



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235640

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 25/32

/22/ Přihlášeno 23. 11. 83

/21/ /PV 8734-83/

(40) Zveřejněno 17. 09. 84

(45) Vydáno 15. 11. 86

(75)

Autor vynálezu

GLASER VLADIMÍR doc. ing. CSc., VÍDENSÝ JAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého

Roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se částečně zneutralizuje uhličitanem vápenatým a zamonializuje. Ze vzniklé suspenze se oddělí sraženina a zbylý roztok se sráží roztokem vodorozpustné vápenaté soli. Po opětovném oddělení sraženiny se zbylý roztok regeneruje za použití oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi na amoniak a roztok vápenaté soli, které se použijí jako recykl. Přitom je výhodné přidávat během výroby stabilizátory zpomalující dehydrataci a hydrolýzu produktu. Rovněž je výhodné přidávat během výroby látky ovlivňující tvrdost výrobku.

Produkt je vhodný k použití při výrobě zubních past, v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

Vynález se týká způsobu výroby dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo jeho směsi s hydroxylapatitem nebo s fosforečnanem vápenatým a nebo s hydroxylapatitem a fosforečnanem vápenatým z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého.

Doposud je většinou výroba výše uvedených produktů doprovázena tvorbou vedlejších, méně hodnotných produktů, které spotřebovávají část vstupních surovin. Příkladem takové technologie je postup, při němž se v kyselině trihydrogenfosforečné rozpouští vápenec tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý, z něhož se žádaný produkt získá vysrážením například roztokem hydroxidu sodného. Po oddělení sraženiny produktu ze vzniklé suspenze zbývá roztok obsahující hydrogenfosforečnan sodný. Jiným příkladem je způsob, při němž dihydrogenfosforečnan vápenatý, připravený rozpouštěním vápence v kyselině trihydrogenfosforečné, se sráží vápenným mlékem. Produkt získaný tímto způsobem obsahuje většinou nezreagovaný hydroxid vápenatý. Podobně je tomu i u způsobu, při kterém se produkt získává neutralizací kyseliny trihydrogenfosforečné vápenným mlékem nebo uhličitanem vápenatým.

Jak je tedy zřejmo, spočívá nedostatek těchto známých způsobů především v tom, že se kvantitativně nepřevádějí výchozí suroviny na požadovaný produkt.

Tuto nevýhodu odstraňuje podle vynálezu způsob výroby dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo jeho směsi s hydroxylapatitem nebo s fosforečnanem vápenatým a nebo s fosforečnanem vápenatým a hydroxylapatitem z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého.

Podstata způsobu spočívá v tom, že roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se částečně zneutralizuje uhličitanem vápenatým, vzniklý roztok se zamonializuje a po oddělení sraženiny ze vzniklé suspenze se dále sráží roztokem vodorozpustné vápenaté soli. Po opětovném oddělení se zbylý roztok regeneruje za použití oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi na amoniak a roztok vápenaté soli, které se použijí jako recykl.

Je rovněž možné nahradit část nebo veškerý uhličitan vápenatý oxidem nebo hydroxidem vápenatým nebo jejich směsí.

Podle dalšího význaku vynálezu je možno část recyklu amoniaku zavést do druhého stupně srážení.

Podle dalšího význaku vynálezu je možno část recyklu roztoku vodorozpustné vápenaté soli použít k ředění roztoků používaných při rozpouštění nebo srážení v prvním stupni.

Podle dalšího význaku vynálezu je možno srážení provést v jednom stupni spojením recyklů amoniaku a roztoku vodorozpustné vápenaté soli, nebo zavedením veškerého množství recyklujícího roztoku vodorozpustné soli do roztoků používaných nebo vznikajících při rozpouštění vápenaté suroviny v kyselině trihydrogenfosforečné.

Podle dalšího význaku vynálezu se může část roztoku amonné soli vedeného na regeneraci oddělit a použít jako recykl na ředění roztoků přicházejících na srážení.

Podle dalšího význaku vynálezu se může ředění roztoků vedených na srážení provést vodami odpadajícími při promývání produktu.

Podle dalšího význaku vynálezu je možno přidávat stabilizátory například hořečnaté soli, zpomalující dehydrataci a hydrolýzu produktu.

Podle dalšího význaku vynálezu je možno přidávat látky ovlivňující tvrdost produktu, například dvojfosforečnan sodný.

Podle posledního význaku vynálezu je možno sraženiny z prvního a druhého stupně srážení zpracovat samostatně.

Základní účinek způsobu výroby podle vynálezu spočívá v tom, že se dosahuje bezodpadového cyklu výroby tím, že veškerý vstupující fosfor, vápník a přídavné látky, kromě technologických ztrát, přecházejí na klíčový produkt. Tím se způsob výroby podle vynálezu stává oproti dosud známým výrobním postupům, vycházejícím z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého, nebo oxidu či hydroxidu vápenatého nebo jejich jakékoliv kombinace, výrazně ekonomicky výhodnějším.

Výroba může být kontinuální, diskontinuální nebo kombinace obou těchto postupů. Postupuje se například tak, že roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se částečně zneutralizuje uhličitanem vápenatým, a to nejlépe tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý o koncentraci 1 % hmotnosti až nasyceného roztoku při dané teplotě. Po případném oddělení nerozpustných zbytků se roztok sráží amoniakem, a to buď v plynné formě o koncentraci 1 až 100 % hmotnosti, nebo vodným roztokem o koncentraci 1 až 30 % hmotnosti, a to nejlépe tak, aby vznikla sraženina dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého a roztok hydrogenfosforečnanu amonného.

Amoniakalizace se provádí za teploty 5 až 50 °C, a to jednorázově nebo postupně, případně je možno provést amoniakalizaci a ředění současně. Vzniklá sraženina dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého se oddělí, promyje a vysuší při teplotě nepřesahující 100 °C. Zbylý roztok, obsahující hydrogenfosforečnan amonný, se sráží roztokem vodorozpustné vápenaté soli o koncentraci 1 % hmotnosti až nasyceného roztoku při dané teplotě při ekvimolárním nebo nadstechiometrickém poměru za teploty 5 až 50 °C, a to jednorázově nebo postupně, případně je možno provést srážení a ředění současně. Vzniklá sraženina se oddělí a zpracuje samostatně nebo společně se sraženinou z prvního stupně srážení. Zbylý roztok, obsahující amonnou sůl, se regeneruje na amoniak a vodorozpustnou vápenatou sůl přidáním oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi v tuhém stavu, případně ve vodné suspenzi.

Regenerace se s výhodou provádí při teplotě odpovídající varu regenerovaného roztoku. Amoniak se vrací na srážení do prvního stupně, zbylý roztok vápenaté soli se po eventuálním zbavení mechanických nečistot a po případném dalším zahuštění použije opět ke srážení ve druhém stupni. Promývací vody je výhodné začlenit do výrobního cyklu. Přídavné látky je vhodné dávkovat do roztoků vedených na srážení, nebo přímo do srážecího zařízení, do dosud vlhkého produktu, případně při eventuální úpravě velikosti částic produktu mletím.

Způsob výroby podle vynálezu je dále blíže popsán na konkrétním příkladu provedení.

P ř í k l a d

Uhličitanem vápenatým byl zneutralizován 5% roztok kyseliny trihydrogenfosforečné, obsahující 0,3 % hmotnosti dvojfosforečnanu sodného, tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý. Vzniklý roztok byl vyšrážen v míchaném průtočném reaktoru při 25 °C plynným amoniakem tak, aby vznikl dihydrát hydrogenfosforečnanu vápenatého a hydrogenfosforečnan amonný. Ze vzniklé suspenze byl oddělen filtrací tuhý produkt, promyt a vysušen při 40 °C. Filtrát a promývací vody byly dále sráženy 5% roztokem chloridu vápenatého obsahujícího 0,06 % hmotnosti chloridu hořečnatého.

Při srážení bylo použito 2% přebytku vápenaté soli oproti stechiometrii. Ze vzniklé suspenze byl oddělen filtrací tuhý produkt a zpracován společně se sraženinou z prvního stupně srážení. Filtrát a promývací vody byly zavedeny do regeneračního zařízení, kam se přidával mletý oxid vápenatý v množství odpovídajícím 1% přebytku oproti stechiometrii vzhledem k chloridu amonnému. V regenerátoru byla udržována teplota varu roztoku. Oddestilovaný amoniak a vodní páry byly vedeny do prvního stupně srážení. Suspenze opouštějící regenerátor byla zbavena filtrací mechanických nečistot a čirý filtrát po zahuštění použit opět ke srážení ve druhém stupni. Získaný produkt je vhodný k použití při výrobě zubních past, v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého případně ve směsi s hydroxylapatitem nebo/a s fosforečnanem vápenatým z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého, vyznačující se tím, že roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se nejvíce do 40 % zneutralizuje uhličitánem vápenatým nebo/a oxidem nebo/a hydroxidem vápenatým, zamoniakalizuje, oddělí se sraženina, zbylý roztok se sráží roztokem vodorozpustné vápenaté soli, ze suspenze se oddělí sraženina a případně odvede na zpracování společně se sraženinou z prvního stupně, ze zbylého roztoku se pomocí oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi v tuhém stavu nebo ve vodné suspenzi uvolní amoniak, který se vede do prvního stupně srážení, vzniklý roztok vodorozpustné vápenaté soli se vede jako recykl do druhého stupně srážení.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že část recyklu amoniaku se zavede do druhého stupně srážení.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že část recyklu roztoku vodorozpustné vápenaté soli se použije k ředění roztoků používaných při rozpouštění nebo srážení v prvním stupni.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že srážení se provede v jednom stupni spojením recyklů amoniaku a roztoku vodorozpustné vápenaté soli nebo zavedením veškerého množství recyklujícího roztoku vodorozpustné vápenaté soli do roztoků používaných nebo vznikajících při rozpouštění vápenaté suroviny v kyselině trihydrogenfosforečné.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se část roztoku amonné soli, vedeného na regeneraci, oddělí a použije jako recykl na ředění roztoků přicházejících na srážení.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že ředění kyseliny trihydrogenfosforečné nebo roztoků vedených k srážení se provádí vodami odpadajícími při promývání sraženiny produktu a/nebo roztokem vodorozpustné vápenaté soli.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se přidávají stabilizátory zpomalující dehydrataci a hydrolýzu produktu, například chlorid hořečnatý, do roztoků vedených k srážení a/nebo samostatně do srážecího stupně a/nebo ke sraženině produktu.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se látky ovlivňující tvrdost produktu, například dvojfosforečnan sodný, přidávají do roztoků vedených k srážení a/nebo samostatně do srážecích stupňů a/nebo ke sraženině produktu.

9. Způsob podle bodů 1 až 3 a 5 až 8, vyznačující se tím, že se sraženiny z prvního a druhého stupně srážení zpracovávají samostatně.