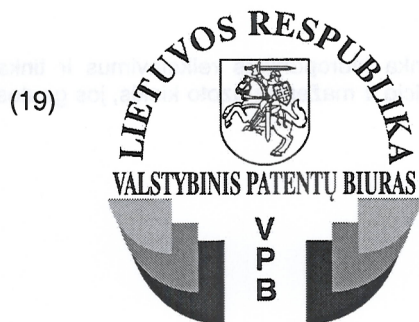




(10) **LT 5668 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5668** (51) Int. Cl. (2006): **C05C 5/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2008 062**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2008 08 13**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2010 02 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2010 07 26**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Lina TATARIŠKINAITĖ, LT
Romas MAŽEIKA, LT
Aldona CIGIENĖ, LT
Andrejus ŠOSTAKAS, LT
Vytautas VENCKŪNAS, LT
- (73) Patento savininkas:
AKCINĖ BENDROVĖ „ACHEMA“, Jonalaukio k., Ruklos sen., LT-55550
Jonavos r., LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Aldona PACEVIČIENĖ, A. Mickevičiaus g. 29-6, LT-44245 Kaunas, LT

- (54) Pavadinimas:
Skystosios kalcio nitrato trąšos ir jų gavimo būdas
- (57) Referatas:

Išradimas priklauso skystųjų trąšų gamybos sričiai ir gali būti panaudotas gaminant skystąsias kalcio nitrato trąšas. Skystosios kalcio nitrato trąšos gaunamos iš 30-57 % koncentracijos azoto rūgšties tirpalo ir negesintų kalkių. Šiose trąšose kalcio nitrato koncentracija yra 34-58,6 %, o jų maisto medžiagų sudėtis yra sekanti, masės %: azotas 5,8 – 10, kalcis 11,6-20, magnis 0,5-2, 0. Šių trąšų gavimo būdas apima negesintų kalkių laipsnišką skaidymą azoto rūgšties tirpalu, gauto reakcijos mišinio neutralizavimą ir standartizavimą negesintomis kalkėmis, standartizuoto tirpalo nusistovėjimą, po to gautos kalcio nitrato suspensijos atskyrimą nuo nuosėdų ir nuosėdų arba nuosėdų ir atskirtos suspensijos filtravimą. Gaunami du produktai: pirmasis produktas – skystosios kalcio nitrato trąšos (suspensijos pavidalo), tinkamos augalams papildomai tręšti purškiant, ir antrasis

produktas (po filtravimo) - skystosios kalcio nitrato trąšos, kurios atitinka hidroponikos reikalavimus ir tinka pagrindiniam ir papildomam augalų tręšimui. Šiose trąšose yra didesnis kalcio ir mažesnis azoto kiekis, jos gautos nesudėtingu būdu iš vietinių žaliavų.

Išradimas priklauso skystųjų trąšų gamybos sričiai ir gali būti panaudotas trąšų pramonėje gaminant skystąsias kalcio nitrato trąšas.

Plačiai žinomas kalcio nitrato tetrahidrato, iš kurio vėliau pagaminamas kalcio nitrato tirpalas, gavimo būdas skaidant fosfatines rūdas azoto rūgštimi, atšaldant skaidymo tirpalą, atskiriant kalcio nitrato tetrahidrato kristalus ir juos išlydant, tačiau žinomuose techniniuose sprendimuose gauto lydalo (skaidymo tirpalo) tolimesnis apdorojimas yra skirtingas.

Žinomas kalcio nitrato tirpalo gavimo būdas, kai anksčiau aprašytu būdu gautas kalcio nitrato tetrahidratas apdorojamas neutralizuojant jį amoniaku bei standartizuojant pertekliniu amoniaku (perteklius 2 %) ir vandeniu. Gaunamas nuo 35 % iki 43 % koncentracijos kalcio nitrato tirpalas (SU autorinis liudijimas Nr. 1579900, TPK C 01 F 11/36, C 05 C 5/04, 1990).

Kitas žinomas kalcio nitrato tirpalo gavimo būdas, kai anksčiau nurodytu būdu gautas kalcio nitrato tetrahidrato lydalas nuo 70 °C iki 85 °C temperatūroje apdorojamas amonio karbonatu, po to atskiriamos susidariusios fluoro ir fosforo nuosėdos. Gaunamas nuo 29,7 % iki 33,2 % koncentracijos kalcio nitrato tirpalas su 1,8 – 2 kartus mažesniu fluoro ir fosforo kiekiu (SU autorinis liudijimas Nr. 1656831, TPK C 01 F 11/36, C 05 C 5/04, 1994).

Taip pat žinomas kalcio nitrato tirpalo gavimo būdas, kai nurodytu būdu gautas kalcio nitrato tetrahidratas apdorojamas kalcio karbonatu arba amonio karbonatu iki pH reikšmės nuo 3 iki 5, o gauta kalcio nitrato suspensija papildomai apdorojama šarminiu reagentu ir po to atskiriamos nuosėdos. Gaunamas nuo 35 % iki 45 % koncentracijos kalcio nitrato tirpalas (RU patentas Nr.2239601, TPK C 01 F 11/36, C 05 C 5/04, 2004).

Šių žinomų techninių sprendimų trūkumai: gamybos būdas yra sudėtingas ir negalima gauti didesnės kaip 45 % koncentracijos kalcio nitrato tirpalo. Be to, kalcio nitrato tirpale gaunamas padidintas fluoro ir fosforo junginių kiekis, nes kalcio nitrato tetrahidrato tirpalas pagaminamas skaidant fosfatines rūdas azoto rūgštimi.

Siūlomo išradimo artimiausias techninis sprendimas yra skystosios azoto trąšos ir jų gavimo būdas, apimantis dolomito skaidymą (20 – 58) % koncentracijos azoto rūgštimi, nuo 20 °C iki 100 °C temperatūroje, nuo 10 min. iki 90 min. ir skaidymo

tirpalo (kalcio nitrato tetrahidrato) apdorojimą: neutralizavimą amoniaku arba amoniako vandeniui iki pH reikšmės nuo 1,5 iki 7,5, standartizavimą karbamidu arba kitu azoto komponentu, kurio koncentracija yra nuo (1,1 - 99,0) % vandens tirpalas arba lydalas, ir filtravimą. Gaunamos skystosios azoto trąšos, kurių maisto medžiagų sudėtis yra tokia, masės %: azotas 16 – 26, kalcio oksidas 3 – 6, magnio oksidas 2 – 4, mikroelementai 0,01 – 1,00, vanduo iki 100 (LT patentas Nr. 4571, TPK C 05 C 13/00, C 05 G 5/00, 1999).

Šių žinomų trąšų ir jų gavimo būdo trūkumai: gaunamos skystosios azoto trąšos, kuriose kalcio nitrato koncentracija yra nedidelė (nuo 8,8 % iki 17,6 %), nes jas sudaro įvairių cheminių junginių (amonio nitrato, magnio nitrato, kalcio nitrato, karbamido, sulfatų, chloridų, karbonatų, nitratų, oksidų, chalatinių, molibdatų, boro rūgšties, boro mineralų, selenatų ar jodidų) mišinys, kuriame kalcio nitratas nėra pagrindinis komponentas. Be to, gautose trąšose yra pastovus kalcio oksido ir magnio oksido santykis ($\text{CaO} : \text{MgO}$ yra 1,5 : 1,0), o agrochemikai rekomenduoja tręšti skystosiomis trąšomis, kuriose CaO ir MgO santykis būtų nuo (2,5 : 1) iki (6 : 1). Taip pat nėra nurodyta, kad gautos trąšos atitinka hidroponikos reikalavimus.

Išradimo tikslas yra skystosios kalcio nitrato trąšos, atitinkančios hidroponikos reikalavimus ir agrochemikų rekomendacijas, turinčios iki 20 % kalcio ir iki 10 % azoto, pagamintos paprastesniu būdu iš vietinių žaliavų, taip pat esančios be anksčiau nurodytų trūkumų.

Šis tikslas pasiekiamas taip: skystosios kalcio nitrato trąšos gaunamos iš negesintų kalkių, kurios skaidomos nuo 30 % iki 58 % koncentracijos azoto rūgšties tirpalu (1,5 - 2,5) val., po to reakcijos mišinys maišomas 1 val. Gautas skaidymo tirpalas apdorojamas (neutralizuojamas ir standartizuojamas) negesintomis kalkėmis iki pH reikšmės nuo 4 iki 5, po to tirpalas maišomas 2 val. ir paliekamas nusistovėti 15 val. Po nusistovėjimo gautas tirpalas, kurio pH yra nuo 3 iki 7,5, atskiriamas nuo nuosėdų. Atskyrus tirpalą, gaunamas pirmasis produktas – suspensijos pavidalo kalcio nitrato trąšos. Nuosėdos arba kalcio nitrato suspensija ir nuosėdos filtruojamos, o po filtravimo gaunamas filtratas yra antrasis galutinis produktas – skystosios kalcio nitrato trąšos. Be to, negesintos kalkės azoto rūgšties tirpalu skaidomos laipsniškai: 50 % jų kiekio skaidoma temperatūroje iki 70 °C, 25 % jų kiekio skaidoma nuo 80 °C iki 90 °C temperatūroje, po to likę 25 % jų kiekio skaidoma nuo 90 °C iki 100 °C temperatūroje. Gautas pirmasis produktas – kalcio nitrato suspensija – tinka augalams papildomai tręšti purškiant, o antrasis produktas

– skystosios kalcio nitrato trąšos - atitinka hidroponikos reikalavimus ir tinka naudoti drėkinimo ir laistymo irigacinėse, kapiliarinėse, lašinėse ir kitokiose sistemose. Gaunamos trąšos, kuriose kalcio nitrato koncentracija yra nuo 34,0 % iki 58,6 % , o jų maisto medžiagų sudėtis yra tokia, masės %:

azotas 5,8 – 10

kalcis 11,6 - 20

magnis 0,5 – 2.

Išradimo esmė atskleidžiama 1 ir 2 lentelėse pateiktais pavyzdžiais ir 1 brėžinyje pateikta skystųjų kalcio nitrato trąšų gavimo schema.

1 lentelė. Pirminių medžiagų, naudojamų skystųjų kalcio nitrato trąšų gavimui, sudėtis

Pavyzdžio Nr.	Negesintos kalkės, g	Azoto rūgšties vandeninis tirpalas	
		koncentracija, %	kiekis, g
1	194	50	645
2	192	50	645
3	142	30	641

2 lentelė. Skystųjų kalcio nitrato trąšų sudėtis ir savybės

Pavyzdžio Nr.	Kalcio nitrato $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ koncentracija trąšose, %	Maisto medžiagų sudėtis, masės %			Fizikinės savybės		
		Azotas (N)	Kalcis (Ca)	Magnis (Mg)	$t_{kr}, ^\circ\text{C}$	ρ (tankis), g/cm^3	pH reikšmė
1	58,6	10	20	0,5	- 44	1,495	5,84
2	47,12	8,05	16,09	0,6	- 44	1,500	3,91
3	34,0	5,8	11,6	0,55	-43	1,480	5,37

Skystosios kalcio nitrato trąšos gaunamos iš pirminių medžiagų - negesintų kalkių, azoto rūgšties ir vandens, kurių savybės pateikiamos toliau.

Negesintos kalkės yra karbonatingų uolienu degimo produktas – daug kalcio turintys milteliai, kurie aktyviai reaguoja su vandeniu ir reakcijos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis. Naudojamos kalcitinės kalkės CL 80 arba CL 90, kuriose CaO ir MgO yra nuo 80 % iki 99 % (iš jų MgO iki 5 %). Bandomieji skystųjų kalcio nitrato trąšų pavyzdžiai buvo pagaminti iš AB “Naujasis kalcitas” (Lietuva) gaminamų negesintų kalkių CL 80, CL 90, kurių savybės pateiktos 3 lentelėje. Šios

kalkių rūšys pasirinktos dėl to, kad jose yra didžiausias CaO kiekis, kuris svarbus siekiant didžiausios kalcio nitrato koncentracijos trąšose. Be to, CL 80 ir CL 90 negesintose kalkėse yra mažiausias nepageidaujamų karbonatų ir sulfidų kiekis.

3 lentelė. AB „Naujasis kalcitas“ gaminamų negesintų kalkių sudėtis

Negesintų kalkių rūšis	Sudėtis, masės %				
	CaO + MgO	MgO	CO ₂	SO ₃	Laisvosios kalkės
Kalcitinės kalkės CL90	≥ 90	≤ 5	≤ 4	≤ 2	-
Kalcitinės kalkės CL80	≥ 80	≤ 5	≤ 7	≤ 2	-

Azoto rūgštis – cheminė formulė HNO₃, naudojamas nuo 30 % iki 58 % koncentracijos azoto rūgšties vandeninis tirpalas.

Vanduo – naudojamas bedruskis vanduo.

Skystųjų kalcio nitrato trąšų gavimo būdas realizuojamas pagal schemą, pateiktą 1 brėž.

Į reaktorių 1 supilamas iš talpyklos 2 azoto rūgšties tirpalas, po to įjungiamas reaktoriaus 1 maišyklė ir, nenutrūkstamai maišant ne mažesniu kaip 120 aps/min greičiu, į reaktorių 1 laipsniškai pilamos iš talpyklos 3 negesintos kalkės ne didesnėmis kaip 1 kg porcijomis ir stebima temperatūra reaktoriuje 1. Pirmieji du negesintų kalkių ketvirtadaliai (50 %) supilami tokiu greičiu, kad temperatūra reaktoriuje neviršytų 70 °C, nes viršijus šią temperatūrą smarkiai išsiskiria azoto oksidai. Trečiasis negesintų kalkių ketvirtadalis (25 %) supilamas tokiu greičiu, kad reakcijos mišinio temperatūra neviršytų nuo 80 °C iki 90 °C ribų. Ketvirtasis negesintų kalkių ketvirtadalis (likę 25 %) supilamas palaikant reakcijos mišinio temperatūrą nuo 90 °C iki 100 °C. Per greitai supilant trečiąjį ir ketvirtąjį negesintų kalkių ketvirtadalius ir dėl to viršijus nurodytas temperatūrų ribas, reaktoriuje 1 reakcijos mišinys smarkiai putoja ir gali išsipilti per reaktoriaus 1 viršų. Negesintų kalkių supylimo trukmė yra nuo 1,5 val. iki 2,5 val. Supylus visą negesintų kalkių kiekį, reakcijos mišinys maišomas 1 val. Po to matuojama mišinio pH reikšmė, kuri turi būti ne mažesnė kaip 4,0. Jei pH reikšmė mažesnė, mišinys standartizuojamas pilant į reaktorių 1 po 1 kg negesintų kalkių tol, kol pasiekama pH reikšmė 4,0. Reakcijos mišinys nuo paskutinio negesintų kalkių supylimo maišomas 2 val. Ilgesnis reakcijos mišinio maišymas reikalingas tam, kad po nusistovėjimo būtų

galima gauti didesnę skaidriosios trąšų fazės kiekį. Baigus maišyti, išjunginama maišyklė ir paliekamas reakcijos mišinys reaktoriuje 1 nusistovėti ne mažiau kaip 15 valandų. Tirpalui nuskaidrėjus (paviršiuje susidarius skaidriam kalcio nitrato tirpalui), nuo paviršiaus dekantavimo būdu atskiriama skystoji fazė, kurios pH reikšmė yra nuo 3 iki 7,5, ir ji iš reaktoriaus 1 nupilama į talpyklą 4, gaunamas pirmasis produktas P1 – kalcio nitrato suspensija. Reaktoriuje 1 nusistovėjusios nuosėdos išpilamos į talpyklą 5. Nuosėdos yra purios, lengvai susidrumscia, todėl kalcio nitrato tirpalas nuo mišinio paviršiaus dekantuojamas labai palengva. Nuosėdos arba kalcio nitrato suspensija ir nuosėdos filtruojamos filtravimo įranga 6, kurios filtro porų skersmuo yra 25 μm , po filtravimo gaunamas antrasis galutinis produktas P2 – skystosios kalcio nitrato trąšos. Produktas P1 – kalcio nitrato suspensija – tinka augalams papildomai tręšti purškiant, o antrasis produktas P2 – skystosios kalcio nitrato trąšos – atitinka hidroponikos reikalavimus ir gali būti naudojamos tręšiant augalus laistymo ir drėkinimo sistemomis.

Siūlomo techninio sprendimo pranašumai: galima gauti du produktus: pirmąjį produktą – skystąsias kalcio nitrato trąšas (suspensijos pavidalo), kurios gali būti panaudotos augalams papildomai tręšti, ypač tinka jomis išpurkšti šiltnamyje auginamus augalus, kad jie intensyviau augtų, žydėtų bei derėtų, ir antrąjį produktą – skystąsias kalcio nitrato trąšas, kurios atitinka hidroponikos reikalavimus ir gali būti panaudotos įvairiose laistymo (irigacinėse, kapiliarinėse, lašinėse) ir drėkinimo sistemose. Be to, šiose trąšose kalcio nitrato koncentracija yra iki 58,6 %, todėl jose yra didesnis kalcio kiekis ir trąšos tinka skystųjų trąšų mišinių gamybai. Būdo pranašumai: paprastesnė gamybos technologija, nereikalinga speciali įranga, trąšos gaunamos iš mažiausio komponentų skaičiaus – negesintų kalkių, azoto rūgšties ir bedruskio vandens. Šios žaliavos yra vietinės kilmės ir prieinamos. Kalcio nitrato tirpale yra didelis kiekis kalcio (nuo 11,6 % iki 20,0 %) ir mažas kiekis magnio (nuo 0,5 % iki 2,0 %), todėl atitinkamais santykiais maišant šį tirpalą su magnio nitrato tirpalu gali būti pagaminamos skystosios kalcio–magnio nitrato trąšos, kuriose Ca ir Mg santykis kaip ir rekomenduoja agrochemikai būtų nuo (2,5 : 1) iki (6 : 1).

Tręšiant skystosiomis kalcio nitrato trąšomis, augalai apsaugomi nuo fiziologinių ligų, augalų stiebai, žiediniai pumpurai ir lapai auga taisyklingos formos. Vaisinių daržovių (pomidorų, paprikų) vaisiai yra apsaugomi nuo viršūninio puvinio, auga sveiki ir dideli. Purškiant vaismedžius, vaisiai gauna pakankamai kalcio, dėl to jie įgauna gražią spalvą, o jų minkštumas neapkarsta ir nepūva. Vaisiai

ilgiau išsilaiko sandėliuose. 2007 metais Lietuvos žemdirbystės institutas atliko agrocheminius tyrimus ir nustatė, kad obelių, vasarą purkštų skystosiomis kalcio nitrato trąšomis, vaisiai – obuoliai - sandėliuojant išsilaikė 8 mėnesius. Lyginant su nepurkštomis obelėmis, gauta nuo 10 % iki 12 % mažesni natūralūs obuolių nuostoliai, apie 20 % mažiau supuvusių, daugiau sveikų ir tvirtu minkštimu obuolių.

Siūlomas išradimas gali būti panaudotas trąšų pramonėje gaminant skystąsias kalcio nitrato trąšas, tinkamas pagrindiniam ir papildomam augalų tręšimui bei atitinkančias hidroponikos reikalavimus. Taip pat gautos trąšos gali būti panaudotas gaminant skystųjų trąšų mišinius.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skystosios kalcio nitrato trąšos, kuriose yra azoto, kalcio, magnio komponentų ir vandens, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad trąšose kalcio nitrato koncentracija yra nuo 34,0 % iki 58,6 %, o jų maisto medžiagų sudėtis yra tokia, masės %:

azotas	5,8 – 10
kalcis	11,6 – 20
magnis	0,5 – 2,0

2. Skystosios kalcio nitrato trąšos, kaip nurodyta 1 punkte, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad kalcio ir magnio komponentas yra negesintos kalkės.

3. Skystosios kalcio nitrato trąšos, kaip nurodyta 1 ir 2 punktuose, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad negesintos kalkės yra kalcitinės, kuriose yra daugiau kaip 80 % kalcio oksido ir magnio oksido, iš jų iki 5 % magnio oksido.

4. Skystosios kalcio nitrato trąšos, kaip nurodyta 1 punkte b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad azoto komponentas yra nuo 30 % iki 58 % koncentracijos azoto rūgšties vandeninis tirpalas.

5. Skystųjų kalcio nitrato trąšų, kaip nurodyta 1, 2, 3 ir 4 punktuose, gavimo būdas, apimantis žaliavos skaidymą azoto rūgštimi ir skaidymo tirpalo apdorojimą b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad azoto rūgštimi skaidomos negesintos kalkės, o skaidymo tirpalas apdorojamas negesintomis kalkėmis.

6. Būdas, kaip nurodyta 5 punkte, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad negesintos kalkės skaidomos laipsniškai: 50 % jų kiekio skaidoma temperatūroje iki 70 °C, 25 % jų kiekio skaidoma nuo 80 °C iki 90 °C temperatūroje, po to likę 25 % jų kiekio skaidoma nuo 90 °C iki 100 °C temperatūroje.

7. Būdas, kaip nurodyta 5 ir 6 punktuose, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad negesintos kalkės skaidomos nuo 1,5 val. iki 2,5 val., po to reakcijos mišinys maišomas 1 val.

8. Būdas, kaip nurodyta 5, 6 ir 7 punktuose, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad skaidymo tirpalas apdorojamas standartizuojant negesintomis kalkėmis iki pH reikšmės nuo 4 iki 5, po to tirpalas maišomas 2 val. ir paliekamas nusistovėti 15 val., po nusistovėjimo gautas tirpalas, kurio pH reikšmė yra nuo 3 iki 7,5, atskiriamas nuo nuosėdų ir gaunamos suspensijos pavidalo kalcio nitrato trąšos, tinkamos augalams papildomai tręšti purškiant.

9. Būdas, kaip nurodyta 5, 6, 7 ir 8 punktuose, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad filtruojama nuosėdos arba kalcio nitrato suspensija ir nuosėdos, gaunamas filtratas – skystosios kalcio nitrato trąšos, kurios atitinka hidroponikos reikalavimus.