



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223381
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 02 81
(21) [PV 849-81]

(51) Int. Cl.³
A 23 K 1/175

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

HEGNER PAVEL ing. CSc., ŠULC JOSEF ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy minerální krmné přísady

1

2

Účelem vynálezu bylo nalézt pokud možno universální způsob přípravy krmné přísady pro hospodářská zvířata. Totoho cíle se dosáhne tak, že se kyselina fosforečná uvádí v přebytku oproti stechiometrii do kontaktu s vodní suspenzí mletého přírodního nebo dolomitického vápence za vzniku břechky, jejíž kyselost se otupí přidávkem sodného louhu.

Vynález se týká způsobu přípravy minerální krmné přísady pro hospodářská zvířata.

Jako universální přísada do krmiv hospodářských zvířat se mimo jiné používají ortofosforečnany alkalických kovů a žiravých zemin. Při jejich přípravě se vychází z nejrozličnějších surovin nebo syntetických polotovarů. Konečným produktem jsou jak jednotlivé soli, tak jejich směsi. Podle jakosti výchozí, hlavně fosforečné suroviny se zařazují čistící operace, mající za účel odstranit jedovaté nebo jinak škodlivé příměsi, jako například arsen, fluor, olovo apod. Jako sodná, vápenatá nebo i hořečnatá složka se většinou používají kysličníky, hydroxidy nebo uhličitany a to jen při neutralizaci kyseliny fosforečné do prvního stupně, tj. na dihydrofosforečnan.

Při této reakci vznikající kysličník uhličitý je příčinou pění neutralizované kyseliny. Potíže s pěnou se řeší používáním povrchově aktivních látek jako odpěňovadel a zředováním výchozí kyseliny fosforečné nebo se reakce provádí pouhým vlhčením složek kyselinou fosforečnou.

V poslední době vypracovala společnost Norsk Hydro proces na výrobu krmného hydrofosforečnanu vápenatého z kyseliny fosforečné a sráženého uhličitanu vápenatého. (Norské pat. č. 133 266 a 133 685). Obě složky jsou vedlejší produkty při zpracování přírodních fosfátů na hnojiva vymrazovacím způsobem.

Při vlastním procesu se podle citovaných patentů přivádí suspenze jemně mletého sráženého uhličitanu vápenatého spolu s kyselinou fosforečnou obsahující již vápník (26,0 % P, 8,2 % Ca, 0,15 % N a 0,15 % F) do krátkého a úzkého válcového reaktoru. V reakční zóně se uvolňuje kysličník uhličitý a vodní pára, které podporují další průběh reakce důkladným smícháním reakčních složek. Tlak plynů také vytlačuje reakční produkty ven z reaktoru a získá se prakticky kompletně zreagovaná a volně tekoucí břěčka, velmi vhodná pro další zpracování. Žádná další úprava není zapotřebí. Při poloproduční výrobě se zkoušel poměr Ca : P v rozmezí 0,65 až 1,3. Břěčka vystupující z reaktoru se zpracovává dále v granulátoru na jemnozrnný granulát. Výrobek obsahuje 23,0 až 20,0 % P, 16,1 až 24,4 % Ca, 0,8 až 1,8 % CO₂, 0,1 % F.

Výše popsaná technologie neumožňuje jednoduchou přípravu minerální krmné přísady obsahující vedle vápníku i hořčík a navíc bezpodmínečně vyžaduje vysoce reaktivní srážený uhličitán vápenatý, jehož účelová výroba je velmi nákladná.

Universálnější a tím i výhodnější se jeví způsob přípravy minerální přísady pro hospodářská zvířata podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vodní suspenze mletého přírodního vápence nebo mletého přírodního dolomitického vápence smísí s kyselinou fosforečnou v molárním poměru H₃PO₄ : CaO + MgO = 0,56 až 1,25 za vzniku

břěčky, jejíž kyselost se sníží přidávkou hydroxidu sodného až na pH 5,5 až 6, přičemž koncentrace použitého roztoku hydroxidu sodného je 5 až 40 %.

Výhodnost způsobu podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že lze připravit minerální krmnou přísadu s širokým rozsahem poměru P : Ca, P : Mg a zejména, že celá technologie je založena na obecně dostupných surovinách.

Reakci kyseliny fosforečné s vodní suspenzí mletého přírodního nebo dolomitického vápence lze s výhodou provést v trubkovém reaktoru, jehož konstrukce zaručuje intenzivní a homogenní mísení vstupujících proudů kyseliny fosforečné a vodní suspenze vápence.

K nástřiku obou kapalin do trubkového reaktoru se používají jedno- nebo dvoulátkové trysky běžného provedení. Do proudu obou kapalin je na vstupu do trubkového reaktoru vložen kužel, který podporuje okamžité smísení obou kapalin a vzájemné proreagování kyseliny fosforečné s vápencem během jejich průchodu reaktorem. Rychlé a účinné promíchávání obou složek lze docílit i vhodným uspořádáním trysek pro obě kapaliny. Protože vzniklá pěnicí břěčka vystupuje z trubkového reaktoru s relativně vysokou rychlostí, je reaktor připojen k válcové předloze, která má za účel spojit jednotlivé kapky břěčky vystupující z reaktoru do pěnicí, ale souvisle tekoucí kapaliny. Tato předloha zároveň prodlužuje i dobu reakce obou složek. Přejed z trubkového reaktoru do pláště předlohy má tangenciální uspořádání. Spojení kapének břěčky podporuje otáčející se vestavba ve tvaru šroubovice umístěná na hřídeli, otáčejícím se v podélné ose předlohy, která stírá vnitřní stěnu pláště předlohy a podporuje tok břěčky k výstupnímu otvoru.

Pěnicí břěčka vytékající z předlohy se shromažďuje v míchaném zásobníku, kde se kontinuálně neutralizuje roztokem hydroxidu sodného na požadovanou hodnotu pH cca 5,5 až 6. K neutralizaci se používá roztok hydroxidu sodného obchodní kvality s koncentrací 40 % hmotnostních.

Zneutralizovaná břěčka již nepění a může se okamžitě nástřikovat do rozprašovací sušárny. Zde se získá konečný výrobek, tvořený práškovou směsí fosforečnanů hořečnatého, sodného a vápenatého spolu se zbytkem nerozloženého vápence nebo dolomitického vápence.

Kyselina fosforečná musí svojí kvalitou odpovídat uvažovanému použití, nejvhodnější je tedy termická kyselina fosforečná, ze které byly odstraněny škodlivé příměsi, jako například Pb, As apod. Koncentrace kyseliny fosforečné ovlivňuje ekonomii výroby a proto je nejvhodnější použití kyseliny s obchodní koncentrací 54 % P₂O₅.

Množství použité kyseliny fosforečné je dáno požadovaným poměrem živin v koneč-

ném výrobku a je doloženo v příkladech použití. Pohybuje se v rozmezí 40 až 90 % stechiometrického množství potřebného na převedení prvků žíravých zemin na dihydrofosforečnany.

Na vápenec nebo výhodněji dolomitický vápenec jsou stanoveny požadavky jen na co nejvyšší obsah vápníku, hořčíku a kysličníku uhličitýho. Přírodní vápenec neobsahuje příměsi nepřipustné z veterinárního hlediska, respektive v zanedbatelných koncentracích. Pod pojmem přírodní mletý vápenec se rozumí těžený krystalinický uhličitán vápenatý s příměsí uhličitánu hořečnatého, jehož množství je nižší než 10 % MgO a upravený mletím na potřebnou jemnost. U přírodního mletého dolomitického vápenec se pohybuje obsah hořčíku v rozmezí 10 až 20 % MgO. Volba jemnosti mletí použitého vápenec nebo dolomitického vápenec závisí na teplotě surovin vstupujících při daném nástřiku do trubkového reaktoru. Jemnost mletí je rovněž dokumentována v příkladech použití, lze však říci, že obecně vyhovuje mletí počínaje JM-0,20/10 % podle ČSN 72 1250 a jemnější.

Koncentrace vodní suspenze vápenec ovlivňuje stejně jako koncentrace použité kyseliny fosforečné ekonomii procesu, navíc je však třeba přihlédnout k tomu, aby jak vlastní suspenze, tak i břečka po výstupu z trubkového reaktoru a hlavně po zneutralizování byly čerpatelné. Konkrétní hodnoty koncentrací suspenze vápenec jsou uvedeny v příkladech použití.

Přídavkem roztoku hydroxidu sodného ke kyselé břečce se zneutralizuje zbývající nezreagovaná kyselina fosforečná a hlavně obsažený dihydrofosforečnan prvků žíravých zemin přejde na hydrofosforečnan. Postačuje k tomu neutralizace břečky na hodnotu pH 5,5 až 6,0.

Koncentrovaná minerální krmná přísada má podle použitých surovin a podmínek přípravy složení uvedené v příkladech použití.

Příklad 1

Z 583 kg mletého dolomitického vápenec

(22,4 % Ca, 12,7 % Mg), prošlého sítem o velikosti ok 0,5 mm a majícího střední velikost částic $d_{50}=0,103$ mm a 332 l vody se za stálého míchání připraví suspenze. Ta se nastříkuje do trubkového reaktoru, kam se druhou tryskou současně a ve stejném časovém intervalu vnáší 398 l termické kyseliny fosforečné (53,8 % P_2O_5). Teplota obou kapalin je 20 °C.

Vzniklá kyselá břečka se v míchaném reaktoru, zařazeném za trubkovým reaktorem, zneutralizuje 327 l roztoku hydroxidu sodného (40 % NaOH).

Po vysušení zneutralizované břečky v rozprašovací sušárně se získá 1000 kg produktu, obsahujícího 14,5 % P, 9,4 % Ca, 5,4 % Mg, 10,7 % Na a 19,6 % CO_2 .

Příklad 2

Zahřeje-li se stejné množství suspenze vápenec a kyseliny fosforečné jako v příkladu 1 na 80 °C a nechá pak zreagovat v trubkovém reaktoru, postačí ke zneutralizování kyselé břečky 219 l roztoku hydroxidu sodného (40 % NaOH).

Po vysušení stejným způsobem jako v příkladu 1 se získá 829 kg produktu, obsahujícího 17,5 % P, 11,4 % Ca, 6,5 % Mg, 8,2 % Na a 12,6 % CO_2 .

Příklad 3

Použije-li se k přípravě suspenze vápenec (38,4 % Ca, 40,9 % CO_2) mletý tak, aby prošel sítem s oky 0,1 mm (stř. velikost částic $d_{50}=0,068$ mm), použije se při přípravě suspenze na 320 kg vápenec 380 l vody. Suspenze vápenec a kyselina fosforečná se předehřejí na 60 °C a nechají se zreagovat. Termické kyseliny fosforečné se ve stejném časovém intervalu spotřebuje 510 l. Vzniklá břečka se zneutralizuje 340 l roztoku hydroxidu sodného a po vysušení v rozprašovací sušárně se získá 1000 kg produktu s obsahem 18,8 % P, 12,2 % Ca, 11,2 % Na a 0,2 % CO_2 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy minerální krmné přísady pro hospodářská zvířata, vyznačený tím, že se vodní suspenze mletého přírodního vápenec nebo mletého přírodního dolomitického vápenec smísí s kyselinou fosforečnou v molárním poměru $H_3PO_4 : CaO + MgO = 0,56$

až 1,25 za vzniku břečky, jejíž kyselost se sníží přídavkem roztoku hydroxidu sodného až na pH 5,5 až 6, přičemž koncentrace použitého roztoku hydroxidu sodného je 5 až 40 %.