



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113215** (13) **U**
(51) МПК
C05D 9/02 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 04964**
(22) Дата подання заявки: **04.05.2016**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.01.2017**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.01.2017, Бюл.№ 2**

(72) Винахідник(и):
**Пророк Олег Анатолійович (UA),
Ковальчук Тарас Володимирович (UA),
Скрипник Микола Михайлович (UA),
Зінкевич Сергій Романович (UA),
Зінкевич Анастасія Романівна (UA)**
(73) Власник(и):
**Пророк Олег Анатолійович,
вул. Гагаріна, 3, кв. 125, м. Рівне, 33028 (UA),
Ковальчук Тарас Володимирович,
вул. Зарічна, 25, с. Здовбиця,
Здолбунівський р-н, Рівненська обл., 35709 (UA),
Скрипник Микола Михайлович,
вул. Четверта, 149, с. Здовбиця,
Здолбунівський р-н, Рівненська обл., 35709 (UA),
Зінкевич Сергій Романович,
вул. Князя Володимира, 27-а, кв. 85, м. Рівне, 33028 (UA),
Зінкевич Анастасія Романівна,
вул. Весела Долина, 1, с. Кустин,
Рівненський р-н, Рівненська обл., 35322 (UA)**

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК - ЛІГАНДНИХ ХЕЛАТІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання висококонцентрованих розчинів комплексних сполук металів - лігандних хелатів включає двоступінчасте хелатування неорганічних сполук металів за допомогою комбінації двох хелатних і π-акцепторних лігандоутворюючих (комплексоутворюючих) агентів - лимонної кислоти в суміші із агентом, що містить оксіетиліденфосфонат (ОЕДФ). Як лігандоутворюючі агенти використовують лимонну кислоту в комплексі із діетилтриамінпентаоцтовою (ДТПА) або бурштиновою кислотами з концентрацією отриманого розчину 6-20 % маси (75-400 г/л) хелатованих 2 і 3-валентних d-елементів (металів) побічних підгруп періодичної системи, при значенні рН розчину в діапазоні 6-9, металовмісні реагенти вносять у формі оксидів, гідроксидів, гідрокарбонатів, гідроксокарбонатів, карбонатів, сульфатів; а хелатування металів здійснюють за молярними співвідношеннями в діапазонах: Fe³⁺:лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:1,1:0...1:0,68:0,22...1:0,33:0,41...1:0,68:0,22...1:0:0,65; Mn²⁺(Zn²⁺/Co²⁺/Cu²⁺>):лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:0,7:0...1:0,35:0,22...1:0:0,42.

UA 113215 U

Корисна модель належить до способу отримання комплексних сполук (лігандів-хелатів) металів, конкретно комплексонатів заліза, марганцю, цинку, міді, кобальту, молібдену та інших металів побічних підгруп у вигляді його концентрованого розчину, що може знайти застосування в сільському господарстві для кореневого і позакореневого живлення (підживлення) рослин, а також для компенсації їх нестачі, як постачальник мікроелементів, що впливають на життєдіяльність рослин і тварин. Хелати металів вносяться самостійно або в суміші з борвмісними мікродобривами чи розчину гуматів у разі його застосування в сільському господарстві.

Відомий спосіб отримання комплексонатів металів (зокрема, заліза) - хелату металу похідного етилендіамінтетраоцтової кислоти певної структурної формули (похідне одержано взаємодією ангідриду етилендіамінтетраоцтової кислоти з аміном $R-NH_2$, де R - фенольний або нафтильний залишок). Отримують хелати взаємодією вищевказаного похідного із з'єднанням важкого металу, наприклад з хлоридом заліза, в присутності води або алканолів, і гідрооксиду лужних металів або амонію (п. Росії № 2278868, М.кл. C07A15/02, бюл. № 2, 18.02.2005).

За цим способом отримують, наприклад, хелати заліза з вмістом заліза в концентраціях 0,3-10 мг заліза на 1 л із рН в діапазоні 7,5-8. В залежності від додавання носія отримують (продукти) препарати у вигляді твердих чи рідких концентратів.

Недоліком вказаного способу є неможливість отримання хелатів мікроелементів з високим їх вмістом (більше 1 % маси).

Практично відсутні способи-аналоги отримання хелатів металів у вигляді водорозчинного концентрату. В промислово-освоєному способі отримання хелату заліза у вигляді розчину 2-валентного заліза Fe-ЕДТА (солі Fe і етилендіамінтетраоцтової кислоти), міститься Fe в кількості всього 2-3 % (20-30 г/л), що знижує рентабельність його перевезення навіть на невеликі відстані через великий вміст води (Оглядова інформація "Применение комплексонов в сельском хозяйстве". М, 1984, НИИТЭХИМ, с. 2-3, 6-12).

Найбільш близьким по технічній суті і досягуваному результату є відомий спосіб отримання комплексонатів металів (хелатів), використовуваних для отримання розчинів, що містять мікроелементи ("Мікровіт"), що включають двоступінчасте хелатування неорганічних солей металів за допомогою комбінації двох комплексонів в кислому середовищі: з лимонною кислотою, як підкислювач; а також вторичним лігандом в комплексоутворенні за участі ОЕДФ-вмісного агента (Оксіетиліденфосфонат). (п. Росії № 2179162, М.кл. C05B9/02, бюл. № 5, 10.02.2002)

За цим способом отримують розчин (концентрат мікроелементів) із вмістом, г/л: Fe-30, Mn-30, B - 11, Zn-8, Cu-8, Co - 3, Mo-5, Mg-20, SO_4^{2-} - 208, густина 1,35-1,45 г/см³, рН 2,7-3.

Даний спосіб має недоліки: максимальний можливий вміст металів побічних підгруп не більше 5,6 % (до 82 г/л) через надмірну кількість неорганічних аніонів, при цьому частина сполук перебуває в колоїдному стані; високий вміст сульфатів - 205-210 г/л, що унеможливорює внесення разом з гуматами через загустіння і коагуляцію та суттєво знижує біодоступність і розчинність хелатів металів; використання заліза у 2-валентній формі (Fe^{2+}), котре є антагоністом іону міді (Cu^{2+}) і має гербіцидні властивості, через що чинить негативний вплив на рослини; через рН 2,7-3 даний розчин мікроелементів здійснює побічне додаткове підкислення ґрунтів.

Задачею корисної моделі є одержання висококонцентрованого розчину хелатних комплексонів (хелатів) 2 і 3-валентних сі-елементів (металів) побічних підгруп періодичної системи у кількості 5-20 % маси, що складає 75-400 г/л і з стійкістю одержаних комплексних сполук у широкому діапазоні рН (2-12) для різних сфер застосування, та із високою біодоступністю, яка забезпечується відмінним прилипанням до поверхонь і швидким проникненням в клітини рослин.

Висока біодоступність дозволяє збільшити врожайність, стресостійкість, розмір кореневої системи та пришвидшити розвиток рослин. До даних металів належить: залізо (III) - Fe, мідь (II) - Cu, марганець (II) - Mn, цинк - Zn, кобальт (II) - Co, молібден (VI) - Mo. При цьому залізо (ферум) у комплексі повинно вводитися у біодоступній 3-валентній формі (Fe^{3+}), а не у 2-валентній формі (Fe^{2+} , котра проявляє гербіцидні властивості).

Поставлена технічна задача вирішується тим, що спосіб одержання висококонцентрованих розчинів комплексних сполук металів - лігандних хелатів, що включає двоступінчасте хелатування неорганічних сполук металів за допомогою комбінації двох хелатних і п-акцепторних лігандоутворюючих (комплексоутворюючих) агентів - лимонної кислоти в суміші із ОЕДФ-вмісним агентом, додатково включає як лігандоутворюючі агенти лимонну кислоту в комплексі із діетилтриамінпентаоцтовою (ДТПА) або бурштиновою кислотами з концентрацією отриманого розчину 6-20 % маси (75-400 г/л) хелатованих 2 і 3-валентних d-елементів (металів)

побічних підгруп періодичної системи, при значенні рН розчину в діапазоні 6-9; металовмісні реагенти вносять у формі оксидів, гідроксидів, гідрокарбонатів, гідроксокарбонатів, карбонатів, сульфатів; а хелатування металів здійснюють за молярними співвідношеннями в діапазонах: Fe^{3+} :лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:1,1:0...1:0,68:0,22...1:0,33:0,41...1:0,68:0,22...1:0:0,65; $\text{Mn}^{2+}(\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+})$:Лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:0,7:0...1:0,35:0,22...1:0:0,42.

Отримання розчину із концентрацією менше 6 % із значенням рН менше 6 знижує рентабельність його перевезення і здорожує собівартість виробництва, унеможливорює використання у комплексі із розчинами при рН>7; отримання комплексу із концентрацією металів більше 20 % є можливим, але потребує використання дороговартісного обладнання – розпилювального сушіння; підвищення рН більше 10 не є доцільним, оскільки не надає жодних корисних властивостей, але збільшує витрату аміаку (NH_3 25 %).

Виконання способу підтверджено прикладами:

Приклад 1. У 500 г води додають (0,5715 моль) 120 г оксіетиліденфосфонової кислоти (ОЕДФ) при постійному перемішуванні і підтриманням температури до повного розчинення кислот. Потім протягом 15 хвилин послідовно вносять (0,87375 моль) 139,8 г грам оксиду заліза (III), (0,2138 моль) 17,425 г оксиду цинку, (0,7605 моль) 87,458 г карбонату марганцю (II), (0,0535 моль) 11,82 г дигідроксокарбонату міді (II), (0,00424 моль) 0,505 г карбонату кобальту (II), (0,006) моль 1,175 г молібдату амонію і перемішують 15 хвилин із додаванням (1,525 моль) 320,3 г лимонної кислоти. Для інтенсифікації процесу температуру підтримують в діапазоні 55-90 °С. Після чого, знижують температуру суміші до 30°C і вносять (5,1 моль) 350 г аміаку (25 %-ного), процес перемішування продовжують протягом 15 хвилин, що необхідно для завершення комплексоутворення в розчині.

В результаті отримують змішаний лігандний хелат металів, що містить 16,1 % металів за масою (263,72 г/л), рН=8 і густиною 1638 г/л і вмістом сульфатів не більше 2 г/л. В кінцевому продукті молярні співвідношення визначені як:

- Fe^{3+} :лимонна кислота:ОЕДФ=1:0,68:0,22;
- $\text{Mn}^{2+}(\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+})$:лимонна кислота:ОЕДФ=1:0,35:0,22.

Отримання розчину із концентрацією металів 16,1 % дозволяє значно знизити собівартість виробництва, час синтезу, амортизацію обладнання і вміст сульфатів, забезпечити високу біодоступність і адгезію розчину (прилипання до листків та кореневої системи із підвищеним засвоєнням ніж аналогічні розчини простих солей і кокомплексонів із ЕДТА, що дозволяє збільшити врожайність, стресостійкість, розмір кореневої системи та підвищити розвиток рослин), дозволяє зробити рентабельним його перевезення навіть на великі відстані і значно розширити його сфери застосування: наприклад вносити його одночасно із солями гумінових кислот (гуматами) та сполуками бору на різних типах фунтів, здійснювати обробку Макроелементних добрив (N, P, K) тощо.

Приклад 2. Процес здійснюють за прикладом 1, але дозування компонентів наступні:

- лимонна кислота - 320,3 г (1,525 моль);
- ОЕДФ-120 г (0,5715 моль);
- оксид заліза (III) - 139,8 г (0,87375 моль);
- оксид цинку - 17,425 г (0,2138 моль);
- оксид марганцю (II) - 54 г (0,7605 моль);
- оксид міді (II) - 8,05 г (0,107 моль);
- оксид кобальту(II) - 0,318 г (0,00424 моль);
- аміак (25 %) - 350 г (5,1 моль);
- вода 400 г.

Отримують розчин хелатів металів концентрацією 16,1 % маси (260,6 г/л), рН=9 і вмістом сульфатів не більше 2 г/л, із загальною густиною 1623 г/л.

Приклад 3. Процес здійснюють за прикладом 1 і 2, але перед внесенням аміаку розчин утримують до загусання і маси 880 г, після чого добавляють аміак, дозування компонентів наступні:

- лимонна кислота - 400 г (1,89 моль);
- ОЕДФ - 150 г (0,715 моль);
- оксид заліза (III) - 174,75 г (1,093 моль);
- оксид цинку - 21,78 г (0,2673 моль);
- оксид марганцю (II) - 67,5 г (0,95 моль);
- оксид міді (II) - 10,1 г (0,13374 моль);
- оксид кобальту (II) - 0,397 г (0,0053 моль);
- аміак (25 %) - 120 г (1,76 моль);
- вода 400 г.

Отримують 1 кг гелеподібного в'язкого розчину лігандних хелатів металів сумарною концентрацією 20 % мас (400 г/л), рН=6,4-6,8, густиною 1,96-2 кг/л і масовою часткою нелетких речовин 82,8-84, 24 г на 100 г р-ну із вмістом сульфатів не більше 2 г/л.

Отримання розчину із концентрацією металів 20 % дозволяє використовувати його в твердій формі із властивостями аналогічними прикладу 1.

Приклад 4. Процес здійснюють за прикладом 1, але із металовмісних сполук вносять лише оксид заліза (III) масою 255 г (1,6 моль), а також (2,28 моль) 310 г лимонної кислоти і (0,67 моль) 140 г оксіетиліденфосфонові кислоти (ОЕДФ), після чого вносять (3,34 моль) 223 г аміаку (25 %). Отриманий розчин має вміст: 18 % феруму (III), густину 1719 г/л і кінцеве рН=8.

Приклад 5. Процес здійснюють за прикладом 1 або 2, але замість ОЕДФ використовують (0,5715 моль) 225 г Діетилтриамінпентаоцтової кислоти (ДТПА). В кінцевому продукті молярне співвідношення визначені як:

- Fe^{3+} :лимонна кислота:ДТПА=1:0,68:0,22;

- $\text{Mn}^{2+}(\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+})$:лимонна кислота:ДТПА=1:0,35:0,22.

В результаті отримують змішаний лігандний хелат металів, що містить 16,08 % металів за масою (263,1 г/л), рН=8 і густиною 1,634 кг/л.

Отриманий розчин має ще більшу біодоступність, стійкість і ефективність порівняно із розчином, отриманим за прикладом 1.

Приклад 6. Процес здійснюють за прикладом 1 або 2, але оксиди міді, мангану і кобальту замінюють на сульфати. При цьому вміст металів не перевищуватиме 13,18 %. Дозування компонентів наступні:

- лимонна кислота – 180 г (0,88 моль);

- ОЕДФ - 100 г (0,48 моль);

- оксид заліза (III) - 174,75 г (0,6875 моль);

- оксид цинку - 21,78 г (0,1733 моль);

- сульфат марганцю (II) моногідрат - 67,5 г (0,6184 моль);

- сульфат міді (II) пентагідрат - 10,1 г (0,0906 моль);

- сульфат кобальту (II) гептагідрат - 0,397 г (0,0053 моль);

- аміак (25 %) - 435 г (3,35 моль);

- вода 500 г.

В результаті отримують змішаний лігандний хелат металів, що містить 13,022 % металів за масою (200,17 г/л), рН=8 і густиною 1538 г/л.

Запропонований спосіб одержання висококонцентрованих розчинів комплексних сполук металів - лігандних хелатів, дозволяє отримати розчин концентрацією металів в межах 6...20 % по масі, що значно скорочує витрати на транспортування, дає можливість використовувати відходи виробництва металургії (колошниковий пил). Оскільки основа хелату ОЕДФ-кислота забезпечується краща засвоєваність мікроелементних добрив, що призводить до інтенсифікації росту рослин, збільшення врожайності сільськогосподарських культур, при цьому не є шкідливим для мікро- та макрофауни.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання висококонцентрованих розчинів комплексних сполук металів - лігандних хелатів, що включає двоступінчасте хелатування неорганічних сполук металів за допомогою комбінації двох хелатних і п-акцепторних лігандоутворюючих (комплексоутворюючих) агентів - лимонної кислоти в суміші із агентом, що містить оксіетиліденфосфонат (ОЕДФ), який **відрізняється** тим, що як лігандоутворюючі агенти використовують лимонну кислоту в комплексі із діетилтриамінпентаоцтовою (ДТПА) або бурштиною кислотами з концентрацією отриманого розчину 6-20 % маси (75-400 г/л) хелатованих 2 і 3-валентних d-елементів (металів) побічних підгруп періодичної системи, при значенні рН розчину в діапазоні 6-9, металовмісні реагенти вносять у формі оксидів, гідроксидів, гідрокарбонатів, гідроксокарбонатів, карбонатів, сульфатів; а хелатування металів здійснюють за молярними співвідношеннями в діапазонах: Fe^{3+} :лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:1; 1:0... 1:0,68:0,22... 1:0,33:0,41... 1:0,68:0,22... 1:0:0,65; $\text{Mn}^{2+}(\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+})$:лимонна кислота:ОЕДФ(ДТПА)=1:0,7:0... 1:0,35:0,22... 1:0:0,42.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601