

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

234968
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 D 9/02

(22) Prihlásené 01 06 82
(21) [PV 4034-82]

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 15 01 87

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing., CSc.,
TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., VÁŽNY EMIL, BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy kvapalného koncentrátu

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalného koncentrátu obsahujúceho zinok vo forme organo-metalo komplexu s charakterom chelátu, ktorý je možné pripraviť reakciou 100 hmotnostných dielov kysličníka zinočnatého a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo hydroxidu zinočnatého a/alebo kovového zinku s 5 až 200 hmotnostnými dielmi kyseliny sírovej a/alebo kyseliny dusičnej a/alebo kyseliny chlorovodíkovej, pričom kedykoľvek pred alebo v priebehu reakcie sa pridá 80 až 810 hmotnostných dielov kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upraví na hodnotu 6,5 až 8,0 hydroxidmi a/alebo uhličitanmi alkalických kovov a/alebo amoniakom a/alebo hydroxidom a/alebo uhličitanom a/alebo karbamínanom amónnym.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalného koncentráту, obsahujúceho zinok, reakciou kysličníka a/alebo uhličitanu a/alebo hydroxidu zinočnatého a/alebo kovového zinku s minerálnymi kyselinami a kyselinou citrónovou s následnou úpravou pH reakčnej zmesi.

Z hľadiska výživy rastlín a ich harmónického rastu majú dôležité postavenie stopové prvky. K relatívne významným stopovým prvkom patrí aj zinok, ktorý okrem iného má vplyv na reguláciu príjmu fosforu rastlinami.

K rastlinám citlivým na nedostatok zinku možno zaradiť kukuricu, chmeľ, zemiaky, fazuľu, ľan, broskyne a i.

Symptómy deficiencie zinku môžu byť vyvolané rôznymi faktormi. K pôdnym faktorom sa zaraďujú napríklad pH pôdy, jej štruktúra, pomer obsahu celkového a resorbovateľného zinku v pôde; vysoká hladina mangánu a železa v nej a pod. Ďalšími činiteľmi sú samotné rastliny hlavne z aspektu potreby zinku podľa druhu a odrodových rozdielov. K nie menej dôležitým faktorom patria klimatické pomery, ako teplota a vlhkosť. Nedostatok zinku sa napríklad vážnejšie prejavuje v jarných mesiacoch na studených a vlhkých pôdach obsahujúcich spodnú hranicu potrebného množstva resorbovateľného zinku. Tiež nadmerné hnojenie fosforom vyvoláva deficienčné symptómy.

V súčasnosti sa na odstraňovanie nedostatku zinku alebo symptómov jeho deficiencie používajú rôzne zdroje zinku. Medzi ne zahrňujeme anorganické iontové i komplexné zlúčeniny, kysličník zinočnatý, Zn-frity, prirodzené organické komplexy ako aj syntetické cheláty a organo-metalo komplexy (Mortvedt J. J.: Fertilizer Solutions 23, 3. 64 [1979]).

Pomerne lacným zdrojom zinku je síran zinočnatý a kysličník zinočnatý, niekedy sa používa aj chlorid zinočnatý. Tieto formy zinku je vhodné používať v kombinácii s fyziologicky kyslo reagujúcimi hnojivami obsahujúcimi dusičnan amónny, ktoré zvyšujú resorbovateľnosť zinku.

Aplikácia síranu a kysličníka zinočnatého v kombinácii s dusíkatofosforečnými hnojivami (napríklad amofos, amoniakalizovaný superfosfát a pod.) má často za následok tvorbu ťažko rozpustných zinočnatých zlúčenín, ktoré sú rastlinám ťažko prístupné. Účinnosť sklenených frít je nepriamo úmerná veľkosti ich zrna a ich použitie je obmedzené výhradne na kyslé a piesčité pôdy.

Všeobecne je platné, že účinnosť zdrojov zinku je vyššia na neutrálnych a kyslých pôdach než na pôdach alkalických.

Jednou z najprogresívnejších foriem odstraňovania nedostatku zinku ako aj iných mikroživín je používanie ich zlúčenín v kvapalnej forme, ktorá zabezpečuje rýchly účinok a rovnomernosť najmä pri foliárnej (mimokoreňovej) aplikácii.

Z aspektu miešateľnosti kvapalných fo-

riem zinku a iných stopových prvkov s kvapalnými dusíkatofosforečnými hnojivami sú osvedčenými nosičmi týchto stopových prvkov, popri kondenzovaných fosforečnanoch [uvádza sa napr. v jap. pat. 80 03386 (1980)], chelátotvorné látky prirodzeného pôvodu ako sú lignosulfónany polyflavonoidy a pod. Zo syntetických chelátov je najúčinnnejšou zinočnatá soľ etyléndiamínotetraoctovej kyseliny (Zn-EDTA), menej často sa vyskytujú soli dietyléntriámíno-pentaoctovej kyseliny (DTPA), hydroxyetyléndiamínotetraoctovej kyseliny (HEDTA) a nitrilotrioctovej kyseliny (NTA).

Ako uvádza Mortvedt [Fert. Solutions 23, 3, 64 (1979)] začala sa pokusne používať tzv. „zink-citrónová kyselina“ pripravená reakciou chloridu zinočnatého s kyselinou citrónovou (pH kvapalného koncentrátu má hodnotu 0,7) a glukohexanát zinočnatý.

Pre syntézu uvedených chelátov alebo organo-metalo komplexov s charakterom chelátov je potrebné použiť chelátotvornú látku a niektorú z vodorozpustných zinočnatých solí ionového charakteru.

Teraz sa zistilo, že kvapalný zinočnatý koncentrát obsahujúci zinok vo forme organo-metalo komplexu s charakterom chelátu je možné pripraviť z vodonerozpustných zlúčenín zinku spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že každých 100 hmotnostných dielov kysličníka zinočnatého a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo hydroxidu zinočnatého a/alebo kovového zinku sa nechá reagovať s 5 až 200 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 55 až 195 hmotnostnými dielmi kyseliny sírovej a/alebo kyseliny dusičnej a/alebo kyseliny chlorovodíkovej, pričom kedykoľvek pred alebo v priebehu reakcie sa pridá 80 až 810, s výhodou 170 až 350 hmotnostných dielov kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upraví na hodnotu 5,5 až 9,0, s výhodou na hodnotu 6,5 až 8,0 hydroxidmi a/alebo uhličitanmi alkalických kovov a/alebo amoniakom a/alebo hydroxidom amónnym a/alebo uhličitanom a/alebo karbamínanom amónnym.

Ďalej sa zistilo, že z hľadiska dosahovania maximálneho stupňa rozkladu uvedených zdrojov zinku (výťažku zinku v roztoku) nie je potrebné pridávať minerálne kyseliny v nadbytku nad stechiometrické množstvo.

Taktiež sa zistilo, že z aspektu výťažkov zinku v roztoku je výhodné, aby koncentrácia minerálnych kyselín dosahovala koncentráciu 20 až 45 hmotnostných %.

Simultánne sa uvoľňujúce zriedovacie a reakčné teplo (reakcie minerálnych kyselín so zdrojmi zinku sú výrazne exotermické) urýchľujú priebeh reakcie.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že umožňuje z menej hodnotných druhotných surovín, obsahujúcich zinok vo forme uhličitanu a/alebo hydroxidu a/alebo kysličníka

zinočnatého a/alebo kovu, vyrobiť kvapalnú zinočnatú koncentráciu obsahujúcu časť alebo všetok zinok vo forme organo-metalu komplexu na báze citrátu s vlastnosťami chelátu, umožňuje spracovať aj menej hodnotné minerálne kyseliny, ktoré vzhľadom na relatívne nižšie koncentrácie a/alebo obsah nečistôt sú len zriedka využiteľné a vzhľadom na nízky obsah nerozpustného zvyšku, ktorý sa pohybuje v rozmedzí 0,35 až 1,25 % hmotnostných, predstavuje tento spôsob prakticky bezodpadovú technológiu.

Ďalšou výhodou kvapalného koncentráta vyrobeného spôsobom podľa vynálezu je jeho miešateľnosť nielen s kvapalnými dusíkatými hnojivami, ale aj s kvapalnými dusíkato-fosforečnými hnojivami, ktoré obsahujú fosfor vo forme solí trihydrogénfosforečnej kyseliny a/alebo vo forme solí kondenzovaných fosforečných kyselín. Citrátová forma zinku je zvlášť výhodná z hľadiska jej dokonalej biologickej odbúrateľnosti tak v pôde účinkom mikroorganizmov, ako aj metabolickými procesami v rastlinnom organizme.

A konečne prednosť spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že je možné pripraviť kvapalné koncentráty s relatívne vysokým obsahom zinku 5 až 8 hmotnostných %.

Ďalej uvedené príklady osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do skleneného, alebo smaltovaného alebo nerezom plátovaného kotla opatreného miešadlom, spätným chladičom a chladiacim plášťom (duplikátor) sa predložilo 361,55 hmotnostných dielov vody, 102,42 hmotnostných dielov technického kyslíčnika zinočnatého (obsah 78,44 % Zn) a za stáleho miešania do takto vzniknutej suspenzie sa zadávkovalo 123,11 hmotnostných dielov H_2SO_4 o koncentrácii 97,9 %. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 88 °C, súčasne sa do reakčnej zmesi zadávkovalo 260,83 hmotnostných dielov 99 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej, pričom teplota klesla na 55 °C a po jej zadávovaní sa reakčná zmes miešala ešte 30 minút. Reakčná zmes sa ochladila na cca 20 °C a za chladenia sa postupne zadávkovalo 367,69 hmotnostných dielov NH_4OH o koncentrácii 28,46 % NH_3 tak, aby teplota reakčnej zmesi neprekročila 60 °C. Získaný produkt mal túto špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	6,61 %
skutočný obsah Zn:	6,32 %
výťažok:	95,60 %
obsah nerozpustného zvyšku:	0,65 %
pH:	8,1

Príklad 2

Do zariadenia ako v príklade 1 sa predložilo 361,55 hmotnostných dielov vody a za

miešania sa pridalo 102,42 hmotnostných dielov technického ZnO obsahujúceho 78,44 percenta Zn a 260,83 hmotnostných dielov 92 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej, pričom teplota reakčnej zmesi v dôsledku negatívneho rozpúšťacieho tepla kyseliny citrónovej klesla na +10 až +6 °C. Do takto vzniknutej suspenzie sa zadávkovalo 123,11 hmotnostných dielov H_2SO_4 o koncentrácii 97,9 %, pričom teplota reakčnej zmesi stúpila na 71 °C.

Po zadávovaní kyseliny sírovej sa reakčná zmes miešala ešte 60 minút. Reakčná zmes sa ochladila na cca 20 °C a za chladenia sa zadávkovalo 325,1 hmotnostných dielov NH_4OH o koncentrácii 28,46 % NH_3 , pričom sa teplota udržiavala v rozmedzí 50 až 55 °C.

Získaný kvapalnú koncentráciu mal túto špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	6,85 %
skutočný obsah Zn:	6,76 %
nerozpustný zvyšok:	0,35 %
výťažok:	98,70 %
pH:	7,8

Príklad 3

Postupovalo sa obdobne ako v príklade 2. Do reakčnej zmesi pozostávajúcej z 265 hmotnostných dielov vody: 102,42 hmotnostných dielov technického ZnO obsahujúceho 78,44 % Zn a 260,83 hmotnostných dielov 99 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej (teplota klesla na +6 °C) sa za stáleho miešania zadávkovalo 234 hmotnostných dielov 66,17 %-nej HNO_3 , pričom teplota reakčnej zmesi stúpila na +48 °C. Po zadávovaní HNO_3 sa reakčná zmes miešala ešte 60 minút, pričom teplota reakčnej zmesi dosiahla hodnotu 35 °C. Po ochladení cca 20 °C sa zadávkovalo 340,1 hmotnostných dielov NH_4OH o koncentrácii 28,46 % NH_3 a chladením sa udržiavala teplota v rozmedzí 30 až 45 °C.

Získaný produkt mal túto špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	6,68 %
skutočný obsah Zn:	5,90 %
výťažok:	88,30 %
nerozpustný zvyšok:	1,25 %
pH:	7,6

Príklad 4

Postupovalo sa obdobne ako v príklade 2. Do reakčnej zmesi pozostávajúcej z 102,42 hmotnostných dielov ZnO (78,44 % Zn), 320 hmotnostných dielov H_2O a 260,83 hmotnostných dielov 99 %-nej kyseliny citrónovej sa za neustáleho miešania zadávkovalo 145,32 hmotnostných dielov zmesi kyseliny sírovej a dusičnej obsahujúcej 98,47 hmotnostných dielov H_2SO_4 97,9 %-nej a 46,85 hmotnostných dielov HNO_3 66,17 %-nej, teplota vystúpila cca na 70 °C. Reakčná zmes sa po

zadávkování kyselin miešala ešte 60 minút a potom sa za chladenia zadávkovalo 323,54 hmotnostných dielov NH_4OH o koncentrácii 28,46 % NH_3 .

Získaný kvapalný koncentrát mal túto špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	6,97 %
skutočný obsah Zn:	6,80 %
výťažok:	19,60 %
nerozpustný zvyšok:	0,60 %
pH:	7,6

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kvapalného koncentrátu obsahujúceho zinok vo forme organo-metalo komplexu s charakterom chelátu vyznačujúci sa tým, že každých 100 hmotnostných dielov kysličníka zinočnatého a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo hydroxidu zinočnatého a/alebo kovového zinku sa nechá reagovať s 5 až 200 hmotnostnými dielmi kyseliny sírovej a/alebo kyseliny dusičnej

a/alebo kyseliny chlorovodíkovej, pričom kedykoľvek pred alebo v priebehu reakcie sa pridá 80 až 810 hmotnostných dielov kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upraví na hodnotu 5,5 až 9,0 hydroxidmi a/alebo uhličitanmi alkalických kovov a/alebo amoniakom a/alebo hydroxidom a/alebo uhličitanom a/alebo karbaminanom amónnym.