

(19)



(10) **LT 6403 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **6403** (51) Int. Cl. (2017.01): **C05D 1/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2016 105**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2016-10-25**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2017-05-10**
- (45) Patent paskelbimo data: **2017-06-26**
- (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:
Kristina JANČAITIENĖ, LT
Rasa ŠLINKŠIENĖ, LT
Alfredas Martynas SVIKLAS, LT
- (73) Patent savininkas:
KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, Advokatų profesinė bendrija "Žabalienė ir partneriai
METIDA", Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Kalio dihidrofosfato gavimo būdas

- (57) Referatas:

Šis išradimas padidina kalio dihidrofosfato gamybos efektyvumą naudojant paprastesnį gavimo būdą ir pigesnes žaliavas – kalio chloridą ir amonio dihidrofosfatą, sumažinant produkto savikainą bei energetines sąnaudas ir aplinkos taršą. Iškeltas uždavinys įgyvendinamas kalio chloridą ir amonio dihidrofosfatą tirpinant vandenyje santykiu 0,2-0,8 : 0,8-0,2, esant 20-80 °C temperatūrai, tarp jų, priklausomai nuo temperatūros, 60-180 min. vykstant jonų mainų reakcijai ir susidarant kalio dihidrofosfatui, vėliau be papildomo aušinimo jam kristalizuojantis, susidariusią kristalinę kietąją fazę filtruojant ir džiovinant, o skystąją fazę (pokristalizacinį tirpalą) panaudojant skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

Išradimo sritis

Išradimas yra susijęs su fosforo kalio trąšų, tiksliau kalio dihidrofosfato gamybos būdu.

Technikos lygio aprašymas

Įprastu būdu (kalio šarmą arba potašą neutralizuojant fosforo rūgštimi) gaminamas kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4) yra labai koncentruota fosforo kalio trąša gėlėms, šiltnamio augalams, dekoratyviniams vaiskrūmiams ir vaismedžiams tręšti, tačiau labai brangi, nes gaminti naudojamos brangios žaliavos – kalio šarmas arba potašas bei terminė fosforo rūgštis.

Literatūroje yra aprašoma kalio dihidrofosfato ir kalio metafosfato) gamybos būdo technologija, kai yra naudojama daugiakomponentė sistema K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ // Cl^- , H_2PO_4^- - H_2O su išsūdymo stadija (S.A. Mazunin, V.L. Chechulin, S.A. Frolova, N.S. Kistanova, 2010, publikuota Khimicheskaya Promyshlennost', 2009, Vol. 87, No. 1, psl. 6–15).

Kitas literatūroje aprašytas kalio dihidrofosfato gavimo būdas, vykstant konversijos reakcijai tarp NaH_2PO_4 ir KCl , kai naudojama keturkomponentė sistema Na^+ , K^+ // Cl^- , H_2PO_4^- - H_2O skirtingose temperatūrose ir skirtingų koncentracijų (Agilar, 2004). Reaktoriuje, kuris kaitinamas vandens garais, kalio chloridas maišomas su natrio dihidrofosfatu ir cirkuliuojančiu tirpalu. Po 2 val. maišymo, susidariusi suspensija filtruojama, gautos NaCl nuosėdos džiovinamos, esant 110-115 °C temperatūrai. Pokristalizacinis tirpalas tiekiamas į vandeniu aušinamą kristalizatorių, susidariusios KH_2PO_4 nuosėdos praplaunamos vandeniu ir džiovinamos, esant 110-115 °C temperatūrai. Šiuo būdu gaunamas kalio dihidrofosfatas ir natrio chloridas. Tokioje technologijoje susidaro NaCl , kuris nenaudojamas trąšų pramonėje. Taip pat susidaro didelis kiekis perteklinio praplovimo vandens, kurio panaudojimas reikalauja papildomo apdorojimo ir šiluminės energijos.

Europos patentuose EP0104705 ir EP0104706 yra aprašytas kalio trąšų gamybos būdas, kai naudojant kalio chloridą ir amonio nitratą konversijos būdu vandeniniuose tirpaluose iškristalizuojamas ir pigiau negu klasikiniais metodais gaunamas kalio nitratas, bet kaip šalutinis produktas yra amonio chloridas, kurio

panaudojimas problematiškas. Be to šiame junginyje nėra augalams reikalingo fosforo ir kalio.

Artimiausias analogas yra atskleistas patente Nr. SU724488, kuriame kalio chlorido ir amonio ortofosfato sąveika (santykiu 1,0–1,3) vyksta vandeniniuose tirpaluose, esant 35–85 °C temperatūrai. Po maišymo ir aušinimo iki 0 °C - -5 °C, atskiriama išsikristalizavę kalio ir amonio dihidrofosfatai bei pokristalizacinis tirpalas, į kurį, įvertinus cheminės analizės rezultatus, papildomai dedamas reikalingas kalio chlorido, amonio dihidrofosfato ir vandens kiekis. Šio gamybos būdo pagrindiniai trūkumai yra žemos kristalizacijos temperatūros, siauras molinio santykio intervalas ir papildomai (po cheminės analizės rezultatų vertinimo) naudojamos žaliavos. Naudojant šį būdą, išlieka problemiškas perteklinių pokristalizacinių tirpalų apdorojimas bei papildomas energijos ir žaliavų poreikis, prieš juos grąžinant į gamybą.

Mūsų siūlomas būdas leidžia pokristalizacinius tirpalus tiesiogiai panaudoti skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti, sumažina kalio dihidrofosfato gamybos sąnaudas bei neigiamą poveikį aplinkai. Šis kalio dihidrofosfato gamybos būdas leidžia parinkti pigesnes žaliavas, o tuo pačiu sumažina produkto kainą bei energetines sąnaudas, nes kristalizacijos metu nereikia papildomai aušinti. Be to, po filtravimo likęs tirpalas nešildomas pradinių komponentų tirpinimui, o tiesiogiai panaudojamas skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

Trumpas išradimo aprašymas

Šio išradimo tikslas yra padidinti kalio dihidrofosfato gamybos efektyvumą naudojant pigesnes žaliavas – kalio chloridą ir amonio dihidrofosfatą bei sumažinti energetines sąnaudas ir aplinkos taršą. Iškeltas uždavinys įgyvendinamas kalio chloridą ir amonio dihidrofosfatą tirpinant vandenyje santykiu 0,2-0,8 : 0,8-0,2, esant 20-80 °C temperatūrai, tarp jų, priklausomai nuo temperatūros, 60–180 min vykstant jonų mainų reakcijai (t. y. konversijai) ir susidarant kalio dihidrofosfatui, vėliau be papildomo aušinimo jam kristalizuojantis, susidariusią kristalinę kietąją fazę filtruojant ir džiovinant, o skystąją fazę (pokristalizacinį tirpalą) panaudojant skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

Trumpas brėžinių aprašymas

Kiti išradimo požymiai ir privalumai yra aprašomi detaliame išradimo aprašyme su nuoroda į žemiau pateiktus brėžinius:

1 pav. Kalio dihidrofosfato gamybos principinė technologinė schema

Detalus išradimo aprašymas

Siekiant iliustruoti ir aprašyti šį išradimą, aukščiau pateiktas tinkamiausių įgyvendinimo variantų aprašymas. Tai nėra išsamus arba ribojantis aprašymas, siekiantis nustatyti tikslią formą arba įgyvendinimo variantą. Į aukščiau pateiktą aprašymą reikia žiūrėti daugiau kaip į iliustraciją, o ne kaip į apribojimą. Akivaizdu, kad tos srities specialistams gali būti akivaizdžios daugybė modifikacijų ir variacijų. Įgyvendinimo variantas yra parinktas ir aprašytas tam, kad tos srities specialistai geriausiai išaiškintų šio išradimo principus ir jų geriausią praktinį pritaikymą, skirtą skirtingiems įgyvendinimo variantams su skirtingomis modifikacijomis, tinkančiomis konkrečiam panaudojimui arba įgyvendinimo pritaikymui. Numatyta, kad išradimo apimtis apibrėžiama prie jo pridėta apibrėžtimi ir jos ekvivalentais, kuriuose visi minėti terminai turi prasmę plačiausiose ribose, nebent nurodyta kitaip.

Įgyvendinimo variantuose, aprašytuose tos srities specialistų, gali būti sukurti pakeitimai, nenukrypstantys nuo šio išradimo apimties, kaip tai nurodyta toliau pateiktoje apibrėžtyje.

Išradime kaip pradiniai komponentai yra naudojami kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas moliniu santykiu 0,2-0,8 : 0,8-0,2, bendras kiekis pradinių medžiagų – 600 g. Konversijos reakcija yra vykdoma 1 – 3 val., esant temperatūrai 20, 40, 60 ir 80 °C. Po konversijos reakcijos, yra atskiriamos kietoji ir skystoji fazės, atliekama jų cheminės sudėties analizė nustatant P_2O_5 , K_2O , N bei Cl koncentraciją. Gautas kristalinis produktas (KH_2PO_4) džiovinamas, esant 60 °C temperatūrai. Išdžiovintas produktas gali būti naudojamas kaip sudėtinių azoto-fosforo-kalio trąšų komponentas arba tiekiamas granuliavimui. Po kristalinio KH_2PO_4 atskyrimo likusi skystoji fazė naudojama kaip bazinis tirpalas skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti.

Atlikus pusiausvyros būsenoje esančių skystosios ir kietosios fazių cheminės sudėties analizę, buvo nustatyta, kad abiejų fazių sudėtis daugiau priklauso nuo

pradinių medžiagų molinio santykio ir mažiau priklauso nuo temperatūros. Optimaliausiu išradimo įgyvendinimo variantu kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas yra tirpinami vandenyje moliniu santykiu 0,8 : 0,2, esant 60 °C temperatūrai 60 min. maišant vykdoma reakcija, kurios metu susidaro kalio dihidrofosfatas. Vėliau be papildomo aušinimo gauta medžiaga kristalizuojasi, susidarant įvairaus dydžio kristalų pavidalo KH_2PO_4 . Susidariusi kristalinė kietoji fazė yra filtruojama ir džiovinama iki 1,23 % drėgmės, o skystoji fazė (pokristalizacinis tirpalas) yra panaudojama skystosioms kompleksinėms trąšoms gaminti. Kietosios fazės sudėtis buvo nustatoma standartizuotais cheminės analizės metodais bei naudojant rentgenodifrakcinę (XRD), infraraudonųjų spindulių molekulinės absorbcijos (IR) ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizes. Buvo nustatyta, kad geriausios (teorinius duomenis atitinkančios) sudėties kalio dihidrofosfatas gaunamas 60–80 °C, kai kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato molinis santykis yra lygus 0,8 : 0,2. Maisto medžiagų koncentracija produkte (KH_2PO_4): 21,66 % (49,67 %) – fosforo (perskaičiavus į P_2O_5); 32,27 % (41,28 %) – kalio (perskaičiavus į K_2O). Konversijos būdu gautame produkte rastas ir nežymūs azoto (1,89 %) bei chloro (1,87 %) kiekiai, kurie nedaro didelės įtakos produkto kokybei.

Įvertinus anksčiau aprašytus eksperimento rezultatus ir tyrimo duomenis, pasiūlyta principinė kalio dihidrofosfato gavimo konversijos būdu ir skystųjų kompleksinių trąšų su mikroelementais technologinė schema (1 pav.).

Kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas per elevatorius (1, 2) ir juostinį transporterį (3) tiekiami į sijoklį (4), kuriame atskyrus reikalingos frakcijos žaliavas ir jas pasvėrus, per dozatorių (5) tiekiami į sumaišymo reaktorių (6). Į sumaišymo reaktorių taip pat tiekiamas reikalingas vandens kiekis, kuriame ištirpinamos sudozuotos druskos ir vyksta konversijos reakcija. Reaktorių šildomas palaikant pastovią 40 °C arba 60 °C temperatūrą. Pasibaigus reakcijai filtre (7), atskiriama kietoji fazė, t. y. išsikristalizavęs kalio dihidrofosfatas, kuris džiovinamas būgninėje džiovykloje (9), palaikant 60 °C temperatūrą. Juostiniu transporteriu (10) išdžiūvęs kalio dihidrofosfatas patenka į malūną (11), kuriame smulkinamas, o po to sijojamas sijoklyje (12). Sijoklyje atskirta stambioji (> 1 mm) frakcija grąžinama į malūną (11) smulkinimui, o smulkioji (< 1 mm) frakcija, kuri skirta granuliavimui, – į sumaišytuvą (14), į kurį dozatoriumi (13) tiekiamas reikalingas celiuliozės kiekis. Iš sumaišytuvo

(14) mišinys tiekiamas į būgninį granuliatorių (15), kuriame granuliuojamas palaikant 55–65 °C temperatūrą. Granuluotas produktas iš granulatoriaus juostiniu transporteriu (16) tiekiamas į džiovyklą (17), kurioje palaikoma 60 °C temperatūra. Išdžiovintas kalio dihidrofosfatas sijojamas (19) atskiriant prekinę (1–3,15 mm) frakciją, kuri patenka į aušintuvą (20) ir atvėsinama iki 20-25 °C temperatūros. Atvėsintas produktas (KH_2PO_4) tiekiamas į sandėlį. Po sijojimo likusi smulkioji frakcija (< 1 mm) grąžinama į sumaišytuvą (14) ir naudojama kaip returas. Filtre (7) atskirtas pokristalizacinis tirpalas tiekiamas į reaktorių (22), į kurį dozuojamas (21) reikalingas karbamido arba amonio nitrato kiekis ir pagaminamos skystosios kompleksinės trąšos. Standartizatoriuje (23), į jas gali būti pridedama mikroelementų (jeigu reikia). Gautos skystosios kompleksinės trąšos su mikroelementais, siurbliu (24) tiekiamos į pakavimo skyrių, o po to – į sandėlį.

Išradimo apibrėžtis

1. Biriųjų fosforo-kalio trąšų gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tarp kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato yra vykdoma konversijos reakcija, kai kalio chloridas ir amonio dihidrofosfatas yra tirpinami vandenyje moliniu santykiu 0,2-0,8 : 0,8-0,2, esant 20-80 °C temperatūrai, kuris be papildomo aušinimo yra kristalizuojamas, susidariusi kristalinė kietoji fazė yra filtruojama ir džiovinama iki gaunamos 1,23 % drėgmės kalio dihidrofosfato kristalai.

2. Biriųjų fosforo-kalio trąšų gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad konversijos reakcija yra vykdoma, esant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato moliniam santykiui 0,8 : 0,2 ir 60 °C temperatūroje.

3. Biriosios fosforo-kalio trąšos, gautos būdu pagal 1 ir 2 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad fosforo ir kalio koncentracija produkte yra: 21,66 % (49,67 %) – fosforo (perskaičiavus į P_2O_5) ir 32,27 % (41,28 %) – kalio (perskaičiavus į K_2O).

