Suomen Sokeri Oy, Länsituulentie 7, 02100 Espoo, Suomi-Finland (FI)
Heikki Olavi Heikkilä, Espoo, Juha Veikko Nurmi, Espoo, Suomi-Finland (FI)
Oy Kolster Ab
Menetelmä sinkkiglukonaattitrihydraatin valmistamiseksi - Förfarande för framställning av zinkglukonattribhydrat

Tiivistelmä
Keksiyön kohteena on menetelmä metalliglukonaattien, erityisesti menetelmä sinkkiglukonaattitritrihydraatin talteenottamiseksi sinkkiglukonaattiti-vesi-liuosesta. Keksiyön mukaisesti valmistetaan ylikyllästetty sinkkiglukonaattiliuos vesiliukoisen, jonka pH on noin 4 - noin 7, jolloin mainitun liuoksen ylikyllästysaste sinkkiglukonaattini suhteen on vähintään noin 1,3, yhdistetään ylikyllästetty syöttöliuos sinkkiglukonaattisiemenkiteiden kanssa muodostamaan emiliuosi, johon mainitut siemenkiteet liuotetaan perusteellisesti, polistetaan vesi liuoskaista yli 50°C:n lämpötilaansa liuotetuun sinkkiglukonaattini kityttämiseksi pitämällä ylikyllästysaste vähintään 1,3, sekoitetaan saatuja kiteitä liuonnin sinkkiglukonaattini edelleen kityttämiseksi ja otetaan talteen kityttyyn sinkkiglukonaattitrihydraattti, joka voidaan kuivata kidevedettömän tuotteen aikaansaamiseksi.

Sammandrag
Upptäckningen avser ett förfarande för utvinning av metallglukonater, speciellt av zinkglukonattribhydrat ur en zinkglukonatvattenlösning. Enligt upptäckningen ändrades en övermättad zinkglukonatlösning i en vattenlösning med ett pH av ca. 4-7, varvid övermättningsskaran i den nämnda lösningen i förhållande till zinkglukonatet uppgår till åtminstone ca. 1,3, varefter den övermättade matningslösningen förenas med zinkglukonatyp-kristaller för bildande av en moderlit, i vilken de nämnda ympkristallerna löses helt, vattnet avlägsnas från lösningen vid en temperatur över 50°C för utkristallisering av det lösta zinkglukonatet och under upprätthållande av övermättningsskaran vid åtminstone 1,3, de erhållna kristallerna omöjligar eller ytterligare kristallisering av löst zinkglukonat och det utkristallisera zinkglukonattribhydratet tillvaratages, varefter det eventuellt torkas för erhållande av en kristallvattenfri produkt.
Menetelmä sinkkiglukonaaattitrihydraatin valmistamiseksi

Keksintö kohdistuu menetelmään sinkkiglukonaaattitrihydraatin valmistamiseksi sinkkiglukonaaatti-vesiliuoksesta.


Ennestään on tunnettua valmistaa kuivia sinkkiglukonaaatteja käyttäen vesiliuosten spraykuivausta. Spraykuivattu sinkkiglukonaaattituote on kuitenkin epäpuhdas, koska kuivausprosessi ei puhdista tuotetta.


Nyt on kuitenkin havaittu, että kiteisiä metalliglukonaaatteja, erityisesti sinkkiglukonaaattia, voidaan valmistaa teollisessa mittakaavassa kiteyttämällä siemen-
kiteitä käyttäen ylikyllästetystä vesiliuoksesta, jolloin kiteytys tapahtuu kaksivaiheisesti.

Esillä oleva keksintö tarjoaa tehokkaan, teollisesa mittakaavassa käyttökelpoisen menetelmän sinkkiglukenaatin kiteyttämiseksi vesiliuoksesta. Kidesaanto on suhteellisen korkea ja kiteet ovat samankokoisia ja ne on helppo erottaa sentrifugilla sekä pestä ja kuivata.

Kiteytys tapahtuu käytännöllisesti katsoen isotermisenä prosessina verrattain korkeassa lämpötilassa, hiukan happamassa pH:ssa ja käyttäen erittäin korkeaa ylikyllästysastetta ja suurta määrää siemenkiteitä.

Kiteyttämisprosessissa saadut kiteet otetaan talteen linkoamalla, suodattamalla tai jollain muulla sopivalla kiinteä/nestemäären -erotuskeinolla.

Kiteytysvaihe käsittelee edullisesti kaksi vaihetta:

a) uusien kiteiden muodostamisvaihe, esikiteytys joko kirkaasta tai kiinteitä aineita sisältävästä liuoksesta, ja

b) liuoksen saostamisvaihe jo olemassaolevista kiteistä, jota tavallisesti kutsutaan kiteiden kasvuksi. Esillä olevassa keksinnössä käytetään edullisesti jälkimäastä menetelmää.

Kiinteän aineen saostumisen liuoksesta kidemuotoon tapahtuu vain, jos on olemassa pakottavan voiman epätasapainotila. Tämä merkitsee sitä, että liuoksen tulee olla ylikyllästetty sen kokoisten kiteitten suhteen, joiden saostamisen on tarkoitus tapahtua, ennenkuin kiteet voivat kasvaa saostamalla nesteestä.

Ylikyllästyksen aste annetussa lämpötilassa ja liuoksen koostumuksessa lasketaan seuraavan kaavan avulla:

\[
S = \frac{pl}{(100 - pl)} \cdot \frac{(100 - ps)}{ps}
\]

jossa S = ylikyllästysaste

pl = liuoksen kuiva-aine (paino-%)

ps = kyllästetyn liuoksen kuiva-aine (paino-%)

Käytäväisellä esillä olevaa keksintöä on mahdollista valmistaa puhtaita sinkkigluokonaattihiydraattikiteitä, joiden pituus on yli 20 μm (keskimääräinen pituus noin 50-150 μm), leveys yli 3 μm (keskimääräinen leveys noin 5-20 μm) ja paksuus yli 1 μm (keskimääräinen paksuus noin 3-10 μm).

Lähtöaineena esillä oleviin käyttötarkoituksiin on sinkkigluokonaattivesiliuos, joka on puskuroitu pH-arvoon noin 4,0 – 7,0 (edullisesti noin 5,0 – 6,0). Liuoksen lämpötila pidetään 30°C:n yläpuolella (edullisesti noin 60-70°C:ssa). Vesiliuos väkevöidään sinkkigluokonaattien suhteen haihduttamalla ylikyllästysasteeseen, joka on noin 1,3 – 2,0 (edullisesti 1,5 – 1,8).

Sopivan kokoiset siemenkiteet (noin 20-200 μm pitkät, 2-10 μm leveät ja 1-5 μm paksut) valmistetaan haihdutuslinkouksella ja ne lisätään ja liuotetaan kunnollisesti syöttöliuokseen. Erittäin ylikyllästetty, puhdistettu (sinkkigluokonattia yli 99 % kuiva-aineesta) liuos kiteyttyy itsestään muodostaen mikrokiteitä, jotka voidaan erottaa ja käyttää siemenkiteinä laboratoriomittakaavaisessa kiteytyskessä valmistettaessa siemenkiteitä lopullisesta suurimittaisesta kiteitystä varten.
Esillä olevan keksinnön mukaisesti seuraava sinkki-
glukonaatteen kiteyttys tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensimmäinen vaihe on haihdutuskiteyttys alennetussa paineessa ja 50-80°C:n (edullisesti 60-70°C) lämpötilassa. Sinkki- 
glukonaatteen vikylyllästys pidetään arvossa 1,3 - 2,0 (edul-
lisesti 1,5 - 1,8) lisäämällä syöttöliuosta. Esikiteyttys-
vaihe kestää tavallisesti 3-10 tuntia, jolloin kiteit kas-
vavat 5-30 %:in kokonaismassasta. Toisessa vaiheessa saa-
dut kiteit ja liuos siirretään sopivaan sekoituslaitteeneseen,
jossa kiteitin kasvu jatkuu. Edeltävän vaiheen korkea läm-
pötäila säilytetään; lämpötilan lasku ei saa olla enempää 
kuin noin 20°C ja edullisesti kiteytyminen loppulämpötila 
on noin 5-10°C alempi kuin alkulämpötila.

Kiteit erotetaan liuoksesta sentrifugin avulla ja 
peetään vedellä ja kuivataan lämpimällä ilmalla, esimer-
kiksi tavanomaisessa rumpukuivaimessa. Tässä vaiheessa pit-
kät ja hauraat kiteit katkeilevat lopulliseen pituuteen-
sa, joka on noin 20-200 mm (keskimääräinen pituus noin 50-
150 mm). Kiteit ovat kemiallisesti kestäviä ja ne voidaan 
kuivata vedettömän sinkkiiglukonaatin aikaansamiseksi.
Osa kidemassasta voidaan jättää kitteyttöön kidejalaksi 
seuraavalle kiteyttävälle erälle, ts. "ylimääräiset" ki-
teet voidaan käyttää siemenkiteinä.

Keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavissa esimerkeis-
sä.

Siemenkiteiden valmistus
1 kg glucono-delta-laktonia liuotettiin 10 litraan 
vettä 50°C:ssa. Lisättiin 230 g sinkkioksidia 30 %:na 
vesisuspensiona kunnes liuksen pH oli noin 4,2. Liuos suo-
datettiin ja haihdutettiin alennetussa paineessa 50°C:n 
lämpötilassa 11 tuntia. Muodostuneet kiteit erotettiin 
liuoksesta sentrifugin avulla ja kuivattiin noin 12 tuntia 
noin 80-90°C:n lämpötilassa. Näitä kiteitä käytettiin sie-
menkiteinä.
Esimerkki 1: Sinkkiglukonaattien kiteitys

150 kg glucono-delta-laktonia (GDL) liuotettiin 450 kg:an vettä 60°C:ssa. 34 kg sinkkiglukonaattia (Kuusankoski Oy) lisättiin 30 %:na vesisuspensiona kunnes liuos- sen pH oli 5,4 ja liuos suodatettiin. Suodatetun liuoksen kuiva-aineepitoisuus oli 24,1 paino-%.

Liuosta haihdutettiin 200 millibaarin paineessa kunnes ylikyllästysaste sinkkiglukonaatin suhteen oli 1,9 (kuiva-aine 47,6 paino-%). 40 g siemenkiteitä (valmistus kuvattu edellä) lisättiin lietetynä 150 ml:an kyllästettyä sinkkiglukonaattivesiliuosta.

Haihduttamista jatkettiin 60°C:ssa kolme tuntia, jolloin kiteit kasvoivat pitkiksi, neulamaisiksi kiteiksi. Sen jälkeen pääosa massasta siirrettiin kiteittimeen, jossa liuosta sekoitettiin vielä 30 tuntia. Kiteitysen loppuvaiheessa lämpötila oli noin 55°C ja ylikyllästysaste sinkkiglukonaattien suhteen lähellä arvoa 1. Massan kokonaiskuiva-aineepitoisuus oli 48,3 paino-%.

Kiteit erotettiin tavanomaisella korilingolla, jossa käytettiin verkkoa pienten kiteiden keräämiseen. Kiteet pestiin vedellä (noin 30 % massan painosta) ja kuivattiin lämpimällä ilmalla noin 90°C:n lämpötilassa rumpukuivaimessa. Linkouksen ja kuivauksen aikana pitkät, hau- raat kiteit katkeilivat lopulliseen pituuteensa, joka oli noin 20–200 mm (keskimääräinen pituus noin 50–150 mm), leveyteen, joka oli noin 3–30 mm (keskimääräinen leveys noin 5–20 mm) ja paksuuteen, joka oli 1–20 mm (keskimääräinen paksuus noin 3–10 mm).

Saanto oli 50 % käytetystä sinkkiglukonaatista.
Sinkkiglukonaattitrihydraattikiteiden analyysi
verrattuna rakeiseen sinkkiglukonaattiin osoittaa seuraavaa:

<table>
<thead>
<tr>
<th>Muoto</th>
<th>Esillä olevan keksinnön mukaan valmistettu sinkkiglukonaatti</th>
<th>Tunnetun tekniikan mukainen sinkkiglukonaatti</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>kidemäinen</td>
<td>1590(s), 1410(s,sh)</td>
<td>1590(m), 1410(b), 1170(s), 1010(m,sh)</td>
</tr>
<tr>
<td>jauhemäinen</td>
<td>1310(s), 1240(s)</td>
<td>870(m)</td>
</tr>
<tr>
<td>(cm⁻¹)</td>
<td>1090(s), 1040(s)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>980(m), 870(s)</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

s = strong (voimakas), sh = shoulder (olkapää), m = medium (keskivahva), b = broad (leveä)

Esimerkki 2: Sinkkiglukonaatin kiteytyys

150 kg GDL:a ja 34,5 kg sinkkioksidia liuotettiin veteen esimerkin 1 mukaisesti. pH puskuroitiin arvoon noin 6,5 ja liuos suodattiin. Liuoksen kuiva-ainepitoisuus oli 34,8 paino-%.

Liuosta haihdutettiin 300 millibarin alennetussa paineessa ja 70°C:ssa, kunnes ylikyllästäysaste sinkkiglukonaattien suhteen oli 1,8 (kuiva-aine 54,4 paino-%). 180 g sinkkiglukonaattitaita 680 ml:ssa kyllästettyä vesi-liuosta lisättiin siemenkiteinä ja haihduttamista jatkettiin 70°C:ssa kolme tuntia. Sen jälkeen massan pääosa siirrettiin kiteyttimeen, jossa kiteitteen annettiin kasvaa vielessä 60 tuntia. Kiteytyksen loppuvaiheessa massan kuiva-aine oli 52,8 paino-% ja lämpötila 60°C. Ylikyllästäysaste oli läheillä arvoa 1.

Kiteet erotettiin liuoksesta linkoamalla ja pestiin vedellä esimerkin 1 mukaisesti saannoon ollessa 45 % sinkki-glukonaateista.
Edellä oleva edullisten suoritusesimerkkien kuvaus ja esimerkit on tarkoitettu valaisemaan keksintöä, eikä niitä tule pitää keksintöä rajoittavana. Muutkin prosessiparametrien vaihtoehdot ovat mahdollisia, kuten alan ammattimiehelle on selvää.
Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sinkkiglukonaattitrihydraatin valmistamiseksi sinkkiglukonaatti-vesiliuoksesta, t. n. nettu siitä, että
   valmistetaan ylikyllästetty sinkkiglukonaatti-vesiliuos, jonka pH on noin 4 - noin 7, ja ylikyllästystaste sinkkiglukonaatin suhteen noin 1,3 - noin 2,0;
   lisättään sinkkiglukonaattisiemenkiteitä mainitun ylikyllästettyyn liuokseen;
   poistetaan vettä liuoksesta noin 50 - noin 80°C lämpötilassa sinkkiglukonaatin kiteyttämiseksi pitämällä ylikyllästysaste arvossa noin 1,3 - noin 2,0;
   sekoitetaan saatua kideseosta sinkkiglukonaatin edelleen kiteyttämiseksi; ja
   otetaan talteen kitetyntä sinkkiglukonaattitrihydraatti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t. n. nettu siitä, että ylikyllästysaste on noin 1,5 - noin 1,8.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t. n. nettu siitä, että kitetyslämpötila on noin 60 - noin 70°C.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t. n. nettu siitä, että kitetyntä sinkkiglukonaattitrihydraatti otetaan talteen linkoamalla.
Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av zinkglukonattrihydrat ur en zinkglukonatvattenlösning, kännatckt därför, att

   en övermättad zinkglukonat-vattenlösning framställs, vilken har ett pH av ca 4 - ca 7, och en övermättningsgrad av zinkglukonatet på ca 1,3 - ca 2,0;

   den nämnda övermättade lösningen försättas med

   zinkglukonat-ympkristaller;

   vatten avlägsnas från lösningen vid en temperatur av ca 50 - ca 80°C för utkristallisering av zinkglukonatet genom att upprätthålla en övermättningsgrad vid ett värde av ca 1,3 - ca 2,0;

   den erhållna kristallblandningen omvårs för ytterligare kristallisering av zinkglukonat; och

   det utkristalliserade zinkglukonattrihydratet tillvaratages.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknad därför, att övermättningsgraden är ca 1,5 - ca 1,8.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknad därför, att kristalliseringstemperaturen är ca 60 - ca 70°C.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknad därför, att det utkristalliserade zinkglukonattrihydratet tillvaratages genom centrifugering.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer