



F I 000112646B



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 112646 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.12.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C01D 9/04, C01B 25/30, C05B 9/00, C05C 5/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

962451

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

13.06.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag

13.06.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

14.12.1997

(73) Haltija - Innehavare

- 1 •Avebe b.a., Prins Hendrikplein 20, P.O. Box 15, 9640 AA Veendam, ALANKOMAAT, (NL)
2 •Kemira GrowHow Oy, Mechelininkatu 1a, 00180 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

- 1 •Vorage, Marcus, Ruysdaelstraat 8, 9403 CH Assen, ALANKOMAAT, (NL)
2 •Eichner, Per, M. Bechs Alle 118, 2650 Hvidovre, TANSKA, (DK)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab
Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä erittäin puhtaiden kaliumsuolojen tuottamiseksi
Förfarande för att producera ytterst rena kaliumsalter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö kohdistuu uuteen selektiiviseen menetelmään valmistaa erittäin puhdasta kaliumnitraattia tai kaliumfosfaattia. Menetelmä käyttää nestemäistä maatalous- tai fermentointisivutuotetta kuten melassia, vinassia tai perunan solunestettä kaliumlähteenään ja käsittää seuraavat osatyövaiheet: selkeytys, ioninvaihto, neutralointi, konsentrointi ja kiteytys.

Uppfinningen avser ett nytt selektivt förfarande för att framställa ytterst rent kaliumnitrat eller kaliumfosfat. Förfarandet använder en flytande lantbruks- eller fermenteringsbiprodukt som t.ex. melass, vinass eller cellvätska av potatis som dess kaliumkälla, och innefattar följande delarbetsskeden: klarning, jonbyte, neutralisering, koncentrerings och kristallisering.

Menetelmä erittäin puhtaiden kaliumsuolojen tuottamiseksi

Keksinnön alue

- 5 Tämä keksintö on uusi ja selektiivinen menetelmä erittäin puhtaan kaliumnitraatin (KNO_3) tai kaliumfosfaatin (KH_2PO_4) valmistamiseksi nestemäisistä maatalous- tai fermentointi-sivutuotteista kuten ruokomelassi, juurikasmelassi, vinassi, perunan soluneste, ruskea ruohopuristemehu jne. Keksitty
- 10 menetelmä käsittää seuraavat osa-työvaiheet: edullisesti selkeytys, ioninvaihto, neutralointi, konsentroidi ja kiteytys. Tämä keksintö edustaa myös menetelmää, jonka avulla tuotetaan eläinruokiin ainesosia, joilla on alennettu kalium-pitoisuus.

15

Keksinnön tausta

- Erittäin puhdasta kaliumnitraattia tai kaliumfosfaattia käytetään puutarhanhoidollisissa tai teknisissä sovelluksissa.
- 20 sa. Sen puhtauden tulisi olla yli 97 % kuiva-ainetta.

- Helpoin tapa tuottaa erittäin puhdasta kaliumnitraattia tai kaliumfosfaattia on käyttää kaliumhydroksidin ja vastaavan mineraalihapon (typpihappo tai fosforihappo) sisältävää
- 25 neutralointimenetelmää. Tätä prosessia ei kuitenkaan käytetä yleisesti teollisessa mittakaavassa, vaan se on kaliumhydroksidin korkean hinnan takia varattu erikoissovelluksiin.

- Ioninvaihtoprosesseja on sen takia kehitetty erittäin puhtaan
- 30 kaliumnitraatin tai kaliumfosfaatin tuottamiseen. Nämä suolat on muodostettu epäorgaanisesta kaliumsuolasta, erityisesti kaliumkloridista ja vastaavasta mineraalihaposta (typpihappo tai fosforihappo) ioninvaihtomenetelmän avulla.

- 35 Kaliumnitraatille tämä on kuvattu patenttihakemuksessa CA 2027064 (Monomeras) ja US 3993466, ja kaliumfosfaatille

EP-patenttijulkaisussa no. 230355 (AST). Arvokkaan kaliumsuolan ohella ioninvaihtoprosessit tuottavat myös epäpuhdasta suolahappoliuosta, jota usein pidetään jätteenä.

- 5 Orgaaninen materiaali voi myös olla kaliumlähteenä. Kasvien kaliumtaso on tavallisesti 1 g/100 g kuiva-ainetta. Tämä taso voi kuitenkin vaihdella. Sokerijuurikkaalle se on 1 g/100 g, perunalle 1,8 g/100 g ja ruoholle 2,5 -4 g/100 g kuiva-ainetta. Kalium keräytyy usein sivutuotteisiin viljasatoja prosessoitaessa. Esimerkiksi kun eristetään tärkkelystä perunoista, voi kaliumtaso sivutuotteessa (perunan soluneste) olla niinkin korkea kuin 14 g/100 g kuiva-ainetta.

- Maanviljelyssivutuotteita, esim. melassia voidaan käyttää teollisiin fermentointiprosesseihin. Sen jälkeen kun arvokas tuote, esim. leivinhiiwa, etanoli, sitruunahappo, on eristetty fermentointiliemestä, saadaan kohonneen kaliumtason omaava neste. Tämä neste, fermentoinnin sivutuote, konsentroidaan usein ja sitä kutsutaan vinassiksi. Kaliumpitoisuus voi olla 20 niinkin korkea kuin 14 g/100 g kuiva-ainetta.

- Kaliumin lisäksi maanviljelys- ja fermentointisivutuotteet sisältävät arvokkaita orgaanisia yhdisteitä kuten aminohappoja, proteiineja, orgaanisia happoja ja sokereita ja sen takia 25 niitä käytetään monissa tapauksissa aineosana eläinruoissa. Kuitenkaan korkea kaliumtaso ei ole toivottava eläinruoissa, koska se voi johtaa terveysongelmiin (esim. hypomagnesiaan lehmillä) ja se lisää lannantuottoa.

- 30 Kirjallisuudessa on monia esimerkkejä kaliumin osittaisesta poistamisesta maanviljelys- tai fermentointisivutuotteista tarkoituksena lisätä niiden arvoa eläinruokien ainesosina. On kuvattu erilaisia tekniikoita, kuten kiteytystä, kromatografiaa, elektrodialyysiä ja ioninvaihtoa:

- 35 - kaliumin poistoa kiteyttämällä on kuvattu patenttihakemuksissa NL 6800310 ja NL 6800313, jotka vastaavat julkaisuja DE

1817550 ja DE 1900242 (melassille) ja NL 9200403 (perunan solunesteelle);

- kaliumin poistoon kromatografisesti viitataan patenttihakemuksessa WO96/00776 (vinassille);

5 - kaliumin poisto elektrodialyysillä on kuvattu Int. Sugar Journal, vol. 95 (1993), sivuilla 243-247 ja

- kaliumin poisto ioninvaihdon avulla on kuvattu American Potato Journal, vol. 47 (1993), sivuilla 326-336 (perunan mehulle).

10

Teollisuuden yleisimmin käyttämä menetelmä kaliumin poistamiseksi maanviljelyssivutuotteista on kiteytys. Kuitenkin vain osa kaliumista voidaan poistaa ja jäljelle jää noin 3-6 g/100 g kuiva-ainetta. Muut menetelmät ovat tehokkaampia ja on mahdollista pienentää taso 1,5 g:aan/100 g kuiva-ainetta, tai
15 jopa alhaisemmaksi. Valitettavasti elektrodialyysi ja kromatografia ovat kuitenkin hyvin herkkiä orgaanisista yhdisteistä aiheutuvalle likaantumiselle ja ne ovat sen takia vähemmän sopivia kaliumin poistoon maanviljelyssivutuotteista teollisessa mittakaavassa. Likaantuminen voi olla myös vakava probleema ioninvaihtotekniikassa, mutta on monia tapoja estää tai vähentää likaantumisen vaikutusta työprosessin aikana.

Kuvatuissa kiteytysprosesseissa kaliumpitoisen fraktion
25 kemiallinen koostumus on pääasiallisesti kaliumsulfaatti tai syngeniitti (kalium-kalsium sulfaatti), joka sisältää epäpuhtautena orgaanisia yhdisteitä. Kromatografialle ja elektrodialyysille päätuote on orgaanisten kaliumsuolojen seos. Ioninvaihtoprosessille kaliumrikkaan liuoksen kemiallisen
30 koostumuksen määrää pääasiallisesti regenerointiin käytetty happo:

* Kun käytetään suolahappoa, tuotetaan kaliumkloridin ja suolahapon seos.

* Kun käytetään rikkihappoa tuotetaan kaliumsulfaatin ja
35 rikkihapon seos.

- * Regenerointi typpihapolla tuottaa kaliumnitraatin ja typpihapon seoksen. Kuitenkin oli pidetty mahdottomana regeneroida turvallisesti hartsi typpihapolla orgaanisten yhdisteiden läsnäollessa. Pääsyy on kirjallisuudessa kuvattu räjähdysvaara ioninvaihtohartsia, orgaanisia yhdisteitä ja typpihappoa sisältäville systeemeille.
- * Ioninvaihtohartsin regenerointi fosforihapolla tuottaa kaliumfosfaatin ja fosforihapon seoksen. Fosforihappo kuitenkin tunnetaan melko heikkona happona eikä se ole kovin tehokas normaalin kationisen hartsin regeneroinnissa. Tuloksena on suuri ylimäärä fosforihappoa kaliumfosfaatti/fosforihappoliuoksessa. Kirjallisuudesta ei voitu löytää viitejulkaisuja kuvaamaan kaliumilla varatun kationisen hartsin regenerointia kaliumfosfaatin tuottamiseksi.

15

Kaikissa tähän aiheeseen liittyvissä julkaisuissa on kiinnitetty vain vähän, tai ei lainkaan huomiota kaliumrikkaan fraktion jatkojalostusprosessointiin sen puhtauden ja arvon lisäämiseksi. Erittäin puhtaan kaliumsuolan tuottamista maanviljelys- tai fermentointisivutuotteesta pidettiin mahdottomana johtuen läsnäolevien orgaanisten epäpuhtauksien suuresta määrästä.

20

Mikään viitejulkaisuista ei referoi erittäin puhtaan kaliumnitraatin tai kaliumfosfaatin valmistusta maanviljelys- tai fermentointisivutuotteesta.

25

Keksinnön lyhyt kuvaus

- Esillä oleva keksintö tarjoaa uuden tehokkaan menetelmän kaliumnitraatin tai kaliumfosfaatin valmistamiseen (konsentroiduista) nestemäisistä maanviljelys- tai fermentointisivutuotteista. Menetelmä sisältää seuraavat osa-työvaiheet: edullisesti selkeytys, ioninvaihto, neutralointi, konsent-
- rointi ja kiteytys. Keksityssä menetelmässä ioninvaihtohartsin regenerointi suoritetaan typpihapolla tai fosforihapolla,

35

johtaen kaliumnitraatti/typpihappoliuoksen tai kaliumfosfaatti/fosforihappoliuoksen valmistukseen. Erittäin puhtaita kaliumsuoloja saadaan neutraloinnin jälkeen kiteyttämällä. Johtuen kaliumsuolojen korkeasta puhtaudesta niitä voidaan
5 käyttää puutarhanhoidollisissa tai teknisissä sovelluksissa. Ioninvaihdon jälkeen saatua matalan kaliumpitoisuuden omaavaa sivutuotetta voidaan käyttää välittömästi tai konsentroidussa muodossa esim. eläinrehussa ainesosana, siten lisäten sen arvoa.

10 Tämän prosessin etu verrattuna olemassa oleviin prosesseihin, jotka käyttävät epäorgaanista natriumsuolaa on se, että valmistetaan kahta arvokasta tuotetta. Sitä vastoin olemassa olevat prosessit tuottavat yhden arvokkaan tuotteen ja yhden
15 jätetuotteen, epäpuhtaan suolahappoliuoksen.

Kuvien lyhyt kuvaus

Keksinnön paremmaksi ymmärtämiseksi viitataan liitettyihin
20 piirustuksiin, joissa kuva 1 on lohkokaavio kuvaten esillä olevan keksinnön menetelmää; kuva 2 kuvaa ISEP ioninvaihtoyksikön periaatteellista kokoonpanoa.

Materiaalit ja menetelmät

25

Materiaalit

- Perunan soluneste (Avebe, Holland, 57,2 paino-%, 8,66 % kaliumia). Perunan soluneste on perunatärkkelystuotannon sivutuote ja sisältää useimpia perunassa olevia liukoisia
30 orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä.
- Vinassi (Nedalco, Holland, 67 paino-%, 8,78 % kaliumia). Vinassi on alkoholituotannon sivutuote melassin fermentaatiossa.
- Typpihappo (Boom, Holland, 53 paino-%)
- 35 - Kaliumhydroksidi (Boom, Holland, 25 paino-%)
- Demineralisoitu vesi DEMI-laitoksesta (Christ, Holland)

- Amberlite 200 C (Rohm & Haas, USA)

Laitteet

- Vastavirtaioninvaihtolaite ISEP-L-100, jossa lämpöeristetyt
5 kolonnit
Kolonniin lukumäärä: 30
Kolonnin pituus: 1 metri
Hartsin kokonaistilavuus: 27,3 litraa
(AST, Florida, USA)
- 10 - Lämmönvaihdin (AST, Florida, USA)
- Erotin
NA-7, Westfalia (Saksa)
- Virtausmittari
Picomag, Endree + Hauser (Saksa)
- 15 - Kierrätin
Janke & Kunkel (Saksa)
- Suodatin
G. van de Ploeg (Hollanti)
- Uuni
- 20 WTB Binder (Saksa)

Analyysit

- Kalium
CIBA Corning 410 liekkifotometri
- 25 Nestemäinen ja kiteinen näyte laimennetaan kaliumtasoon
alle 7,8 g/litra
- Nitraatti
Dionex 100
Näytteet laimennetaan vedellä tasoon alle 1000 mg/litra
- 30 - Kokonaisorgaaninen hiili, TOC
(Shimadzu TOC-5000)
Nestemäiset ja kiteiset näytteet laimennetaan 10-kertaisesti demineralisoidulla vedellä ennen analyysiä
Havaitsemistaso (laimennuksen jälkeen) on 1 ppm TOC
- 35 - Kuiva-aine
Atago refractometri

- pH

Radiometer Copenhagen PHM 82

- Tiheys

Tiheys on laskettu 100 ml näytteen painoon perustuen.

5

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Koska nestemäisten maatalous- ja fermentointisivutuotteen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat erilaiset kuin perinteisten epäorgaanisten kaliumlähteiden, kehitettiin uusi menetelmä kaliumnitraatin tai kaliumfosfaatin valmistamiseksi yllämainituista lähtöaineista. Samalla nestemäisen maatalous- tai fermentointisivutuotteen laatu eläinrehun ainesosana on kasvanut kaliumtason laskiessa alle 2 g/100 g kuiva-ainetta.

15

Tämän keksinnön mukaisesti kehitetty menetelmä sisältää seuraavat osatyövaiheet, jotka on esitetty kaavamaisesti, kuvassa 1:

- Nestemäisen maatalous- tai fermentointisivutuotteen selkeytys (kiinteä-neste-erotus)

- Ioninvaihto
- Neutralointi
- Konsentroidi
- Kiteytys, sentrifugointi
- Kaliumsuolan kuivaus

25

Selkeytys

On tunnettua, että nestemäiset maatalous- ja fermentointisivutuotteet voivat sisältää hiukkasia (koaguloituneita proteiineja, solufragmentteja, kuitua, hiekkaa jne.). Sellaisessa tapauksessa nämä partikkelit täytyy poistaa etukäteen ioninvaihtohartsin likaantumisen ja tukkeutumisen estämiseksi. Partikkelit voidaan poistaa sentrifugoimalla, suodatuksella, membraanisuodatuksella tai muilla tunnetuilla tekniikoilla. Johtuen maataloussivutuotteen suuresta viskositeetista voi

30

35

olla tarpeellista laimentaa ja/tai kuumentaa liuos ennen selkeytystä. Kuitenkin tarpeettoman laimennuksen välttämiseksi selkeytys voidaan yhdistää ioninvaihtoprosessiin. Tämä voidaan tehdä käyttämällä uudelleen pesuvesi, jota on käytetty hartsin huuhteluun kaliumilla varaamisen jälkeen. Poistettut hiukkaset sisältävä liete voidaan käyttää erikseen tai sekoittaa saadun vähän kaliumia sisältävän sivutuotteen kanssa.

10 Ioninvaihto

Tämän keksinnön mukaan ioninvaihtoprosessi voidaan suorittaa pylväässä tai sarjassa pylväitä, jotka on täytetty kationinvaihto-ominaisuuksia omaavilla partikkeleilla. Kaliumnitraatin tuottamiseksi tulee käyttää voimakkaasti hapanta kationista hartsia; kaliumfosfaatin valmistamiseksi tulee käyttää heikosti hapanta kationista hartsia.

Kaliumnitraatin tuottamiseksi ioninvaihto-olosuhteet on suunniteltu varmistamaan, että räjähdysvaaran riski pysyy erittäin pienenä. Nämä olosuhteet perustuvat:

- hartsin valintaan
- lämpötilan valintaan
- 25 - typpihappokonsentraation valintaan
- hartsin strippaukseen kaliumhydroksidilla orgaanisten yhdisteiden poistamiseksi ennen regenerointia, ja
- jatkuvaan virtaukseen pylvään läpi lämmön poistamiseksi, jos ei-toivottu reaktio on sitä tuottanut.

30

Ioninvaihto-osatyövaihe sisältää seuraavat peräkkäiset vaiheet, jotka voidaan toistaa jaksoittain:

- 35 - Hartsin varaaminen kaliumilla syöttämällä maatalous- tai fermentointisivutuotenestettä, jonka konsentraatio on aina 40 % kuiva-ainetta.

- Hartsin peseminen vedellä orgaanisten yhdisteitten vähentämiseksi hartsipedistä toivotulle tasolle.
- Hartsin strippaus kaliumhydroksidiliuoksella hartsiin sitoutuneiden epäpuhtauksien poistamiseksi (pääasiallisesti ammoniakkia ja aminohappoja).
- Hartsin pesu vedellä ylimääräisen kaliumhydroksidin poistamiseksi ja ammoniakin ja aminohappojen strippaus toivotulle tasolle.
- Hartsin regenerointi typpihapolla tai fosforihapolla kaliumin poistamiseksi hartsista.
- Hartsin peseminen vedellä kaliumsuolan poistamiseksi ja happoylimäärän vähentämiseksi toivotulle tasolle.

Ioninvaihtoprosessi voidaan toteuttaa huoneenlämmössä vaikkakin kaliumsuolan kiteytymistä voi tapahtua pylväissä. Korkeammissa lämpötiloissa ioninvaihtoprosessi on tehokkaampi johtuen alemmasta viskositeetistä ja nopeammasta kinetiikasta, mutta hartsi hajoaa nopeammin. Sen takia prosessi on parasta suorittaa lämpötilojen 30-60 °C välillä.

20

Virtausnopeudet eri vaiheiden aikana pitää valita, jotta vältetään suuret paineen pudotukset pylväässä tai pylvässarjassa. Sen takia pintanopeuden ei tulisi ylittää 30 m/h, ja sen tulisi edullisesti olla välillä 5-20 m/h.

25

Kuvattu ioninvaihtoprosessi tuottaa kolme liuosta:

- matalakaliuminen nestemäinen maatalous- tai fermentoitisivutuoteliuos,
- strippausliuos ja
- kaliumnitraatti- tai kaliumfosfaattiliuos.

30

Strippausliuos, sisältäen pääasiallisesti ammoniakkia, aminohappoja ja pienen määrän kaliumhydroksidia, voidaan sekoittaa vähän kaliumia sisältävän nestemäisen maatalous- tai ferment-

35

tointisivutuotteen kanssa, koska läsnä on arvokkaita aminosappoja.

Neutralointi

5

Ylimäärä ioninvaihtoprosessissa käytetystä typpi- tai fosforihaposta neutraloidaan lisäämällä kaliumhydroksidia kunnes saadaan neutraali liuos. Neutralointi voidaan suorittaa sekoitusastiassa tai prosessin aikana staattisessa sekoitusjärjestelmässä. Neutralointiin voidaan käyttää väkevää kaliumhydroksidiliuosta, jotta vältetään laimentamista niin paljon kuin mahdollista. Neutraloinnin jälkeen kaliumsuolaliuoksen konsentraatio on välillä 15-20 paino-%. Lämpötilan tulee olla kyllin korkea, jotta kiteytyminen estyy.

15

Konsentroidi

Kaliumsuolaliuos konsentroidaan edullisesti haihduttamalla alennetussa paineessa konsentraatioon 35-65 paino-%.

20

Kiteyttäminen

Kiteyttäminen voidaan suorittaa annetussa lämpötilassa jäähdyttämällä tai haihduttamalla tai molempien yhdistämisellä (paisuntahaihdutus). Kiteyttämisen jälkeen kiteet voidaan erottaa suodattamalla tai sentrifugoimalla. Kidekakun pesu on välttämätöntä epäpuhtauksia sisältävän väli-emäliuoksen poistamiseksi. Kiteet voidaan kuivata missä tahansa sopivassa kuivaussysteemissä.

30

Keksintöä kuvataan edelleen viittaamalla seuraaviin suoritus-esimerkkeihin:

Esim. 1

Kaliumnitraatti perunan solunesteestä.

Perunan soluneste laimennettiin 30 Brixiin. Sen jälkeen se
5 kuumennettiin 50 °C:seen ja sitten selkeytettiin käyttämällä
Westfalia-erotinta.

Aluksi otettiin 100 kg perunan solunestettä, sitten lisättiin
91 kg vettä. Selkeyttämisen jälkeen saatiin 162,3 kg kirkasta
10 perunan mehua ja 28,7 kg sakeaa lietettä. Tämä kirkas liuos
haihdutettiin 58 paino-%:ksi, näin saatiin 81 kg kirkasta
perunan solunestettä.

Kalium erotettiin kirkkaasta perunan solunesteestä ISEP-
15 yksiköllä käyttäen varauksen, pesun, regeneroinnin, jne.
perusperiaatetta, kuten kuvassa 1 on näytetty. ISEP-yksikön
pylväät täytettiin voimakkaasti happamalla kationisella
hartsilla, Amberlite 200 C. Hartsi huuhdeltiin läpikotaisin
vedellä 50 °C:ssa, pylväiden puhdistamiseksi ja lämmittämi-
20 seksi ennen kokeen aloittamista. Kaikki nesteliuokset ja
pesuvedet kuumennettiin kokeen aikana 50 °C:seen ennen ISEP-
yksikköön menoa. Tällä tavoin lämpötila pidettiin pylväissä
35-45 °C:ssa.

25 Sisään- ja ulosvirtaukset, katso taulukko 1 ja 2. Massatasa-
paino kuiva-aineelle ja kaliumille on annettu perustuen to-
dellisiin analyysihin.

Taulukko 2 näyttää, että kalium poistettiin hyvin tehokkaasti
30 perunasolunesteestä ja otettiin talteen kaliumnitraattina
regeneroimalla hartsi.

Jonkin verran typpihappoa sisältävä kaliumnitraattiliuos
neutraloitiin kaliumhydroksidiliuoksella (25 paino-%) pH
35 7:ään. Orgaaninen kokonaishiili (TOC) oli 0,85 paino-%. Tämä

- vastaa noin 2 paino-%:a aminohappoja. Liuos konsentroitiin Rotavaporissa noin 60 paino-%:iseksi ja jäädytettiin sitten 35-40 °C:iseksi vakuumilla täten aiheuttaen kiteiden muodostuksen. 15 minuuttia kiteytymisen jälkeen kidesuspensio
- 5 suodatettiin 35-40 °C:ssa ja sitten kidekakku pestiin kylmällä vedellä (4 °C) ja saadut kiteet kuivattiin uunissa loppulämpötilaan 130 °C. Sitten kiteet analysoitiin (katso taulukko 3).
- 10 Kuten taulukosta 3 nähdään, kiteet olivat erittäin puhtaita, kuivattujen kiteiden TOC-tason ollessa alle toteamisrajan (1 ppm). Täten on toteennäytetty, että kiteytyminen on erittäin tehokas tapa poistaa jäljellä oleva orgaaninen materiaali. Natriumin ja kloridin määrä on myös paljon alhaisempi
- 15 kuin kaupallisesti saatavissa olevalla erittäin puhtaalla kaliumnitraatilla.

Taulukko 1

- 20 Kaliumin poisto perunan solunesteestä
Ioninvaihtimen sisäänvirtaukset

Sisäänvirtaukset	virtaus (l/h)	massa (kg/)	kuiva-aine (kg ka/h)	kalium (kg/h)
selk. perunan soluneste konsentr. = 58 % ka tiheys = 1,34 kg/l	6,00	8,04	4,66	0,73
pesuvesi 1 (tiheys = 0,998)	24,14	24,09	--	--
KOH-liuos konsentr. = 25 % ka tiheys = 1,24 kg/l	0,42	0,52	0,13	0,09
pesuvesi 2 (tiheys = 0,998)	21,22	21,18	--	--
HNO ₃ -solution konsentr. = 53 % ka tiheys = 1,335 kg/l	2,73	3,65	1,94	--
pesuvesi 3 (tiheys = 0,998)	21,93	21,89	--	--
yhteensä	76,44	79,37	6,73	0,82

Taulukko 2

Kaliumin poisto perunan solunesteestä
Ioninvaihtimen ulosvirtaukset

5

Ulosvirtaukset	virtaus (l/h)	massa (kg/h)	kuiva-aine (kg ka/h)	kalium (kg/h)
vähäkalium. perunan soluneste konsentr. = 13,3 % ka tiheys = 1,06 kg/l	21,02	22,28	2,96	0,01
vesipoiste 1 (tiheys = 0,998)	9,14	9,12	--	--
strippausliuos konsentr. = 1,6 % ka tiheys = 1,003 kg/l	21,82	21,89	0,35	0,01
KNO ₃ -liuos konsentr. = 14,8 % ka tiheys = 1,098 kg/l	16,80	18,45	2,73	0,82
vesipoiste 2 (tiheys = 0,998)	7,55	7,54	--	--
yhteensä	76,33	79,28	6,04	0,84

Taulukko 3

- 10 Perunan solunesteestä saadun KNO₃:n laatu verrattuna kaupalliseen KNO₃ näytteeseen

	KNO ₃ Protamylasse	KNO ₃ Kaupallinen näyte	Yksikkö w/w %
Kalium	38,4	38,9	w/w %
Nitraatti*	60,7	60,2	w/w %
Natrium	2	478	ppm
Kloridi	70	4980	ppm
TOC (kokonais org. hiili)	ei läsnä	ei läsnä	

- 15 * typpianalyysin perusteella

Esim. 2

Kaliumnitraatti vinassista

Vinassi laimennettiin 30 Brixiin, lämmitettiin 50 °C:seen ja
5 selkeytettiin sitten Westfalia-erottimella.

Aluksi otettiin 100 kg vinassia, lisättiin 123 kg vettä.
Selkeyttämisen jälkeen saatiin 190 kg kirkasta, laimennettua
vinassia ja 33 kg sakeaa lietettä.

10

Kalium poistettiin kirkkaasta laimennetusta vinassista ISEP-
yksiköllä käyttäen varauksen, pesun, regeneroinnin, jne.
perusperiaatetta, kuten on näytetty kuvassa 1. ISEP-yksikön
pylväät täytettiin voimakkaasti happamalla kationisella
15 hartsilla, Amberlite 200 C. Hartsi huuhdeltiin läpikotaisin
vedellä 50 °C:ssa pylväiden puhdistamiseksi ja lämmittämisek-
si ennen kuin koe aloitettiin.

Kaikki nesteliuokset ja pesuvedet kuumennettiin kokeen aikana
20 50 °C:seen ennen ISEP-yksikköön menoa. Tällä tavoin lämpötila
pidettiin pylväissä 35-45 °C:ssa.

Sisään- ja ulosvirtaukset, katso taulukko 4 ja 5. Massatasa-
paino kuiva-aineelle ja kaliumille on annettu perustuen to-
25 dellisiin analyysihin.

Taulukko 5 näyttää, että kalium poistettiin hyvin tehokkaasti
laimennetusta vinassista ja otettiin talteen kaliumnitraatti-
na hartsin regeneroinnilla.

30

Jonkin verran typpihappoa sisältävä kaliumnitraattiliuos
neutraloitiin kaliumhydroksidiliuoksella (25 paino-%) pH
7:ään. Liuos konsentroitiin Rotavaporissa noin 60 paino-
%:ksi ja jäädytettiin sitten 35-40 °C:iseksi vakuumilla
35 täten aiheuttaen kidemuodostuksen. 15 minuuttia kiteytymisen
jälkeen kidesuspensio suodatettiin 35-40 °C:ssa. Sitten

kidekakku pestiin kylmällä vedellä (4 °C) ja kiteet kuivat-
tiin uunissa loppulämpötilan ollessa 130 °C. Sitten kiteet
analysoitiin (katso taulukko 6).

- 5 Kuten taulukosta 6 nähdään, kiteet olivat erittäin puhtaita,
kuivattujen kiteiden TOC-tason ollessa alle toteamisrajan
(1 ppm). Natriumin ja kloridin määrä on myös paljon alhaisem-
pi kuin kaupallisesti saatavissa olevalla erittäin puhtaalla
kaliumnitraatilla.

10

Taulukko 4

Kaliumin poisto vinassista

Ioninvaihtimen sisäänvirtaukset

15

Sisäänvirtaukset	virtaus (l/h)	massa (kg/h)	kuiva-aine (kg ka/h)	kalium (kg/h)
kirkas vinassi konsentr. = 29 % ka tiheys = 1,17 kg/l	13,15	15,38	4,46	0,62
pesuvesi 1 (tiheys = 0,998)	24,13	24,08	--	--
KOH -liuos konsentr. = 25 % ka tiheys = 1,24 kg/l	0,55	0,68	0,17	0,12
pesuvesi 2 (tiheys = 0,998)	21,77	21,73	--	--
HNO ₃ -liuos konsentr. = 53 % ka tiheys = 1,335 kg/l	2,68	3,58	1,90	--
pesuvesi 3 (tiheys = 0,998)	23,26	22,79	--	--
yhteensä	85,54	88,24	6,53	0,74

Taulukko 5

Kaliumin poisto vinassista

5 Ioninvaihtimen ulosvirtaukset

Ulosvirtaukset	virtaus (l/h)	massa (kg/h)	kuiva-aine (kg ka/h)	kalium (kg/h)
happoliuos konsentr. = 11,4 % ka tiheys = 1,043 kg/l	28,13	29,34	3,34	0,02
vesipoiste 1 (tiheys= 0,998)	9,55	9,53	--	--
strippausliuos konsentr. = 1,1 % ka tiheys = 1,003 kg/l	24,06	24,13	0,26	0,02
KNO ₃ -liuos konsentr. = 15,0 % ka tiheys = 1,099 kg/l	15,44	16,95	2,54	0,70
vesipoiste 2 (tiheys = 0,998)	8,99	8,97	--	--
yhteensä	86,17	88,92	6,14	0,74

10 Taulukko 6

Vinassista saadun KNO₃:n laatu verrattuna kaupalliseen KNO₃ näytteeseen

	KNO ₃ Vinassi	KNO ₃ Kaupallinen tuote	Yksikkö w/w %
Kalium	38,8	38,9	w/w %
Nitraatti*	60,4	60,2	w/w %
Natrium	18	478	ppm
Kloridi	60	4980	ppm
TOC	ei läsnä	ei läsnä	

15

* typpianalyysin perusteella

Patenttivaatimukset

1. Uusi selektiivinen menetelmä erittäin puhtaan kaliumnitraatin tai kaliumfosfaatin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että menetelmässä käytetään nestemäistä maatalous- tai fermentointisivutuotetta kaliumlähteenä ja että se käsittää seuraavat osatyövaiheet: ioninvaihto, neutralointi, konsent-

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihto-osatyövaihe käsittää seuraavat peräkkäiset vaiheet: varaus, pesu, strippaus, pesu, regenerointi ja pesu.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihto-osatyövaihe käsittää seuraavat peräkkäiset vaiheet:

- varataan kationinen ioninvaihtohartsin kaliumilla syöttämällä maatalous- tai fermentointisivutuotetta,
- pestään varattu hartsi vedellä,
- stripataan pesty hartsi kaliumhydroksidiliuoksella,
- pestään puhdistettu hartsi vedellä,
- regeneroidaan pesty hartsi typpihappo- tai fosforihappoliuoksella ja
- pestään regeneroitu hartsi vedellä.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nestemäinen maatalous- tai fermentointisivutuote selkeytetään ennen kuin se syötetään ioninvaihto-osatyövaiheeseen.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neutralointiosatyövaihe suoritetaan lisäämällä kaliumhydroksidiliuosta neutraalin pH:n aikaansaamiseksi.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että konsentrintiosatyövaihe tuottaa kuiva-ainepitoisuudeltaan 35-65 % kaliumnitraatti- tai kaliumfosfaattiliuosta.

5

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kiteytysosatyövaihe suoritetaan jäähdyttämällä ja/tai haihduttamalla.

10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nestemäinen maataloussivutuote on teollisen prosessin aikana mistä tahansa viljelyssadosta saatu kaliumia sisältävä liuos.

15 9. Jonkin patenttivaatimuksista 1-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nestemäinen fermentointisivutuote on teollisesta fermentointiprosessista saatu kaliumia sisältävä liuos.

20 10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että erittäin puhdas kaliumnitraatti tai kaliumfosfaatti sisältää epäpuhtauksia vähemmän kuin 1 % kuivaainetta.

Patentkrav

1. Nytt selektivt förfarande för att framställa ytterst rent kaliumnitrat eller kaliumfosfat, **kännetecknat** därav, att man
5 i förfarandet använder en flytande lantbruks- eller fermenteringsbiprodukt som kaliumkälla och att det innefattar följande del-arbetsskeden: jonbyte, neutralisering, koncentrerings och kristallisering.
- 10 2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att jonbytes-delarbetsskedet innefattar följande successiva skeden: laddning, tvätt, strippning, tvätt, regenerering och tvätt.
- 15 3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** därav, att jonbytes-delarbetsskedet innefattar de följande successiva skeden:
 - man laddar det katjoniska jonbyteshartset med kalium genom att mata en lantbruks- eller fermenteringsbiprodukt,
 - 20 - man tvättar det laddade hartset med vatten,
 - man strippar det tvättade hartset med kaliumhydroxidlösning,
 - man tvättar det renade hartset med vatten,
 - man regenererar det tvättade hartset med en salpetersyra-
25 eller fosforsyralösning och
 - man tvättar det regenererade hartset med vatten.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** därav, att den flytande lantbruks- eller fermenteringsbiprodukten klargörs före den matas till jonbytes-delarbetsskedet.
30
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** därav, att neutraliserings-delarbetsskedet utförs genom att tillsätta kaliumhydroxidlösning för att åstadkomma neutralt
35 pH.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** därav, att koncentrerings-delarbetsskedet producerar en kaliumnitrat- eller kaliumfosfatlösning med torrsubstanshalten 35-65 %.

10

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** därav, att kristalliserings-delarbetsskedet utförs genom att nedkyla och/eller indunsta.

15

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** därav, att den flytande lantbruksbiprodukten är en kalium innehållande lösning erhållen under en industriell process från vilken som helst odlingsskörd.

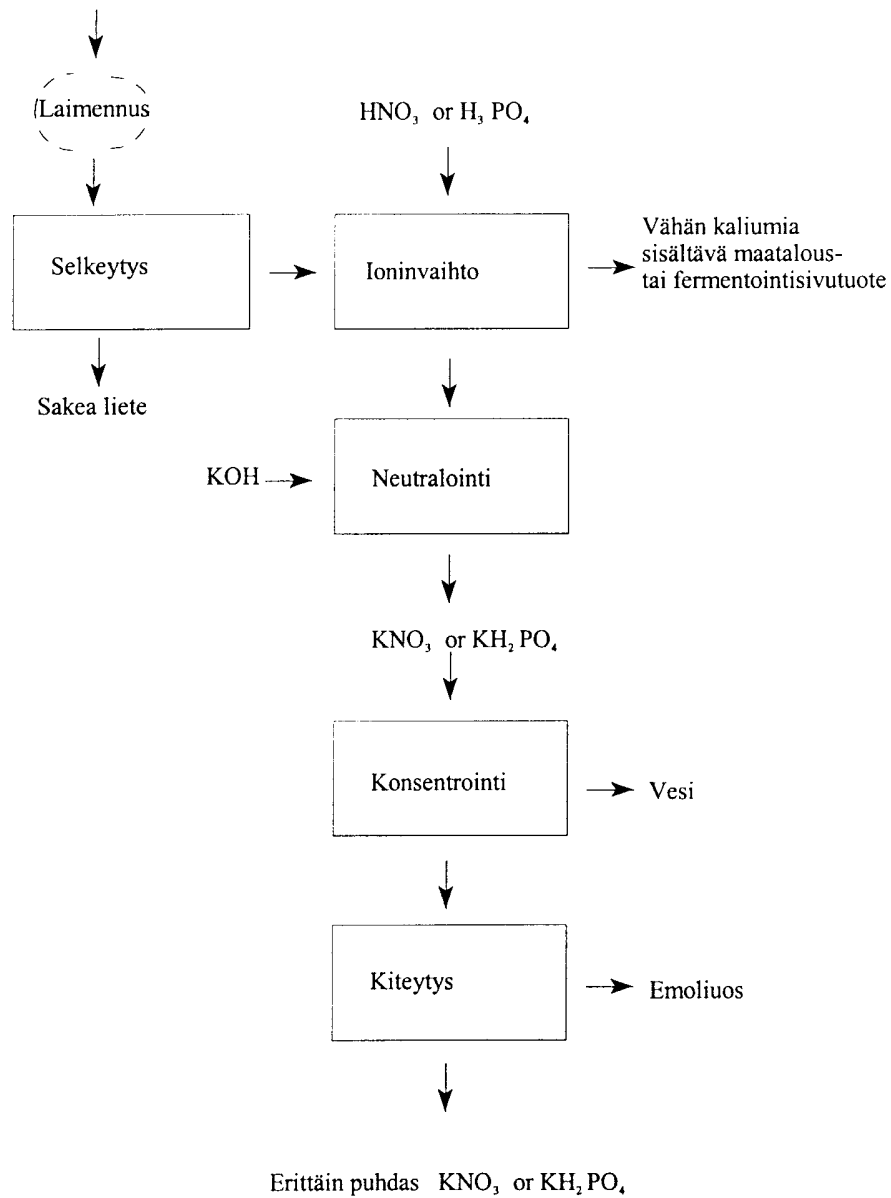
20

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknat** därav, att den flytande fermenteringsbiprodukten är en kalium innehållande lösning erhållen från en industriell fermenteringsprocess.

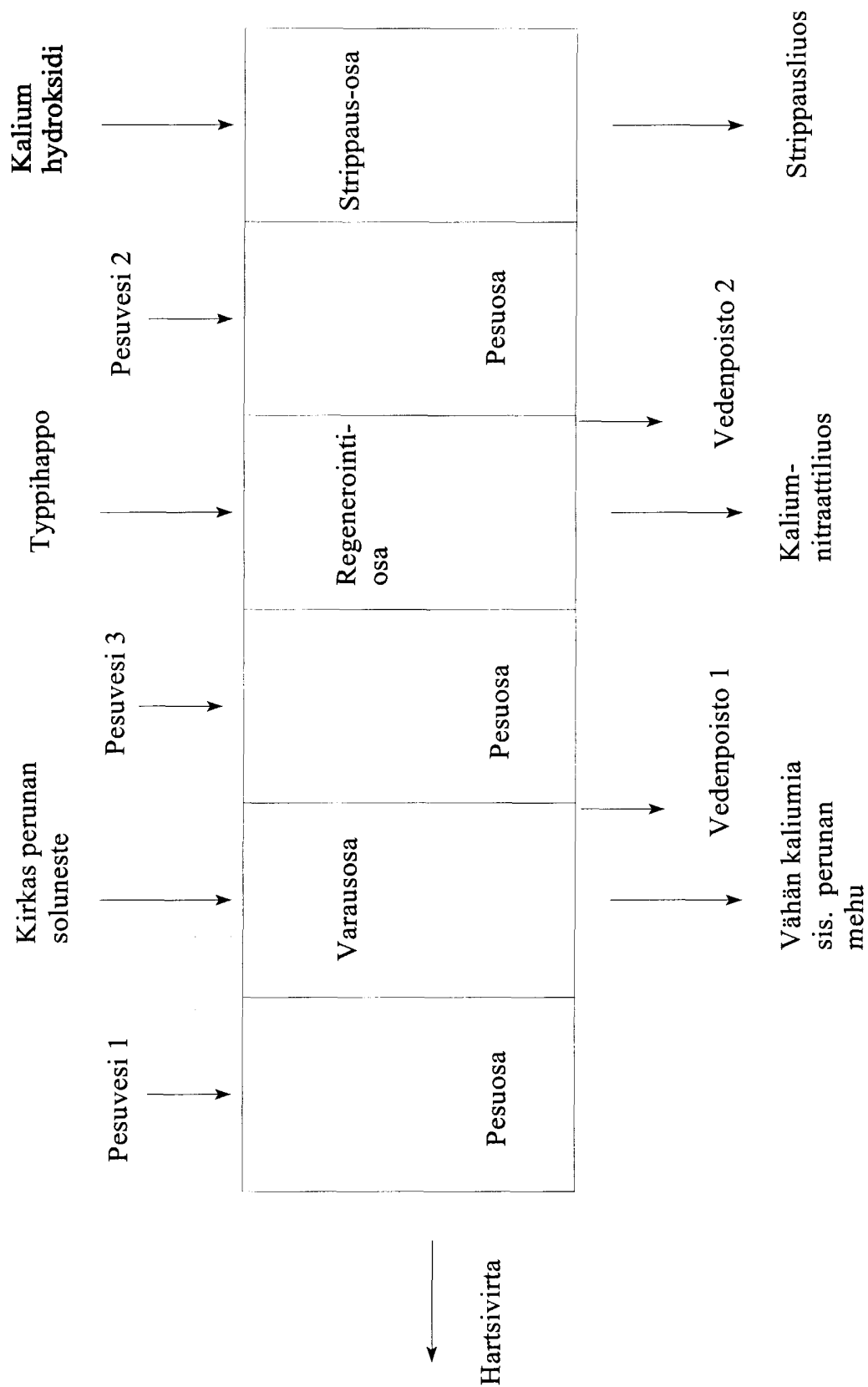
25

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** därav, att det ytterst rena kaliumnitratet eller kaliumfosfatet innehåller föroreningar mindre än 1 % torrsubstans.

Maatalous-
tai
fermentointisivutuote



Kuva 1



Kuva 2