



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

234967
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 D 9/02

[22] Přihlášeno 01 06 82
[21] (PV 4033-82)

[40] Zverejnené 31 08 84

[45] Vydané 15 01 87

[75]
Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., NÁDVORNÝ ROBERT ing., CSc.,
TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., LAPČÍK LUBOMÍR ing. doc.,
FERENČÍK VIKTOR ing., VÁŽNY EMIL, BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy kvapalného zinočnatého koncentrátu

1

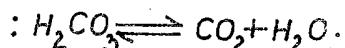
2

Vynález sa týka spôsobu prípravy kvapalného zinočnatého koncentrátu z kyslých roztokov dusičnanov a/alebo síranov a/alebo chloridov zinočnatých. Každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku dusičnanu a/alebo síranu a/alebo chloridu zinočnatého s obsahom voľných minerálnych kyselín v množstve zodpovedajúcom obsahu 0,01 až 2,0 hmotných dielov vodíkových iónov sa nechá reagovať s 0,3 až 124 hmotnostnými dielmi kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo kovového zinku. Kedykoľvek v priebehu reakcie vodnerozpustných zdrojov zinku s prítomnými minerálnymi kyselinami, alebo po ukončení reakcie, sa reakčná zmes nechá ďalej reagovať s 0,5 až 525 hmotnostnými dielmi kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote 5,5 až 9,0 pridávaním hydroxidu a/alebo uhličitanu alkalického kovu a/alebo kvapalného amoniaku a/alebo uhličitanu a/alebo karbamínanu amónneho.

Vynález sa týka spôsobu výroby kvapalného zinočnatého koncentrátu z kyslých roztokov síranov a/alebo dusičnanov a/alebo chloridov zinočnatých.

Zinok je jednou z tých dôležitých mikroživín, ktoré prispievajú k harmonickému vývinu rastlín. Zúčastňuje sa enzymatických procesov riadiacich metabolickú aktivitu v rastlinách a podporuje tvorbu rastových stimulantov — auxínov.

Zinok významne ovplyvňuje oxidačné procesy, transformáciu aminokyselín, spotrebu cukru a celkový metabolismus dusíka. Je podstatnou zložkou enzýmu karboanhydrázy, ktorá katalyzuje vratnú reakciu



Pre výživu rastlín má veľký význam synergický príjem fosforu (vo forme ortofosforečnanov a kondenzovaných fosforečnanov) za prítomnosti zinku. Resorbovateľnosť (príjem) zinku je v značnej miere funkciou pôdnej reakcie. Na neutrálnych a alkalických pôdach môže dôjsť k jeho retrogradácii v dôsledku vzniku fosforečnanov zinočnatých a amónnych a zinočnatých.

Vzhľadom k tomu, že dusičnany zvyšujú kyslosť pôdy, je spoločná aplikácia zinku s dusíkatými hnojivami zvlášť výhodná najmä z hľadiska jeho účinnosti. Výhodou zinku je, že sa zo systému nevytlučuje a pri jeho predávkovaní sa nepozorujú príznaky fytoxicity.

Typickým vizuálnym symptómom nedostatku zinku je chloróza sprevádzaná spomalením rastu a žltnutím listov. V dôsledku nedostatku zinku dochádza k zníženiu tvorby triptofánu (medziproduktu kyseliny beta-indolyloctovej) a v konečnom dôsledku môže dochádzať k rozkladu rastových stimulantov a k zabrzdeniu tvorby organických kyselín a glycidov.

Na zinok sú citlivé predovšetkým tieto kultúry: kukurica, fazuľa, chmeľ, vinič, sója, jablone, čerešne, broskyne a pod. Na vyrovnávanie porúch vyvolaných deficienciou zinku sa odporúča aplikovať síran zinočnatý, chlorid zinočnatý, kysličník zinočnatý alebo uhličitan zinočnatý vo forme tuhej alebo vo forme roztokov a suspenzií.

Z aspektu rýchlejšieho príjmu je zvlášť výhodná aplikácia kvapalných prípravkov na list, pričom je dokázateľné, že chelátové formy mikroživín sú pri foliárnej aplikácii asi 2,5-násobne rýchlejšie rastlinami prijímané než iónové formy solí.

Ako chelátotvorné činidlá sa používajú predovšetkým syntetické chelátotvorné látky EDTA (sodná soľ kyseliny etyléndiaminotetraoctovej) DTPA (sodná soľ kyseliny dietyléntriaminopentaoctovej), NTA (soľ kyseliny nitrilotrioctovej), kondenzované fosforečnany, soli kyseliny citrónovej a i.

Z prírodných chelátotvorných látok sú

významné lignosulfónany, polyflavonoidy a humáty.

Nosiče stopových prvkov s chelátotvornými vlastnosťami tvoria rôzne stabilné komplexné zlúčeniny. Sekvestračný (maskovací) účinok komplexu alebo chelátu sa prejavuje pri aplikácii do pôdy, pri ktorej nosič zabraňuje retrogradácii stopového prvku. Pri spoločnej aplikácii komplexnej formy stopového prvku s kvapalnými, predovšetkým s dusíkato-fosforečnými hnojivami inhibuje vznik nerozpustných zlúčenín.

Postupy prípravy listových hnojív obsahujúcich zinok a prípravy kvapalných zinočnatých koncentrátov sú uvádzané v US pat. 4 025 330 (1974); US pat. č. 4 211 348 (1980); brit. pat. 1 364 464; brit. pat. číslo 1 094 781 a pod.

Teraz sa zistilo, že kvapalný zinočnatý koncentrát z kyslých roztokov síranov a/alebo dusičnanov a/alebo chloridov zinočnatých je možno pripraviť spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku dusičnanu a/alebo síranu a/alebo chloridu zinočnatého, obsahujúceho voľné minerálne kyseliny v množstve zodpovedajúcom obsahu 0,01 až 2,0 hmotnostných dielov, s výhodou 0,2 až 1,2 hmotnostných dielov vodíkových iónov, sa nechá reagovať s 0,3 až 124 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 5 až 75 hmotnostnými dielmi kysličníka a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo kovového zinku, pričom kedykoľvek v priebehu reakcie vodonerozpustných zdrojov zinku s prítomnými minerálnymi kyselinami alebo po ukončení ich reakcie s nimi, nechá reakčná zmes ďalej reagovať s 0,5 až 525 hmotnostnými dielmi, s výhodou s 19 až 280 hmotnostnými dielmi kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upraví hydroxidmi a/alebo uhličitanmi alkalických kovov a/alebo čpavkovou vodou a/alebo plyným a/alebo kvapalným amoniakom a/alebo uhličitanom a/alebo karbarinamom amónnym na hodnotu 5,5 až 9,0, s výhodou na hodnotu 6,0 až 8,0.

Hlavnou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že umožňuje zvýšiť obsah zinku v kyslých roztokoch síranov, dusičnanov a chloridov zinočnatých.

Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že umožňuje využiť a zhodnotiť zriedené roztoky dusičnanov a/alebo síranov a/alebo chloridov zinočnatých, ktoré vznikajú ako druhotná surovina napríklad v polygrafickom priemysle pri rýchloleptaní zinkových štokov pre reprodukčnú tlačovú techniku alebo pri morení zinkových plechov a pod., umožňuje zriedených roztokov obsahujúcich zinok pripraviť kvapalné zinočnaté koncentráty o relatívne vysokom obsahu zinku vo forme organo-metalokomplexov na báze citrónovej kyseliny, s vlastnosťami chelátov. Kvapalný zinočnatý koncentrát pripravený spôsobom podľa vynálezu je mie-

šateľný nielen s bežne vyrábanými typmi kvapalných dusíkatých hnojív, ale aj s kvapalnými dusíkato-fosforečnými hnojivami ortofosforečnanového typu (napr. 8-24-0; suspenzným hnojivom 10-30-0 a pod.) a polyfosforečnanového typu (10-34-0; 11-37-0 a pod.), ako aj s kvapalnými PK hnojivami (0-20-24) a dôležitou skutočnosťou je fakt, že citrátová forma je biologicky plne odbúrateľná.

Nespornou prednosťou spôsobu podľa vynálezu je, že predstavuje prakticky bezodpadovú technológiu, pri ktorej nie je potrebná separácia tuhej fázy a pri ktorej neznikajú ďalšie odpady.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do skleneného kotlíka opatreného miešadlom, teplomerom a spätným chladičom sa predložilo 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku dusičnanu zinočnatého, ktorý odpadá pri leptaní zinkových štočkov pre reprodukčnú tlačovú techniku, s obsahom 3,36 hmotnostných % Zn a 0,736 hmotnostných % H^+ . Za stáleho miešania pri teplote $80^\circ C$ sa pridalo 3,04 hmotnostných dielov technického ZnO obsahujúceho 78,44 % Zn. Teplota reakčnej zmesi sa udržiavala na 80° Celsia po dobu 2 hodín. Po skončení reakcie ZnO s kyslým roztokom $Zn(NO_3)_2$ sa takto získaná reakčná zmes nechala ďalej reagovať s 18,67 hmotnostnými dielmi kryštalickej 99 %-nej kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upravilo na hodnotu 6,9 neutralizáciou s 31,69 hmotnostnými dielmi čpavkovej vody o koncentrácii 21,93 % NH_3 .

Získal sa roztok s malým podielom nerozpustného zvyšku (< 0,5 %) o tejto špecifikácii:

predpokladaný obsah Zn:	3,63 %
skutočný obsah Zn	3,50 %
výťažok:	96,10 %
pH	6,9
merná hmotnosť:	1148,8 $kg \cdot m^{-3}$

Príklad 2

Obdobne ako v príklade 1 sa do reaktora predložila zmes pozostávajúca z 39,93 hmotnostných dielov roztoku odpadajúceho pri leptaní zinkových štočkov o špecifikácii ako v príklade 1 a z 60,07 hmotnostných dielov HNO_3 o koncentrácii 66,17 %. 100 hmotnostných dielov tejto zmesi obsahujúcej 0,66515 hmotnostných dielov H^+ sa nechalo reagovať s 27,5 hmotnostnými dielmi technického ZnO (78,44 % Zn), pričom sa zmes uvoľneným reakčným teplom vyhriala na teplotu $98^\circ C$. Po 1 hodinovom miešaní sa zmes nechala reagovať so 74,4 hmotnostnými dielmi 99 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej a pH výslednej reakčnej zmesi sa upravilo na

hodnotu 6,5 neutralizáciou s 97,35 hmotnostnými dielmi NH_4OH o koncentrácii 28,45 % NH_3 .

Získal sa produkt o tejto špecifikácii:

predpokladaný obsah Zn:	6,61 %
skutočný obsah Zn:	7,52 %
výťažok:	93,17 %
pH:	6,5
merná hmotnosť pri $20^\circ C$:	1268,7 $kg \cdot m^{-3}$

Príklad 3

100 hmotnostných dielov kyslého roztoku síranu zinočnatého, ktorý obsahoval 3,5 % Zn a 10,5 % voľnej kyseliny sírovej, čo zodpovedalo obsahu 0,21582 hmotnostných dielov H^+ sa za intenzívneho miešania nechalo reagovať s 8,92 hmotnostnými dielmi technického ZnO (78,44 % Zn). Po 30 minútovom miešaní reakčnej zmesi sa zadávkovalo 34,1 hmotnostných dielov 99 %-nej kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upravilo na hodnotu 7,1 až 7,5 neutralizáciou so 44,12 hmotnostnými dielmi čpavkovej vody o koncentrácii 28,46 % NH_3 .

Získal sa roztok o tejto špecifikácii:

predpokladaný obsah Zn:	6,61 %
skutočný obsah Zn:	5,40 %
výťažok:	96,26 %
pH:	7,1
merná hmotnosť pri $20^\circ C$:	1233,0 $kg \cdot m^{-3}$

Príklad 4

Do zariadenia ako v príklade 1 sa predložilo 86,88 hmotnostných dielov kyslého roztoku dusičnanu zinočnatého, ktorý odpadá pri leptaní zinkových štočkov používaných pre reprodukčnú tlačovú techniku, obsahujúceho 3,82 % Zn [9,50 % $Zn(NO_3)_2$] a 4,98 % HNO_3 , ku ktorému sa pridalo 13,12 hmotnostných dielov H_2SO_4 o koncentrácii 97,9 %. Takto pripravených 100 hmotnostných dielov kyslej zmesi, obsahujúcej 2,85 % Zn (hmotnostných dielov Zn) a 0,3332 hmotnostných dielov H^+ sa za neustáleho miešania nechalo reagovať s 13,78 hmotnostnými dielmi technického ZnO (78,44 % Zn) po dobu 1 hodiny, pričom sa uvoľneným zriedovacím a reakčným teplom vyhriala reakčná zmes na teplotu cca $70^\circ C$. V priebehu reakcie (asi po 30 minútach) sa postupne zadávkovalo 44,35 hmotnostných dielov 99 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej a po jej zadávkovaní sa pH výslednej zmesi upravilo reakciou s 75,61 hmotnostnými dielmi čpavkovej vody o koncentrácii 21,93 % NH_3 na hodnotu 6,6.

Získaný produkt mal túto špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	5,84 %
skutočný obsah Zn:	5,64 %
výťažok:	96,57 %
pH:	6,6

Príklad 5

Do zariadenia ako v príklade 1 sa predložilo 33,76 % hmotnostných dielov kyslého roztoku $Zn(NO_3)_2$ o špecifikácii ako je uvedené v príklade 4, ku ktorému sa pridalo 66,24 hmotnostných dielov HCl o koncentrácii 32,2 %. Takto pripravených 100 hmotnostných dielov kyslej zmesi obsahujúcej 1,12 hmotnostných dielov Zn, 1,688 hmotnostných dielov HNO_3 , 21,34 hmotnostných dielov HCl a 0,617 hmotnostných dielov H^+ sa za neustáleho miešania nechalo reagovať s 25,51 hmotnostnými dielmi technického ZnO (78,44 % Zn) a asi po 2 hodinovom

miešaní sa reakčná zmes nechala ďalej reagovať s postupne zadávkovanými 68,6 hmotnostnými dielmi 99 %-nej kryštalickej kyseliny citrónovej a asi 20 minút po jej zadávkovaní sa pH reakčnej zmesi upravilo reakciou s 85,09 hmotnostnými dielmi čpavkovej vody o koncentrácii 28,46 % NH_3 na hodnotu 7,6.

Získaný produkt má špecifikáciu:

predpokladaný obsah Zn:	7,57 %
skutočný obsah Zn:	7,26 %
výťažok:	95,90 %
pH:	7,6

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kvapalného zinočnatého koncentráту z kyslých roztokov dusičnanov a/alebo síranov a/alebo chloridov zinočnatých vyznačujúci sa tým, že každých 100 hmotnostných dielov kyslého roztoku dusičnanu a/alebo síranu a/alebo chloridu zinočnatého obsahujúci voľné minerálne kyseliny v množstve zodpovedajúcom obsahu 0,01 až 2,0 hmotnostných dielov vodíkových iónov, sa nechá reagovať s 0,3 až 124 hmotnostnými dielmi kyslíčnika a/alebo hydroxidu a/alebo uhličitanu zinočnatého a/alebo

kovového zinku, pričom sa kedykoľvek v priebehu reakcie vodoneropustných zdrojov zinku s prítomnými minerálnymi kyselinami alebo po ukončení ich reakcie s nimi, nechá reakčná zmes ďalej reagovať s 0,5 až 525 hmotnostnými dielmi kyseliny citrónovej a pH reakčnej zmesi sa upraví hydroxidmi a/alebo uhličitanmi alkalických kovov a/alebo čpavkovou vodou a/alebo plynným a/alebo kvapalným amoniakom a/alebo uhličitanom a/alebo karbamínanom amónnym na hodnotu 5,5 až 9,0.