

(11) Patento numeris: **4510** (51) Int. Cl.⁶: **C05D 9/02**

(21) Paraiškos numeris: **98-060**

(22) Paraiškos padavimo data: **1998 04 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 01 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1999 05 25**

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/FI96/00576**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1996 10 30**

(85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1998 04 28**

(31, 32, 33) Prioritetas: **955193, 1995 10 31, FI**

(72) Išradėjas:

Juhani Poukari, FI
Heikki Hero, FI

(73) Patento savininkas:

Kemira Agro Oy, Porkkalankatu 3, FIN-00180 Helsinki, FI

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Trąšų žaliavos, turinčios mangano ir cinko, paruošimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas chemijos pramonei, būtent - trąšų žaliavos, turinčios tirpaus mangano ir cinko, paruošimo būdai. Pagal šį išradimą sukeliamas mangano dioksido ir metalinio cinko tarpusavio reakcija, tirpinant juos vienu metu sieros rūgštyje. Gautasis produktas puikiai tinka naudoti kaip mikroelementų trąša arba kaip sudėtinis ingredientas kompleksinėse trąšose, tiek skystose, tiek kietose.

Išradimas skirtas chemijos pramonei, būtent - trąšos žaliavos, turinčios mangano ir cinko, paruošimo būdui, o taip pat trąšos žaliavai, paruoštai šiuo būdu.

Tam, kad augalai galėtų įsisavinti mikroelementų maistingąsias medžiagas, jos turi būti pateiktos lengvai tirpioje formoje, t.y. jos turi būti tirpios arba vandenyje (WS), arba amonio citrato tirpale (ACS). Siekiant užtikrinti lygų ir nepertraukiamą maistingųjų medžiagų padavimą augalams, pageidautina, kad mikroelementų maistingosios medžiagos, esančios trąšose, būtų iš dalies tirpios vandenyje ir iš dalies netirpios vandenyje, bet tirpios amonio citrate.

FR 2 211 422 ir DE 2 432 195 patentuose aprašytos trąšos, turinčios mangano ir cinko. Tiek manganas, tiek cinkas, kurie yra mikroelementų maistingosios medžiagos, būtinos augalams, paprastai yra pridedami į trąšas lengvai tirpių sulfatų pavidale. Alternatyviais mangano ir cinko šaltiniais trąšose galėtų būti mangano ir cinko oksidai, tačiau jie yra prastai tirpūs. Organinių metalų chelatai yra per brangūs naudoti trąšose.

Zinko sulfatas yra lengvai gaunama pramoniniu būdu medžiaga. Iš kitos pusės, tirpaus mangano, t.y. žaliavos, turinčios daug mangano sulfato, tinkamo naudoti trąšose, gavimo sunkumas sudaro problemą, susijusią su sudėtingu ir techniškai, ir ekonomiškai gamybos metodu.

Prieinamiausias mangano sulfatas yra mangano sulfato monohidratas. Jame yra 99 masės % $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Paprastai mangano sulfatas, tinkamas naudoti žemės ūkyje, gaunamas kaip šalutinis produktas hidrochinono gamyboje iš anilino sulfato ir mangano dioksido. Mangano sulfatas taip pat yra paruošiamas taip vadinamu tiesioginiu būdu, ištirpinant arba mangano dioksidą, arba mangano karbonatą sieros rūgštyje. Tačiau, šiuo atveju, reakcijai vykti būtinas labai stiprus reduktorius, pavyzdžiui, dujinis SO_2 , arba katalizatorius. Dujinio SO_2 panaudojimas komplikuoja procesą.

Šio išradimo tikslas yra naujas, supaprastintas ir ekonomiškai naudingas vienalaikio mangano ir cinko perdirbimo į visiškai tirpų pavidalą būdas, nenaudojant katalizatoriaus ar stipraus reduktoriaus.

Šis išradimas taip pat susijęs su trąšos žaliava, paruošta aukščiau aprašytuoju būdu ir turinčia mangano ir cinko. Dar kitas šio išradimo objektas yra metalo cinko atliekų panaudojimas kaip trąšos žaliava.

Šio išradimo būdas pasižymi tuo, kad sukeliamas mangano dioksido ir metalinio cinko tarpusavio reakcija, suspenduojant juos vienu metu sieros rūgštyje. Reakcija gali būti atlikta įprastiniame trąšų gamyklos reaktoriuje, pavyzdžiui, maišymo rezervuare, ir produktas, paruoštas tokiu būdu, turi ir mangano, ir cinko lengvai tirpioje formoje, t.y. mangano sulfato ir cinko sulfato pavidalais. Gautasis produktas puikiai tinka naudoti kaip mikroelementų trąša tiek vienas pats, tiek kaip ingredientas kompleksinėse trąšose, skystose arba kietose.

Žaliavos, naudojamos šio išradimo būde, yra:

Cinko milteliai

- D50 32 μ m (D90 280 μ m)

Cinko atliekos, "kietas cinkas"

- Zn 95%
- Dalelių dydis mažiau kaip 500 μ m

Mangano dioksidas

- 90% MnO₂, techninis mangano dioksidas,

kur Mn-T	57%
Mn-ACS	0,58%
Mn-ACS/T	1%

- 74% MnO₂ Mangalox B/Ankerpoort NV

- 68% MnO₂ Mangalox B/Ankerpoort NV,

kur

- Mn-T reiškia bendrą mangano kiekį, išreikštą masės procentais nuo mangano dioksido, naudojamo kaip žaliava, kiekio,
- Mn-ACS reiškia amonio citrato tirpale ištirpinto mangano koncentraciją, išreikštą masės procentais, ir
- Mn-ACS/T reiškia bendrą amonio citrato tirpale ištirpinto mangano kiekį masės procentais nuo bendro mangano dioksido, naudojamo kaip žaliava, kiekio.

Produktai Mangalox B ir Mangalox C be mangano dioksido dar turi kitų komponentų, kuriuos didesne dalimi sudaro mangano oksidas (MnO), geležies (III) oksidas, aliuminio oksidas ir silicio dioksidas.

Atliktos analizės ir naudoti analizės būdai:

Vandens kiekis (H₂O kiekis): K.Fischer

Visas manganas ir cinkas:

- ištirpinamas vandenilio fluorida + nitrato rūgšties mišinyje
- ICP plazma

Tirpus manganas ir cinkas:

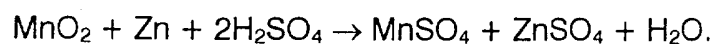
- ištirpinamas vandenyje ar amonio citrato tirpale
- ICP plazma

Pagal šį išradimą mangano dioksido produktas, kuriame MnO₂ koncentracija gali svyruoti tarp 60 ir 90 masės %, ir metalinis susmulkintas cinkas yra ištirpinami įprastame maišymo reaktoriuje maždaug 50 masės % sieros rūgštyje. Metalinis cinkas, kurio maksimalus dalelių dydis yra 500 μ, gali būti arba grynas techninis, arba cinko atliekos, gautos, pavyzdžiui, iš galvanizavimo gamyklų.

Pakankamas laikas reakcijai yra 1-2 valandos, kurių metu mišinio temperatūra pakyla iki 100-110 °C, t.y. reakcija yra egzoterminė. Reakcijos metu vanduo išgaruoja iš reakcijos mišinio, todėl reakcijos metu papildomas vandens kiekis turi būti pridėtas į reakcijos mišinį, siekiant išlaikyti mišinio mišlumą ir gauti galutinį produktą, kurį būtų galima pumpuoti. Suspensijos pavidalo galutinis produktas, kuriame vandens yra maždaug 20-50 masės %, yra lengvai pumpuojamas.

Reakcijai vykti nereikalingas katalizatorius ar reduktorius. Reakcijos pradžioje mišinio pH yra 0,5 ir reakcijos eigoje pH reikšmė pakyla iki 4, sudarant didžiąją dalimi mangano ir cinko sulfatus.

Reakcijoje naudojamas minimalus sieros rūgšties kiekis, kurio, stochiometriškai apskaičiuoto, turėtų užtekti visiškai mangano ir cinko pavertimui į jų sulfatus. Tirpių vandenyje mangano ir cinko sulfatų susiformavimas gali būti iliustruotas supaprastinta reakcijos lygtimi:



Tačiau, praktiškai, reakcijos metu susiformuoja ne tik mangano sulfatas ir cinko sulfatas, bet taip pat labiau komplikuočių junginių, kurių visų identifikuoti neįmanoma, pavyzdžiui, rentgeno spindulių spektru.

Galutiniame reakcijos produkte, kuris yra suspensija, turinti maždaug 20-50 masės % vandens, maždaug 5-25 masės % sudaro manganas ir 15-30 masės % sudaro cinkas, todėl manganas ir cinkas kartu sudaro 20-40 masės % kietų medžiagų, likusią kietų medžiagų dalį sudaro, pavyzdžiui, siera, dažniausiai sulfato pavidalu, o taip pat inertiškos, mažai tirpios ar visai netirpios medžiagos.

Keičiant suspenduojamų mangano dioksido ir cinko miltelių tarpusavio santykį, yra įmanoma suderinti jų kiekių santykį. Neapdoroto mangano oksido ir cinko miltelių masių santykis gali būti 1:2-1:0,5. Tirpūs mangano ir cinko junginiai gali, reikalui esant, būti atskirti ir pridėti atskirai į trąšas.

Trąšos žaliava, paruošta aukščiau aprašytu būdu, pasižymi tuo, kad ji turi mangano ir cinko dažniausiai sulfatų ar sulfatų darinių pavidalu, mangano ir cinko masių santykis yra 1:5-1,2:1 intervale, taip pat tuo, kad maždaug 20-70 masės % mangano yra tirpus vandenyje ir maždaug 80-100 masės % yra tirpus amonio citrate, o maždaug 80-100 masės % cinko yra tirpus vandenyje ir maždaug 90-100 masės % yra tirpus amonio citrate.

Toliau išradimas aprašytas detaliau pavyzdžių pagalba.

1 pavyzdys

Buvo atlikta serija eksperimentų pagal 1 lentelę, 1-7 eksperimentų metu 100 masės dalių cinko miltelių arba 105 masės dalys cinko atliekų ir lentelėje nurodyti 90 masės % mangano dioksido masių santykiai buvo ištirpinti 100% sieros rūgštyje, sudarančioje tam tikrą masių santykį. Reakcijos mišinys buvo pakankamai smarkiai maišomas maždaug 2 val. ir, reikalui esant, buvo įpilama vandens, siekiant išlaikyti reakcijos mišinio takumą.

Reakcijos pabaigoje buvo išmatuotas mišinio pH. Buvo atlikta galutinio produkto analizė. Kiekviename galutiniame produkte buvo nustatytas vandens kiekis ir bendras sieros kiekis sausoje medžiagoje, taip pat buvo atlikti tirpumo bandymai (Official Methods of Analysis, 1990, 15-tas leid., AOAC, Arlington, VA 960.01). Bandymų rezultatai parodyti 3 lentelėje.

2 pavyzdys

Kaip ir 1 pavyzdyje, buvo atlikta serija eksperimentų. 8-11 eksperimentų metu 2 lentelėje nurodyti 74 masės % mangano dioksido masių santykiai, o 12-15 eksperimentų metu - 68 masės % mangano dioksido masių santykiai ir 100 masės dalių cinko miltelių arba 105 masės dalys cinko atliekų buvo suspenduota nurodytose 100 % sieros rūgšties masių dalyse.

Kaip ir 1 pavyzdyje, buvo atlikta produkto analizė. Rezultatai parodyti 4 lentelėje.

3 ir 4 lentelėse pateikti sekantys galutinio produkto sausos medžiagos analizės rezultatai:

- pH
- vandens kiekis
- bendras sieros kiekis
- mangano/cinko bendras kiekis (T)
- tirpaus vandenyje mangano/cinko kiekis (WS)
- procentinis tirpaus vandenyje mangano/cinko santykis nuo viso mangano/cinko kiekio (WS/T)
- tirpaus amonio citrate mangano/cinko kiekis (ACS)
- procentinis tirpaus amonio citrate mangano/cinko santykis nuo viso mangano/cinko kiekio (ACS/T).

Kaip parodyta 3 ir 4 lentelėse, 20-70 masės % mangano, esančio kietose medžiagose, yra tirpus vandenyje (WS), ir 80-100 masės % yra tirpus amonio citrate (ACS). Atitinkamos cinko reikšmės yra (WS) 80-100 masės % ir (ACS) 90-100 masės %.

Pagal rezultatus, gautus iš tirpumo testų, galima padaryti išvadą, kad produktas, paruoštas pagal šį išradimą, turintis mangano ir cinko, jo tirpumo savybių dėka puikiai tinka naudoti kaip trąšos žaliava.

1 lentelė. 1 pavyzdys, 1-7 eksperimentai

Eksperimento Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Cinko milteliai	100	100	100	-	-	-	-
Cinko atliekos	-	-	-	105	105	105	105
MnO ₂	175	65	200	131	65	175	87
Sieros rūgštis (100%)	202	202	250	202	202	202	184

1-7 eksperimentuose buvo panaudotas 90 masės % MnO₂.

Skaičiai yra masės dalys, pavyzdžiui, g.

2 lentelė. 2 pavyzdys, 8-15 eksperimentai

Eksperimento Nr.	8	9	10	11
	12	13	14	15
Cinko milteliai	-	-	100	100
Cinko atliekos	105	105	-	-
MnO ₂ (74/68 %)	140	200	130	-
Sieros rūgštis (100%)	202	200	250	200

8-11 eksperimentuose buvo panaudotas 74 masės % MnO₂.

12-15 eksperimentuose buvo panaudotas 68 masės % MnO₂.

Skaičiai yra masės dalys, pavyzdžiui, g.

3 lentelė. 1 pavyzdys, 1-7 eksperimentai, produkto analizės

Eksp. Nr.	H ₂ O (K.Fischer)%	Mn %						Zn %						S %	pH
		T	WS	WS/T	ACS	AVS/T		T	WS	WS/T	ACS	ACS/T			
1.	3,4	19,2	7,0	36	17,8	93		20,1	19,9	99	21,1	100		14,1	2,7
2.	4,7	9,5	5,0	53	9,3	98		25,7	25,6	100	25,4	99		17,9	1,2
3.	5,1	20,0	5,6	28	19,8	99		18,1	17,8	98	18,1	100		15,0	1,2
4.	6,7	15,6	4,6	29	15,6	100		22,1	22,1	100	22,1	100		13,7	2,4
5.	4,3	9,0	5,2	58	9,0	100		27,3	25,3	93	25,3	93		15,7	2,7
6.	6,8	17,5	5,2	30	17,5	100		17,7	17,7	100	17,7	100		15,0	1,3
7.	16,7	12,7	2,9	23	12,5	98		24,3	22,7	93	24,0	99		13,6	3,5

1-7 eksperimentuose buvo panaudotas 90 masės % MnO₂.

4 lentelė. 2 pavyzdys, 8-15 eksperimentai, produkto analizės

Eksp. Nr.	H ₂ O (K.Fischer)%	Mn %						Zn %						S %	pH
		T	WS	WS/T	ACS	AVS/T		T	WS	WS/T	ACS	ACS/T			
8.	14,1	17,1	4,1	29	15,7	92		22,8	18,5	81	22,7	100		13,3	3,1
9.	13,8	15,8	4,7	30	14,8	94		22,8	20,2	89	22,8	100		14,3	3,5
10.	14,3	16,6	4,0	24	14,8	89		18,1	15,7	87	17,3	96		14,0	2,4
11.	9,1	14,8	4,8	32	12,9	87		23,4	20,2	86	23,1	99		14,5	3,2
12.	13,9	15,8	3,9	25	15,1	96		20,9	18,6	89	21,4	100		13,4	3,1
13.	13,3	13,3	4,4	32	13,6	100		22,2	20,2	91	22,4	100		13,9	3,1
14.	12,7	16,6	4,4	27	14,9	90		17,2	16,6	97	16,8	98		14,2	2,6
15.	14,3	13,2	4,5	34	10,8	82		20,9	19,8	95	20,5	98		14,9	3,8

8-11 eksperimentuose buvo panaudotas 74 masės % MnO₂.12-15 eksperimentuose buvo panaudotas 68 masės % MnO₂.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Trąšos žaliavos, turinčios mangano ir cinko, paruošimo būdas, besiskiriantis tuo, kad sukelia mangano dioksido ir metalinio cinko tarpusavio reakciją, suspenduojant juos vienu metu sieros rūgštyje.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad pradine tirpinama medžiaga naudoja mangano dioksido žaliavą, kurioje MnO_2 koncentracija siekia 60-90 masės %.
3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad cinkas, naudojamas suspendavimui, yra grynas metalinis cinkas ir/arba cinko atliekos milteliai.
4. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad pradine medžiaga naudoja cinko miltelius, kurių maksimalus dalelių dydis yra 500 μ .
5. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad mangano dioksido žaliavos ir gryno cinko ar cinko žaliavos miltelių, naudojamų kaip pradinės suspenduojamos medžiagos, masių santykis yra 1:2-1:0,5 intervale.
6. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad naudoja mažiausiai stechiometrinį kiekį sieros rūgšties, kurios pakaktų paversti manganą ir cinką į jų sulfatus.
7. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad 20-70 masės % mangano, esančio gautoje trąšos žaliavoje, yra tirpus vandenyje ir 80-100 masės % - amonio citrate, ir 80-100 masės % cinko, esančio trąšos žaliavoje, yra tirpus vandenyje ir 90-100 masės % - amonio citrate.
8. Žaliava, turinti mangano ir cinko, paruošta pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskirianti tuo, kad manganas ir cinkas, įeinatys į medžiagos sudėtį, yra didesne dalimi sulfatų ar sulfatų darinių pavidalu, o masių santykis tarp

mangano ir cinko yra 1:5-1,2:1 intervale, ir kad 20-70 masės % mangano yra tirpus vandenyje ir 80-100 masės % - amonio citrate, o 80-100 masės % cinko yra tirpus vandenyje ir 90-100 masės % - amonio citrate.