytų kristalizacijos užuomazga.

Tačiau 40-70 sekundžių laikotarpis yra per ilgas laiko tarpas granuliavimo arba prilino technikai su priimtinu cirkuliaciniu santykiu.

Didelio dalelių kiekio gavimas panaudojant 5 bandymo būdą, kad gautų 40-70 sekundžių kristalizacijos laiką, buvo lauktas.

4 pavyzdys – CN pastilių gamyba pramoniniu mastu

Eksperimentas atliktas ant judančio plieninio aušinimo diržo (kaip aprašyta US patente Nr. 5326541), kuris vyko žemoje temperatūroje naudojant vandenį kaip aušinimo agentą. Ant šio diržo besisukantis būgnas su purkštuvais duoda lašus, kurie gali sukietėti ant diržo. Augimo testas atliktas su CN lydalų (23 masės % / 77 masės %).

Naudojant būdą, aprašytą 5 bandyme, ant aušinimo diržo buvo pagaminta keletas šimtų kg CN dalelių (pastilių).

5 pavyzdys – MgN pastilių gamyba

3 pavyzdžio 5 bandymas buvo pakartotas pakeičiant CN lydalą į 1: MgN-vandens lydalą, turintis sudėtį 67 masės % MgN ir 33 masės % H_2O (virimo temperatūra 180 °C) ir 2: MgN-vandens lydalą, kurio sudėtis 58 masės % MgN ir 42 masės % H_2O (virimo temperatūra 155 °C). Abu lydalai 1 ir 2 atšaldyti iki 30 °C pagal 5 bandyme aprašytą būdą (3 pavyzdys). 1 ir 2 sudėtims leista sukietėti laikant 3 dienas eksikatoriuje, o po to kieta medžiaga susmulkinta ir paversta į smulkiai susmulkintus miltelius, gaunant kristalinio medžiagą.

Pagal aprašytą procedūrą iš 1 ir 2 lydalų mes atitinkamai gavome $MgN \cdot 4H_2O$ ir $MgN \cdot 6H_2O$. $MgN \cdot 6H_2O$ taip pat buvo gautas ir be kristalinio, nes $MgN \cdot 6H_2O$ lydalas labai lengvai kietėja.

6 pavyzdys – MgN-AN ir CN pastilių gamyba

Lydalas, susidedantis iš 67 masės % CN, 4,0 masės % AN, 10 masės % MgN ir 20 masės % vandens buvo laikytas 110 °C temperatūroje. Lydalas ataušintas iki 65

°C ir rūpestingai įmaišytas kristaliklis, kai lašams buvo leista kristi ant šalto metalo lėkštės.

Per 60 sekundžių ant lėkštės susidarė kietos pastilės. Lydalo kompozicijai leista kristalintis eksikatoriuje 2-3 dienas, o po to sumalta iki smulkiai susmulkintų miltelių, pagaminant kristaliklio medžiagą.

7 pavyzdys – CN, AN ir CaCl_2 mišinys

Lydalas, susidedantis iš 50 masės % CN, 4 masės % AN, 26,5 masės % CaCl_2 ir 18-20 masės % vandens, buvo pagamintas sulydant NH-CN ir $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (130-140 °C) mišinį.

Naudojant būdą, aprašytą 4b bandyme (kristaliklis pridėtas 120 °C temperatūroje), ant atausinto plieno diržo per 30 sekundžių susidarė gražios dalelės. Dalelės susidėjo iš homogeniškų sukietėjusių CaN-AN CaCl_2 dalelių.

8 pavyzdys – CN ir KN mišinys

Lydalas, susidedantis iš 74 masės % CN, 14 masės % KN, ir 12 masės % vandens, buvo pagamintas išgarinant vandenį iš CN-KN- H_2O tirpalo. Lydalo temperatūra buvo sumažinta iki 86 °C, maždaug 5-6 °C žemiau už kristalizacijos temperatūrą. 3 masės % smulkiai sumalto kristaliklio buvo rūpestingai įmaišyta ir lašeliams leista kristi ant šalto metalo diržo (23 °C).

Per 50-60 sekundžių ant lėkštės susidarė kietos pastilės/dalelės.

Geras kristaliklis pagamintas leidžiant lydalo kompozicijai kristalintis eksikatoriuje 2-3 dienas, o po to susidariusi kieta medžiaga sumalta į miltelius.

Taigi, panaudojant:

- tinkamą lydalą arba CN-vandens kompoziciją,
- tinkamą lydalo temperatūrą (kristalinimosi taško temperatūroje arba žemiau),
- tinkamą kristaliklio medžiagą (susidedančios iš kietiklio medžiagos pusiausvirųjų fazių),
- aušinimo diržą arba tokią pat sistemą, kuri leidžia kristalintis 20-70 sekundžių arba daugiau,

galima surasti būdą, kuriuo gautų kietas CN daleles (CN+kristalizacinis vanduo) be AN. Būdas gali būti pritaikytas kietų nitratų sistemų, turinčių Ca, Mg, K, Na, NH_4 , arba šių nitratų mišinių arba nitratų ir chloridų mišinių gavimui.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nitratų turinčių produktų (trąšų, techninių produktų) gamybos būdas iš peršaldytų lydalų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad XN-vandens tirpalą išgarina iki 50-99,8 masės % XN kiekio, kur X yra vienas arba daugiau, parinktų iš Ca, Mg, NH_4 , Na ir K, kai N yra nitratas, lydalą aušina iki kristalizacijos taško ir laiko toje temperatūroje arba žemiau, po to į lydalą įdeda smulkiai susmulkintus kietus XN miltelius, susidedančius iš pusiausvirųjų fazių, kai po lydalo lašų susidarymo leidžiama ataušti ir sukietėti per iki 70 sekundžių laikotarpį.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad XN kiekis yra 70-99,5 masės %.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aušinimo diržą panaudoja dalelių sukietėjimui.

4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad diržą aušina oru, vandeniu, alyva arba kita aplinka.

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lydalo lašus aušina ir sukietina per 20-70 sekundžių.

6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad temperatūrą palaiko geriau 0-10 °C žemiau lydalo pradinio kristalizacijos taško.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pagamina kalcio nitratai ir kristalikiu naudoja $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gauna daleles, turinčias dalelės dydį tarp 0,2 ir 0,8 mm, geriau, kai tarp 0,4 ir 0,6 mm.

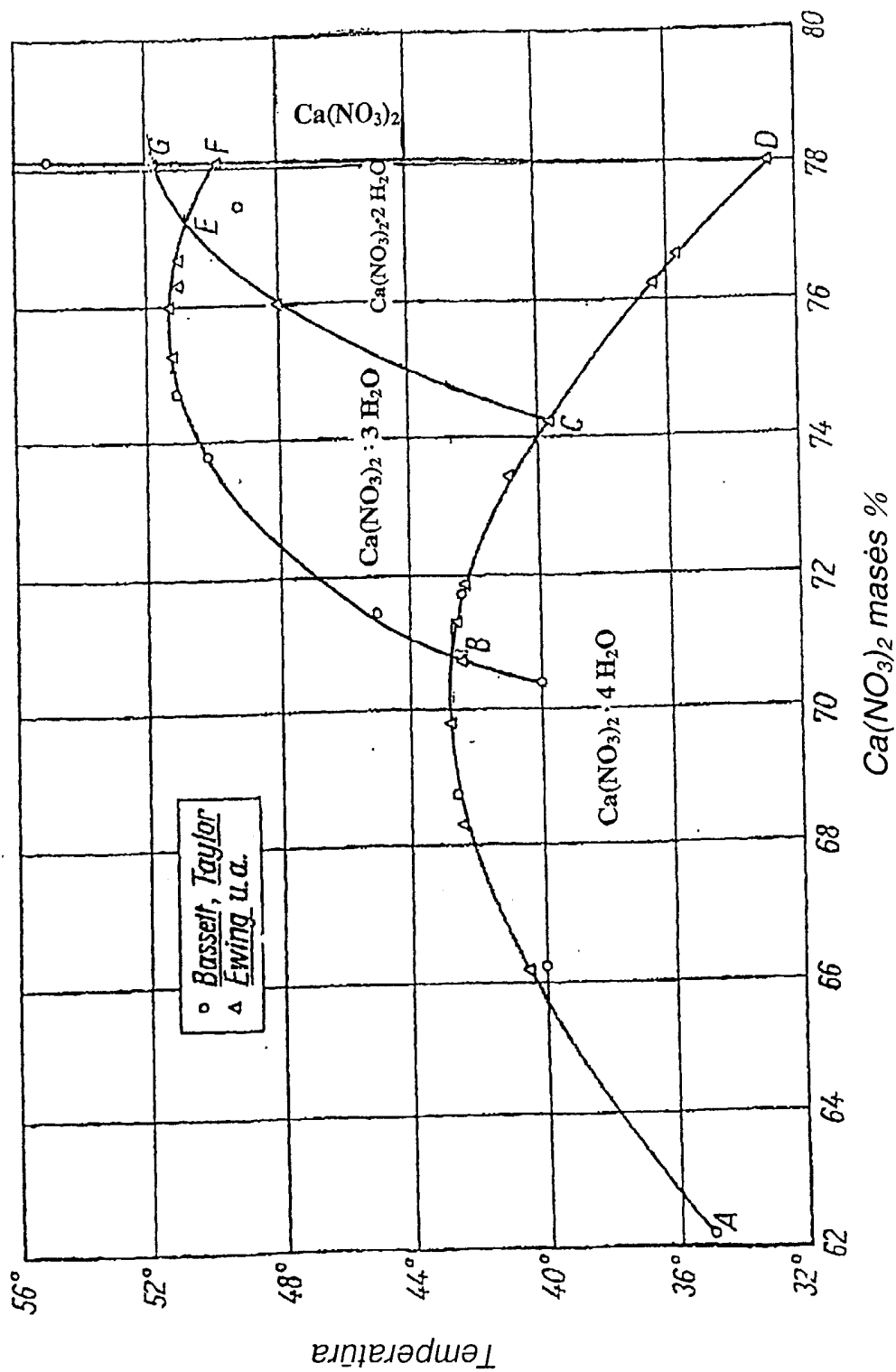
LT 5342 B

9. Būdas pagal 1 punkta, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dalelės padarytos iš lydalo, susidedančio iš 74 masės % kalcio nitrato, 14 masės % kalio nitrato ir 12 masės % vandens.

10. Būdas pagal 1 punkta, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kietosios dalelės susideda iš nitratų, chloridų ir kristalizacinio vandens homogeninio cheminio mišinio.

11. Būdas pagal 10 punkta, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kietosios dalelės pagamintos iš lydalo, pagrindinai susidedančio iš 50 masės % kalcio nitrato, 4 masės % amonio nitrato, 26,5 masės % kalcio chlorido ir 18-20 masės % vandens.

1/1



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistema

Fig. 1