



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251775

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 29 09 84

(21) PV 7395-84

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

A 23 K 1/22

C 01 B 25/26

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

PÉNTEK ISTVÁN dr. ing., KÖVECSES JÓZSEF ing., BUDAPEŠT,  
SKRABÁK LÁSZLÓ ing., ÉRD, FAZEKAS ÁRPÁD ing., HUTÁS ISTVÁN dr.,  
BUDAPEŠT (MLR)

(73) Majitel patentu

VASIPARI KUTATÓ ÉS FEJLESZTŐ VÁLLALAT BUDAPEŠT (MLR)

## (54) Způsob výroby krmných fosfátů

Řešení se týká způsobu výroby krmných fosfátů ze surových fosfátů, trojvazných superfosfátů nebo produktů, obsahujících obě tyto složky, při němž se tyto rozemílají společně s uhličitanem sodným nebo chloridem sodným nebo směsí, sestávající z uhličitanu sodného a křemenného písku nebo uhličitanu sodného, chloridu sodného a křemenného písku, až na zrnění maximálně 100  $\mu\text{m}$  a briketují, získaná směs se zpracovává tepelně při teplotě 1 450  $^{\circ}\text{C}$ , pomocí dusíku nebo plynného kyslíčnicku uhličitého se zbaví stop fluoru, tavenina se ochladí vodou a stlačeným vzduchem a granuluje a granulát se usuší až na zbytkovou vlhkost maximálně 5 % hmot., jehož podstata spočívá v tom, že se granulát mele za mokra na zrnění maximálně 200  $\mu\text{m}$  a současně se rozkládá kyselinou fosforečnou nebo směsí kyseliny fosforečné a kyseliny sírové, v množství 4 až 35 % hmot., počítáno na produkt.

Vynález se týká způsobu výroby krmných fosfátů ze surových fosfátů nebo trojvazných superfosfátů nebo směsi surových fosfátů a trojvazných superfosfátů. Vynález umožňuje výrobu fosfátových sloučenin, které mají nízký podíl fluoru a které mohou být zvířaty snadno zužitkovány.

Výchozí látkou pro krmné fosfáty, vyráběné chemickým průmyslem a používané v hospodářství, je surový fosfát nebo apatit, který lze rozložit a zbavit fluoru. Fosfátové sloučeniny, sloužící jako krmivo se vyrábí synteticky. Po rozkladu vznikne kyselina fosforečná, která se zbaví fluoru a zneutralizuje.

Rozklad surového fosfátu se může provádět zahříváním, přičemž se výchozí látka zpracovává uhlíčitanem sodným  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nebo síranem sodným  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nebo jinými alkalickými rozkladnými činidly. Získané alkalické fosforečnany jsou zásadité sloučeniny, dobře rozpustné ve vodě a kyselině citronové, které se nehodí pro přímé použití jako krmný fosfát.

Tepelný rozklad surového fosfátu je popsán v maďarském patentním spise 157 735. Při němž se rozklad provádí vodným hydroxidem alkalického kovu a pevným uhlíčitanem alkalického kovu při teplotě 1 000 až 1 300 °C. Konečný produkt má velký podíl fluoru a je tedy pro živočichy škodlivý. Fosfátové sloučeniny přítomné v konečném produktu nemohou být zvířaty zužitkovány a mohou se proto používat pouze jako hnojivo.

Zlepšení tepelného rozkladu surových fosfátů je popsáno v maďarském patentním spisu 175 314. Zde se po tepelném rozkladu chladí stlačeným vzduchem a vodou a granuluje se, čímž se získá produkt s jemným zrněním a stálou kvalitou. Konečný produkt má velký podíl fluoru a obsahuje sloučeninu křemíku vzorce  $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Tento produkt nemůže být rovněž zvířaty zužitkován a může se používat pouze jako hnojivo.

Maďarský patentní spis 170 710 popisuje způsob rozkladu surového fosfátu pro výrobu přísad ke krmivům. Podle tohoto způsobu se výchozí látka zbaví pomocí přísad jako například uhlíčitanu sodného chemicky fluoru a současně se jednostupňovým chemickým a tepelným rozkladem převede na ortofosforečnan vápenatý.

Konečný produkt obsahuje podíl fluoru pod 0,3 % hmot., průměrně 0,2 % hmot. Pro tento účel se vyrobí předprodukt s obsahem  $\text{SiO}_2$  pod 2 % hmot. a provede se tepelný rozklad při vysoké teplotě, prakticky při teplotě mezi 1 420 až 1 550 °C. Účinnost defluorizace konečného produktu není ale stále postačující a podíl fluoru v konečném produktu se mění v závislosti na složení výchozí látky v rozmezí 0,15 až 0,25 % hmot. Pro zlepšení kvality konečného produktu by se toto rozmezí mělo snížit.

Rozklad při němž vzniká kyselina fosforečná a tepelný rozklad vykazují nedostatek v tom, že ačkoliv se konečný produkt má použít jako krmivo, není zužitkovatelný podíl kysličníku fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  dostatečně vysoký a kvalita konečného produktu není dostatečně stálá.

Úlohou vynálezu je poskytnout zlepšený způsob výroby krmných fosfátů, při kterém by obsah kysličníku fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  a fosfátu byl přítomen v takové formě, kterou by zvířata mohla dobře zužitkovat, podíl fluoru by zůstal pod 0,35 % hmot., a dále u něhož by bylo možné splnit i požadavek potřeby draslíku a vápníku.

Předmět vynálezu se tedy týká způsobu výroby krmných fosfátů ze surových fosfátů, trojvazných superfosfátů nebo produktu obsahujícího obě jmenované složky, při němž se tyto spolu s uhlíčitanem sodným, chloridem sodným nebo směsí, sestávající z uhlíčitanu sodného a křemenného písku nebo z uhlíčitanu sodného, chloridu sodného a křemenného písku rozemelou až na zrnění maximálně 100  $\mu\text{m}$  a briketují, získaná směs se zpracuje tepelně při teplotě 1 450 °C, zbaví pomocí dusíku nebo kysličníku uhlíčitého stop fluoru, tavenina se ochladí vodou a stlačeným vzduchem a granuluje a granulát se usuší až na zbytkovou vlhkost maximálně 5 % hmot., jehož podstata spočívá v tom, že se granulát mele za mokra až na zrnění maximálně

200  $\mu\text{m}$  a současně se rozkládá 4 až 35 % hmot. kyseliny fosforečné nebo směsi kyseliny fosforečné a kyseliny sírové, počítáno na produkt.

Pro provedení způsobu podle vynálezu se surové fosfáty jako například marokánský černý nebo bílý fosfát a/nebo trojvazné superfosfáty, používané jako výchozí látka rozemílají spolu s přísadami zbavenými fluoru, načež se získaná směs homogenizuje.

Jako přísada se mohou používat uhličitán sodný nebo chlorid sodný nebo směs uhličitanu sodného s chloridem sodným, popřípadě jejich směs s křemičitým pískem. Mletí se provádí až na zrnění minimálně 100  $\mu\text{m}$ . Poměr přísady k látkám obsahujícím fosfor, v melivu se pohybuje mezi 0,1 až 0,25 : 1 až 1,1.

Melivo se může popřípadě briketovat známým způsobem s 0,3 až 1 % hmot. methylsilikátu, jakožto pojiva. Vlhkost brikety se nastaví na 2 až 3 % hmot. Briketace slouží ke snížení prašnosti.

Následujícím stupněm je roztavení, například v obloukové peci při teplotě mezi 1 000 až 1 450  $^{\circ}\text{C}$ . Do kapalné směsi se dmychá dusík nebo plynný kysličník uhličitý, aby se odstranily plyny obsahující fluor.

Kapalná tavenina se ochladí v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  a granuluje. Granulát, jehož průměrná zrnitost je 1 až 6 mm, se za mokra rozemílá a současně rozkládá kyselinou fosforečnou nebo směsí kyseliny fosforečné a kyseliny sírové.

Množství kyseliny fosforečné, popřípadě směsi kyseliny fosforečné a kyseliny sírové činí, vztaženo na množství produktu 4 až 35 % hmot. Zrnění produktu je maximálně 200  $\mu\text{m}$ . Přídavek kyseliny snižuje hodnotu pH granulátu z 8 až 9 na hodnotu pH 5 až 6.

Produkt se suší vzduchem teplým maximálně 100  $^{\circ}\text{C}$  až na zbytkový obsah vlhkosti pod 5 % hmot.

Získaný konečný produkt vykazuje podíl fluoru nižší než 0,15 % hmot. Podíl celkového obsahu kysličníku fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$ , rozpustný kyselinou citronovou, činí 94 až 99,8 % hmot. Konečný produkt je jemně zrnitý a má stálou kvalitu.

Způsob podle vynálezu umožňuje vyrobit krmné fosfáty, které zvířata mohou lépe zužítovat a které vedle stálé kvality vykazují i nízký podíl fluoru, neboť společné mletí a homogenizace výchozí látky a přísady zvyšují značně účinnost defluorizace.

Plyny, obsahující fluor se odstraňují během tepelného rozkladu vháněním dusíku nebo plynného kysličníku uhličitého.

Výhody této metody ve srovnání se známou metodou používající vodní páru, spočívají v odstranění nebezpečí exploze a hydratace sloučenin fluoru, což umožňuje jednoduché čištění směsí obsahujících sloučeniny fluoru.

Po tepelném rozkladu se provede současně s mletím za mokra chemický rozklad, což vede ke zvýšení účinnosti rozkladu a tím k zužitkovatelnému podílu kysličníku fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Spojení chemického rozkladu s mletím za mokra zajišťuje stálou kvalitu.

Způsob podle vynálezu je dále blíže vysvětlen pomocí následujících příkladů.

#### P ř í k l a d 1

Výroba krmných fosfátů z trojvazných superfosfátů (TSP)

Do mlýna se vnese 75 kg trojvazného superfosfátu, 10 kg uhličitanu sodného a 15 kg chloridu sodného. Tato směs se rozemele až na zrnění 80 až 100  $\mu\text{m}$  a homogenizuje.

Homogenní směs se roztaví při 1 450  $^{\circ}\text{C}$  v trojfázové obloukové peci s malým napětím, přičemž se pro odstranění plynů, obsahujících fluor, vhání přes elektrody dusík ( $3 \times 10 \text{ l/min}$ ). Tekutá tavenina se ochladí v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350  $^{\circ}\text{C/sec}$ . Granulát, který vykazuje zrnění 1 až 4 mm, se rozemele v kulovém mlýně až na zrnění pod 200  $\mu\text{m}$ .

Pro snížení hodnoty pH meliva z 8 až 9 na hodnotu pH 5 až 6, se do vody, která se používá při mletí, přidá kyselina fosforečná a sírová. K tomuto je zapotřebí, vztaženo na produkt, 5 % hmot. kyseliny fosforečné  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 1 % hmot. kyseliny sírové  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Získaný produkt se suší vzduchem při teplotě pod 100  $^{\circ}\text{C}$  až na zbytkovou vlhkost 5 % hmot.

Složení superfosfátu (TSP), použitého jako výchozí látky:

CaO: 20,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 48,5 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,53 %, F: 1,2 %, vlhkost: 3,5 %

Složení konečného produktu (hmotnost 93 kg):

CaO: 15,1 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 39,7 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,2 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,2 %, MgO: 0,32 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 13,7 %, F: 0,12 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm.

Obsažený kyslíčník fosforečný  $\text{P}_2\text{O}_5$  je z 99,2 % rozpustný v kyselině citronové.

#### P ř í k l a d 2

Výroba krmných fosfátů z trojvazných superfosfátů

Do mlýna se vnese 75 kg trojvazného superfosfátu, 25 kg uhličitanu sodného a 2 kg křemičitého písku. Tato směs se rozemele až na zrnění 70 až 100  $\mu\text{m}$  a homogenizuje.

Získaný prášek se briketuje se 2 % methylosilikátu jakožto vazného prostředku. Potom se roztaví při 1 450  $^{\circ}\text{C}$  v trojfázové obloukové peci s malým napětím, přičemž se pro odstranění podílu fluoru vhání nad elektrodami plyný kyslíčník uhličitý.

Tavenina se ochladí v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350  $^{\circ}\text{C/sec}$ . Granulát, jehož průměrné zrnění je 100 až 200  $\mu\text{m}$  se rozemele. Pro snížení hodnoty pH z 8 až 9 na hodnotu pH 5 až 6, meliva, se do vody používané při mletí přidává kyselina fosforečná. K tomu je zapotřebí, vztaženo na produkt, 8 % hmot. kyseliny fosforečné  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Získaný produkt se suší vzduchem při teplotě nižší než 100  $^{\circ}\text{C}$  až na zbytkovou vlhkost 4 % hmot.

Složení superfosfátu, použitého jako výchozí látky:

CaO: 20,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 48,5 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,53 %, F: 1,2 %, vlhkost: 3,7 %.

Složení konečného produktu (hmotnost 92 kg):

CaO: 15,3 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 39,7 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,1 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,0 %, MgO: 0,29 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 14,9 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

Obsažený kysličník fosforečný  $P_2O_5$  je z 98 % rozpustný v kyselině citronové.

### P ř í k l a d 3

#### Srovnávací příklad

Postupuje se analogicky jako v příkladě 2, pouze s tím rozdílem, že se výchozí látka smísí s kyselinou fosforečnou pouze při tepelném rozkladu, do taveniny se nevhání dusík a po tepelném rozkladu se neprovádí mletí za mokra.

Získaný produkt obsahuje 0,28 % fluoru a obsažený kysličník fosforečný  $P_2O_5$  je v kyselině citronové rozpustný pouze z 90 %.

### P ř í k l a d 4

#### Výroba superfosfátů ze směsi marokánských bílých fosfátů a superfosfátu (TSP)

Do mlýna se vnese 65 kg superfosfátu a 15 kg marokánského bílého fosfátu, 10 kg uhličitany sodného  $Na_2CO_3$  a 10 kg chloridu sodného NaCl. Tato směs se rozemele až na zrnění 80 až 100  $\mu m$  a homogenizuje.

Získaná práškovitá směs se briketuje, načež se roztaví v trojfázové obloukové peci s malým napětím při 1 450 °C, přičemž se pro odstranění podílu fluoru vhání nad elektrodami dusík (3 x 10 l/min).

Tekutá tavenina se ochlazuje v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350 °C/sec. Granulát, jehož průměr zrnění je 1 až 4 mm, se mele v kulovém mlýně až na zrnění 170 až 200  $\mu m$ . Pro snížení hodnoty pH meliva z 8 až 9 až na hodnotu pH 5 až 6, přidává se do vody, používané při mletí, kyselina fosforečná a kyselina sírová. K tomuto je zapotřebí, vztaženo na produkt, 5 % hmot. kyseliny fosforečné a 1 % hmot. kyseliny sírové.

Získaný produkt se suší vzduchem při teplotě pod 100 °C až na zbytkovou vlhkost 3 % hmot.

#### Složení výchozích látek:

superfosfát (TSP): CaO: 20,5 %,  $P_2O_5$ : 48,5 %,  $SiO_2$ : 3,3 %,  $Fe_2O_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $Na_2O$ : 0,53 %, F: 1,2 %, vlhkost: 3,7 %

#### marokánský bílý fosfát:

CaO: 53,5 %,  $P_2O_5$ : 32,6 %,  $SiO_2$ : 4,0 %,  $Fe_2O_3$ : 0,38 %, MgO: 0,3 %,  $Na_2O$ : 0,61 %, F: 2,87 %

#### Složení konečného produktu (hmotnost: 91 kg):

CaO: 20,9 %,  $P_2O_5$ : 39,6 %,  $SiO_2$ : 3,4 %,  $Fe_2O_3$ : 2,05 %, MgO: 0,3 %,  $Na_2O$ : 11,8 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm.

### P ř í k l a d 5

#### Výroba krmných fosfátů ze směsi marokánských černých fosfátů a superfosfátu (TSP)

Do mlýna se vnese 65 kg superfosfátu a 20 kg marokánského černého fosfátu, 5 kg uhličitany sodného  $Na_2CO_3$ , 10 kg chloridu sodného NaCl a 0,1 kg křemičitého písku. Tyto se rozemelou až na zrnění 80 až 100  $\mu m$  a homogenizují.

Homogenní směs se roztaví v trojfázové obloukové peci s malým napětím při 1 450 °C, přičemž pro odstranění podílu fluoru se třikrát vhní dusík (10 l/min). Tekutá tavenina se ochladí v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350 °C/sec. Granulát, jehož zrnění má průměr 1 až 4 mm, se rozemele v kulovém mlýně na zrnění 100 až 200  $\mu$ m.

Do vody, která se používá při mletí, se přidá, vztaženo na produkt, 9 % hmot. kyseliny fosforečné, přičemž pH hodnota meliva klesne z 8 až 9 na hodnotu pH 5 až 6.

Získaný produkt se suší vzduchem při teplotě pod 100 °C až na zbytkovou vlhkost 5 % hmot.

Složení výchozích látek:

superfosfát (TSP): CaO: 20,5 %,  $P_2O_5$ : 48,5 %,  $SiO_2$ : 3,3 %,  $Fe_2O_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $Na_2O$ : 0,53 %, F: 1,2 %, vlhkost: 3,7 %.

marokánský černý fosfát:

CaO: 50,5 %,  $P_2O_5$ : 31,2 %,  $SiO_2$ : 4,0 %,  $Fe_2O_3$ : 0,94 %, MgO: 0,33 %,  $Na_2O$ : 1,11 %,  $CO_2$ : 5,9 %,  $SO_3$ : 4,5 %

Složení hotového produktu (hmotnost 90 kg):

CaO: 25,9 %,  $P_2O_5$ : 42,3 %,  $SiO_2$ : 3,0 %,  $Fe_2O_3$ : 1,9 %, MgO: 0,28 %,  $Na_2O$ : 9,8 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm.

Obsažený kysličník fosforečný  $P_2O_5$  je z 98 % rozpustný v kyselině citronové.

#### P ř í k l a d 6

Výroba krmných fosfátů z marokánského černého fosfátu

Do mlýna se vnese 80 kg marokánského černého fosfátu, 5 kg uhlíčitanus odného  $Na_2CO_3$ , 11 kg chloridu sodného NaCl a 4 kg kysličníku křemičitého. Tato směs se rozemele až na zrnění 80 až 100  $\mu$ m a homogenizuje.

Homogenní směs se roztaví ve trojfázové obloukové peci s malým napětím, při 1 450 °C, přičemž se pro odstranění podílu fluoru třikrát vhní suchý plyný kysličník uhlíčitý (12 l/min). Tekutá tavenina se ochlazuje v granulátoru vodou a stlačeným vzduchem rychlostí 350 °C/sec. Granulát, jehož průměr zrnění je 1 až 4 mm, se rozemele v kulovém mlýně až na zrnění 170 až 200  $\mu$ m.

Do vody, která se používá při mletí, se přidá, vztaženo na produkt, 28 % hmot. kyseliny fosforečné, přičemž hodnota pH meliva se sníží z 8 až 9 na hodnotu pH 5 až 6.

Získaný produkt se suší vzduchem při teplotě pod 100 °C až na zbytkovou vlhkost 4 % hmot.

Složení marokánského černého fosfátu:

CaO: 50,5 %,  $P_2O_5$ : 31,2 %,  $SiO_2$ : 4,0 %,  $Fe_2O_3$ : 0,94 %, MgO: 0,33 %,  $Na_2O$ : 1,11 %,  $CO_2$ : 5,9 %,  $SO_3$ : 4,5 %

Složení konečného produktu (hmotnost: 104 kg):

CaO: 36,7 %,  $P_2O_5$ : 41,8 %,  $SiO_2$ : 6,1 %,  $Fe_2O_3$ : 0,8 %, MgO: 0,25 %,  $Na_2O$ : 7,5 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm.

Obsažený kysličník fosforečný je z 99,2 % rozpustný v kyselině citronové.

#### P Ř E D M Ě T   V Y N Á L E Z U

Způsob výroby krmných fosfátů ze surových fosfátů, trojvazných superfosfátů nebo produktu, obsahujícího obě tyto složky, při němž se tyto rozemílají společně s uhličitanem sodným, chloridem sodným nebo směsí sestávající z uhličitanu sodného a křemenného písku nebo z uhličitanu sodného, chloridu sodného a křemenného písku až na zrnění maximálně 100  $\mu\text{m}$  a briketují, získaná směs se zpracovává tepelně při teplotě 1 450 °C, pomocí dusíku nebo plynného kyslíku uhličitého se zbaví stop fluoru, tavenina se ochladí vodou a stlačeným vzduchem a granuluje a granulát se usuší až na zbytkovou vlhkost maximálně 5 % hmot., vyznačující se tím, že se granulát mele za mokra na zrnění maximálně 200  $\mu\text{m}$  a současně se rozkládá kyselinou fosforečnou nebo směsí kyseliny fosforečné a kyseliny sírové v množství 4 až 35 % hmot., počítání na produkt.