

(19)



(10) **LT 5680 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5680** (51) Int. Cl. (2006): **C05C 5/00**
C01F 5/00
- (21) Paraiškos numeris: **2008 064**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2008 08 25**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2010 03 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2010 08 25**
- (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. sav., LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Aldona PACEVIČIENĖ, A. Mickevičiaus g. 29-6, LT-44245 Kaunas, LT

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

Išradimas priklauso skystųjų trąšų gamybos sričiai ir gali būti panaudotas trąšų pramonėje gaminant skystąsias magnio nitrato trąšas. Išradimo esmė: dviejų rūšių skystosios magnio nitrato trąšos gautos paprastesniu būdu iš mažesnės koncentracijos (32 - 40)% azoto rūgšties vandeninio tirpalo ir magnezito, jį skaidant žemesnėje temperatūroje, kuriose yra didesnė (nuo 36,2 % iki 41,5 %) koncentracija magnio nitrato, o jų maisto medžiagų augalams sudėtis yra (6,85 - 7,85) % azoto ir (9,79 - 11,22) % magnio oksido. Šios trąšos gaunamos taip: magnezitas, kurio sudėtyje yra ne mažiau kaip 86 % magnio oksido, 1,0 val. - 2,0 val. skaidomos azoto rūgšties vandeniniu tirpalu iki 70 °C

LT 5680 B

temperatūroje, gautas reakcijos mišinys maišomas 1 val., po to skaidymo tirpalas standartizuojamas magnезitu iki pH 4, maišomas 2 val. ir paliekamas nusistovėti ne mažiau kaip 15 val. Po nusistovėjimo dekantavimo būdu atskiriamas nuo nuosėdų pirmasis produktas – suspensinės magnio nitrato trąšos (pH 4-7,5), kurios gali būti naudojamos augalams papildomai tręšti laistant. Filtruojamos nuosėdos arba nuosėdos ir magnio nitrato suspensija, gaunamas antrasis produktas - skystosios magnio nitrato trąšos, kurios atitinka hidroponikos reikalavimus ir gali būti naudojamos įvairiose laistymo bei drėkinimo sistemose bei gaminant skystųjų trąšų mišinius. Gautose trąšose yra didesnis magnio kiekis, jos gautos paprastesniu būdu ir kuriuo mažiausia žalingų azoto oksidų išgaravimo tikimybė.

LT 2280 B

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

Žinomas magnio nitrato tirpalo gavimo būdas, kai (37,7 – 39,9) % koncentracijos magnio nitrato tirpalas gaunamas magnezito vandeninę suspensiją sumaišius su bario druskos priedu ir apdorojus 45 % koncentracijos azoto rūgšties tirpalu (95 – 105) °C temperatūroje, o gautą reakcijos mišinį neutralizavus magnезitu ir jį nufiltravus (SU autorinis liudijimas Nr. 1165633, TPK C 01 F 5/38, 1985).

Šio žinomo techninio sprendimo trūkumai: pagaminamas magnio nitrato tirpalas, kuriame magnio nitrato didžiausia koncentracija yra 39,9 %, magnezitas skaidomas didelės koncentracijos (45%) azoto rūgšties vandeniniu tirpalu aukštoje temperatūroje (95 – 105 °C), todėl į aplinką skaidymo metu gali išgaruoti nuodingi azoto oksidai. Magnezito vandeninės suspensijos ruošimas apsunkina gamybos procesą, tam reikia papildomų laiko ir energetinių sąnaudų. Be to, nurodytu būdu gaunamas magnio nitrato tirpalas gali būti naudojamas chemijos pramonėje gaminant magnio oksidą ar kitus magnio junginius, bet nėra skirtas augalų tręsimui, todėl autoriniame liudijime nėra nurodyta ar šis tirpalas atitinka hidroponikos reikalavimus.

Siūlomo išradimo artimiausias techninis sprendimas yra magnio nitrato tirpalo gavimo būdas, kai (32–40) % magnio nitrato tirpalas gaunamas magnio oksido, hidroksido ar karbonato vandeninę suspensiją apdorojus (50–60) % azoto rūgšties tirpalu iki pH (5,0–6,0) ir gautą reakcijos mišinį nufiltravus (EP patentas Nr. 0107870, TPK C 01 F 5/38, C 05 C 1/02, 1984).

Šio techninio sprendimo trūkumai: azoto rūgšties vandeninis tirpalas yra dozuojamas į gamtines žaliavas, kurios yra praskiestos vandeniu, todėl pagaminamas mažesnės koncentracijos (iki 40 %) magnio nitrato tirpalas. Trąšų gamybos metu naudojamas labai didelės koncentracijos (50–60 %) azoto rūgšties vandeninis tirpalas, dėl to yra didelė tikimybė, kad juo skaidant magnio oksido, hidroksido ar karbonato vandeninę suspensiją į aplinką išgaruos nuodingi azoto oksidai. Magnio žaliavų vandeninės suspensijos ruošimas apsunkina ir pabrangina gamybos procesą, reikalinga papildoma įranga bei priemonės suspensijos stabilumui palaikyti. Magnio nitrato atskyrimui nuo nuosėdų būtinas reakcinio mišinio filtravimas. Patente nurodytu būdu pagaminamas magnio nitrato tirpalas yra skirtas

naudoti kaip priedas gaminant birias amonio nitrato trąšas, jis nėra skirtas augalų tręšimui, todėl nėra nurodyta ar šis tirpalas atitinka hidroponikos reikalavimus.

Išradimo tikslas yra skystosios magnio nitrato trąšos ir paprastesnis jų gavimo būdas, kuriuo galima gauti dvi trąšas - skystąsias magnio nitrato trąšas, atitinkančias hidroponikos reikalavimus, ir suspensines magnio nitrato trąšas, kuriose būtų iki 41,5 % magnio nitrato, jų gavimui naudojant mažesnės koncentracijos azoto rūgšties tirpalą ir žemesnėje temperatūroje skaidant žaliavą, kad būtų mažiausia azoto oksidų išgaravimo tikimybė.

Šis tikslas pasiekiamas taip: skystosios magnio nitrato trąšos gaunamos (1 – 2) val. magnezitą dozuoiant į (32 – 40) % koncentracijos azoto rūgšties tirpalą tokiu greičiu, kad reakcinio mišinio temperatūra nebūtų aukštesnė kaip 70 °C. Baigus dozavimą, reakcijos mišinys 1 val. maišomas, o vėliau apdorojamas (neutralizuojamas ir standartizuojamas) magnezitu iki pH 4, po to vėl maišomas 2 val. ir paliekamas nusistovėti 15 val. Po nusistovėjimo gautas tirpalas, kurio pH (4 – 7,5), dekantavimo būdu atskiriamas nuo nusistovėjusių nuosėdų. Atskyrus tirpalą, gaunamas pirmasis produktas – suspensinės magnio nitrato trąšos. Šios trąšos ir nuosėdos gali būti kartu filtruojamos. Po filtravimo gaunamas antrasis galutinis produktas – skystosios magnio nitrato trąšos. Gautas pirmasis produktas – suspensinės magnio nitrato trąšos - tinka augalams papildomai tręsti juos laistant, o antrasis produktas – skystosios magnio nitrato trąšos - atitinka hidroponikos reikalavimus ir tinka naudoti drėkinimo ir laistymo irigacinėse, kapiliarinėse, lašelinėse ir kitokiose sistemose. Gaunamos trąšos, kuriose magnio nitrato koncentracija yra nuo 36,2 % iki 41,5 % , o jų maisto medžiagų sudėtis yra tokia, masės %:

azotas	6,85 – 7,85
magnio oksidas	9,79 – 11,22.

Skystosios magnio nitrato trąšos pagaminamos iš pirminių medžiagų – magnezito ir azoto rūgšties vandeninio tirpalo, kurių savybės pateikiamos toliau.

Magnezitas yra vienas pagrindinių gamtoje randamų magnio mineralų ($MgCO_3$), kuriame, priklausomai nuo rūšies, yra nuo 87 % iki 94 % magnio oksido (MgO). AB “Achema” laboratorijoje ištirti įvairių rūšių magnezito pavyzdžiai, kurių sudėtis pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Magnezito rūšių sudėtis

Magnezito rūšis (tiekejās)	Sudėtis								
	CaO, %	MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Netirpios medžiagos, %	Anglies masės dalis	Sulfatai, %	Kaitinimo nuostoliai, %	Drėgmė, %
PMK-83 (ООО „Группа Магнезит“, Rusija)	1,12	87,06	1,3	-	1,64	-	-	6,06	0,84
PMK-87 (ООО „Группа Магнезит“, Rusija)	1,31	89,33	1,33	-	1,65	0,075	0,11	4,38	0,54
1M-1 (ООО „Группа Магнезит“, Rusija)	0,03	89,09	1,48	0,19	3,12	-	-	-	-
2M-1 (ООО „Группа Магнезит“, Rusija)	1,2	91,2	1,26	0,154	7,52	-	-	-	-
F2 (Lehman & Voss & Co, Vokietija)	2, 5	94	0,6	-	1,3	-	0,2	3,5	-

Skystųjų magnio nitrato trąšų gamybai gali būti naudojamas magnezitas, kuriame yra nemažiau kaip 86 % magnio oksido (MgO).

Azoto rūgšties vandeninis tirpalas – gaunamas iš azoto rūgšties (cheminė formulė HNO₃) ir bedruskio vandens. Skystųjų magnio nitrato trąšų gavimui naudojamas nuo 32 % iki 40 % koncentracijos azoto rūgšties vandeninis tirpalas.

Išradimo esmė atskleidžiama 2, 3, 4 lentelėse pateiktais pavyzdžiais ir 1 brėžinyje pateikta skystųjų magnio nitrato trąšų gavimo schema.

2 lentelė. Žaliavų, naudojamų skystųjų magnio nitrato trąšų gavimui, kiekiai

Pavyzdžio Nr.	Magnezitas, kg	Azoto rūgšties vandeninis tirpalas	
		koncentracija, %	kiekis, kg
1	111	40	711
2	113	35	812
3	113	32	900

3 lentelė. Reakcijos mišinio, iš jo gautų magnio nitrato trąšų bei nuosėdų kiekis ir trąšų išvaizda

Pavyzdžio Nr.	Reaktoriuje pagaminto mišinio tūris, m ³	P ₁ produktas – suspensinės magnio nitrato trąšos		P ₂ produktas – skystosios magnio nitrato trąšos		Š ₁ nuosėdos (gautos po nusistovėjimo) m ³	Š nuosėdos (gautos po filtravimo ir išdžiovintos kambario temperatūroje), kg
		Išvaizda	Kiekis, m ³	Išvaizda	Kiekis, m ³		
1	0,610	Šviesiai geltonas, skaidrus su iki 3 % bendro tūrio rusvų nuosėdų	0,540	Šviesiai geltonas, skaidrus	0,010	0,070	52,37
2	0,650	Šviesiai geltonas, skaidrus su iki 3 % bendro tūrio rusvų nuosėdų	0,470	Šviesiai geltonas, skaidrus	0,115	0,180	45,0
3	0,690	Bespalvis skaidrus su iki 3 % bendro tūrio rusvų nuosėdų	0,540	Bespalvis skaidrus	0,080	0,150	53,64

Visas P₁ produktas – suspensinės magnio nitrato trąšos gali būti filtruojamos kartu su nuosėdomis ir po filtravimo gaunamas toks pat kiekis skystųjų magnio nitrato trąšų.

4 lentelė. Skystųjų magnio nitrato trąšų sudėtis ir savybės

Pavyzdžio Nr.	Magnio nitrato Mg(NO ₃) ₂ koncentracija trąšose, %	Maisto medžiagų sudėtis, masės %		Fizikinės savybės			Magnezito suskaidymo laipsnis, %
		Azotas (N)	Magnio oksidas (MgO)	t _{kr} , °C	ρ (tankis), g/cm ³	pH	
1	41,50	7,85	11,22	18,0	1,381	5,12	85
2	40,07	7,58	10,83	-0,25	1,351	5,78	92
3	36,23	6,85	9,79	-13,5	1,299	7,39	84

Iš pateiktų skystųjų magnio nitrato trąšų trijų pavyzdžių efektyviausios yra pirmojo pavyzdžio trąšos, nes jose yra didžiausia magnio oksido koncentracija (11,2 %).

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

Į reaktorių 1 supilamas iš talpyklos 2 nustatytos koncentracijos azoto rūgšties vandeninis tirpalas, po to įjungiamo reaktoriaus 1 maišyklė ir, nenutrūkstamai maišant ne mažesniu kaip 120 aps/min greičiu, į reaktorių 1 laipsniškai pilamas iš talpyklos 3 magnezitas ir stebima temperatūra reaktoriuje 1. Magnezitas pilamas tokiu greičiu, kad temperatūra reaktoriuje neviršytų 70 °C, nes viršijus šią temperatūrą į aplinką išsiskiria azoto oksidai. Magnezito supylimo trukmė yra nuo 1,0 val. iki 2,0 val. Supylus visą magnezito kiekį, reakcijos mišinys maišomas 1 val. Po to matuojamas mišinio pH, kuris turi būti ne mažesnis kaip 4,0. Jei pH nepakankamas, mišinys standartizuojamas neutralizuojant jį magnезitu iki pH 4. Reakcijos mišinys nuo paskutinio magnezito kiekio supylimo maišomas 2 val. Baigus maišyti, išjungiamo maišyklė ir paliekamas reakcijos mišinys reaktoriuje 1 nusistovėti ne mažiau kaip 15 valandų. Tirpalui nuskaidrėjus (paviršiuje susidarius apie 80 % bendro tūrio skaidraus tirpalo), nuo paviršiaus dekantavimo būdu atskiriamas pirmasis produktas P_1 – magnio nitrato suspensija, kurios pH yra nuo 4 iki 7,5 ir kurioje gali būti iki 3 % bendro tūrio purių nuosėdų. Suspensinės magnio nitrato trąšos iš reaktoriaus 1 nupilamos į talpyklą 4. Šios trąšos gali būti naudojamos kaip galutinis produktas arba sumaišomos su iš reaktoriaus 1 į talpyklą 5 išpiltomis nuosėdomis ir valomos filtru 6, kurio porų skersmuo yra 25 μm . Po filtravimo gautas filtratas yra antrasis galutinis produktas P_2 – skystosios magnio nitrato trąšos. Produktas P_1 – magnio nitrato suspensija – tinka augalams papildomai tręšti juos laistant, o antrasis produktas P_2 – skystosios magnio nitrato trąšos – atitinka hidroponikos reikalavimus ir tinka naudoti drėkinimo ir laistymo irigacinėse, kapiliarinėse, lašelinėse ir kitokiose sistemose.

Siūlomo techninio sprendimo pranašumai: paprastesnė gamybos technologija, į azoto rūgšties vandeninį tirpalą dozuojamas sausas, nepraskiestas vandeniu, magnezitas, todėl skystose trąšose gaunama didesnė magnio nitrato koncentracija (iki 41,5 %). Magnezito skaidymui naudojamas mažesnės nei analoge koncentracijos azoto rūgšties vandeninis tirpalas (nuo 32 % iki 40 %), skaidoma žemesnėje temperatūroje (iki 70 °C), todėl yra mažesnė nuodingų azoto oksidų išgaravimo į aplinką tikimybė. Be to, gali būti gaunamos dviejų rūšių trąšos: suspensinės magnio nitrato trąšos, tinkančios augalų tręsimui laistant, kurios gaunamos iš reakcijos mišinio dekantavimo būdu, nefiltruojant, ir skystosios magnio nitrato trąšos, atitinkančios hidroponikos reikalavimus, kurios gaunamos nufiltravus nuosėdas arba nuosėdas kartu su suspensinėmis magnio nitrato trąšomis.

Skystosios magnio nitrato trąšos pasižymi tuo, kad jose yra iki 11,2 % magnio oksido. Magnis yra antrinis maisto medžiagų augalams elementas. Žinoma, kad magnis neutralizuoja augaluose susidariusių druskų perteklių, įeina į chlorofilo ir fitino sudėtį, aktyvina fotosintezę ir daugelį fermentų, reguliuojančių fosforo junginių, baltymų ir ypač riebalų apykaitą. Trūkstant magnio neišsivysto chloroplastai, sunkiai vyksta fotosintezė, jaunuose rugių lapuose koncentruojasi

fosforo rūgštis ir nevyksta nukleoproteidų ir fosfatidų sintezė. Magnis skatina sacharozės kaupimąsi cukrinių runkelių šaknyse, krakmolo sintezę bulvėse ir javų sėklose, cukraus kaupimąsi vaismedžių kamienuose ir šaknyse. Taip pat magnis didina augalų atsparumą išorės veiksniams (šalčiui, sausrai) ir ligoms. Lietuvos dirvožemyje nėra pakankamai magnio, todėl augalus būtina papildomai tręsti trąšomis, kuriose yra magnio (Mineralinės trąšos, sudarė K. Pleševičius, Vilnius, 1973, 139 – 146 psl.).

Siūlomas išradimas gali būti panaudotas trąšų pramonėje gaminant papildomam tręšimui skirtas skystąsias magnio nitrato trąšas, atitinkančias hidroponikos reikalavimus ir tinkamas naudoti drėkinimo ir laistymo irigacinėse, kapiliarinėse, lašelinėse ir kitokiose sistemose, bei gaminant suspensines magnio nitrato trąšas, tinkamas papildomam augalų tręšimui laistant.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skystosios magnio nitrato trąšos, kuriose yra azoto, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad trąšose magnio nitrato koncentracija yra nuo 36,2 % iki 41,5 %, o jų maisto medžiagų sudėtis yra tokia, masės %:

azotas	6,85 – 7,85
magnio oksidas	9,79 – 11,22

2. Skystosios magnio nitrato trąšos, kaip nurodyta 1 punkte, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad magnis yra gautas iš magnezito.

3. Skystosios magnio 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 magnezitas yra kaustinis, kuriame yra ne mažiau kaip 86 % magnio oksido.

4. Skystosios magnio nitrato trąšos, kaip nurodyta 1 punkte b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad azotas yra gautas iš nuo 32 % iki 40 % koncentracijos azoto rūgšties vandeninio tirpalo.

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 skaidomas magnezitas azoto rūgšties vandeniniu tirpalu ir skaidymo tirpalas apdorojamas magnezitu.

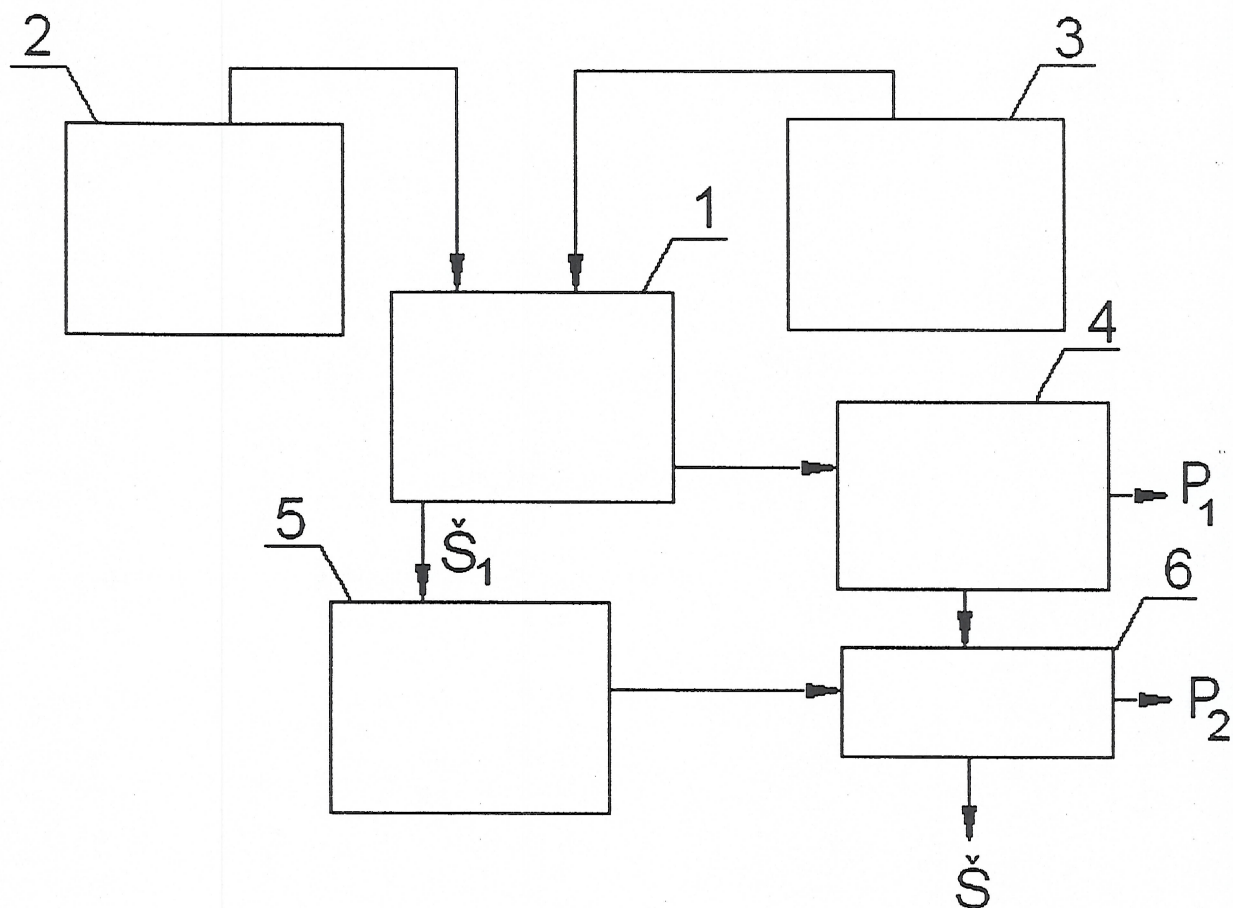
6. Būdas, kaip nurodyta 5 punkte, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnezitas skaidomas iki 70 °C temperatūroje.

7. Būdas, kaip nurodyta 5 ir 6 punktuose, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnezitas į azoto rūgšties vandeninį tirpalą dozuojamas nuo 1 val. iki 2 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 standartizuojamas neutralizuojant magnezitu iki pH 4, po to tirpalas maišomas 2 val. ir paliekamas nusistovėti ne mažiau kaip 15 val., o po

nusistovėjimo gautas tirpalas, kurio pH nuo 4 iki 7,5, dekantavimo būdu atskiriamas nuo nusistovėjusių nuosėdų ir gaunamos suspensinės magnio nitrato trąšos, tinkamos augalams papildomai tręšti laistant.

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 filtruojamos nuosėdos arba nuosėdos ir suspensinės magnio nitrato trąšos, gaunamas filtratas – skystosios magnio nitrato trąšos, kurios atitinka hidroponikos reikalavimus.



1 bréž.