



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215483

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 05 02 81

(21) (PV 840-81)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 01 01 85

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 25/28

(75)

Autor vynálezu

JIRÁKOVÁ STANISLAVA ing., BŘEHY, SKALICKÁ EVA a SKALICKÝ  
PETR ing., PARDUBICE

(54) Způsob defluorace amonných solí kyseliny fosforečné

Vynález se týká způsobu defluorace amonných solí kyseliny fosforečné především fluoru na vápenatou nerozpustnou sloučeninu. Podstatou je to, že se ke srážení fluoru použije nerozpustná vápenatá sůl.

Vynález se týká způsobu defluorace hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu amonného, zejména pro použití pro krmivářské účely.

U krmných fosfátů má rozhodující význam obsah fluoru, který je limitován a obecně se pohybuje v hodnotách do 0,5 %. Základní surovinou pro výrobu sloučenin fosforu je apatit, který obsahuje chemicky vázaný fluor. Podle způsobu zpracování přecházejí fluoridové ionty ve větší či menší míře do vyráběných sloučenin fosforu a svojí toxicitou omezují aplikační spektrum výrobků. Tak například dihydrogenfosforečnan amonný, vyráběný ze směsi technického hydrogen a dihydrogenfosforečnanu amonného obsahuje až 1 % fluoru, což vylučuje jeho použití na výrobu živných solí pro mikroorganismy a krmných směsí pro dobytek. Krmné fosfáty se doposud připravují převážně neutralizací termické kyseliny fosforečné, která je sice z ekonomického hlediska nevýhodná, připravené fosfáty však neobsahují nežádoucí sloučeniny fluoru. Cenově dostupnější je extrakční kyselina fosforečná, z níž neutralizací získané fosfáty obsahují větší množství fluoru, který je nutno odstranit, má-li jich být použito pro krmivářské účely. Odstraňování fluoru z amonných solí kyseliny fosforečné je možno provést různým způsobem. Je známa metoda, popsaná v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 182691, kde se fluor z dihydrogenfosforečnanu amonného odstraní tak, že se technický dihydrogenfosforečnan amonný rozpustí v horké vodě, pevný podíl se odstraní filtrací, filtrát se promíchá např. s aktivním uhlím a směs se zfiltruje. Získaný filtrát se zahustí, ochladí a vyloučený krystalický dihydrogenfosforečnan amonný se zfiltruje a promyje vodou. Nečistoty, zvláště sloučeniny fluoru, zůstávají ve filtrátu a proto je nutno po krystalizaci produkt dobře promýt. Tato metoda není použitelná pro hydrogenfosforečnan amonný, a dále v případech, kdy není využití pro vzniklé matečné louhy.

Jiný způsob defluorace amonných solí kyseliny fosforečné spočívá v převedení fluoridových iontů na nerozpustný fluorid vápenatý a jeho separaci filtrací. Jako zdroj vápenatých iontů se používají rozpustné soli vápníku, především chlorid, případně dusičnan vápenatý. V tomto případě vzniká jemně krystalický fluorid vápenatý koloidního charakteru, který značně ztěžuje a v některých případech i znemožňuje jeho kvantitativní separaci. Zvýšením přídavku vápenatých iontů a úpravou hodnoty pH roztoku, lze fluoridové ionty převést na snáze filtrovatelnou sraženinu podvojně soli fosforečnanu a fluoridu vápenatého. Tento způsob lze však aplikovat pouze v laboratorním měřítku, nebo při nízkých koncentracích fluoru, kdy ztráty na kysličníku fosforečném jsou ještě ekonomicky únosné.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se fluor převede na nerozpustnou sloučeninu s vápníkem, přičemž zdrojem vápenatých iontů a kolektorem vznikající sraženiny jsou anorganické sloučeniny

vápníků, jejichž součin rozpustnosti leží v mezích  $1 \cdot 10^{-1}$  až  $1 \cdot 10^{-9}$ , s výhodou síran nebo uhličitán vápenatý.

Způsobem podle tohoto vynálezu se fluor z roztoku sráží sloučeninami vápníků obecně klasifikovanými jako nerozpustné, z ekonomického hlediska přichází v úvahu zejména síran a uhličitán vápenatý. Výhodou tohoto postupu je vznik větších krystalů fluoridu vápenatého, neboť vzhledem k nízké koncentraci vápenatých iontů v roztoku dochází ke vzniku menšího počtu zárodků, než při použití dobře rozpustných solí vápníku. Kromě toho v důsledku velmi malé rozpustnosti použitých vápenatých sloučenin dochází k nukleaci fluoridu vápenatého převážně na povrchu jednotlivých krystalků nerozpuštěné vápenaté soli anorganické kyseliny. Toto vše příznivě ovlivňuje filtrovatelnost suspenze, jejíž rychlost je podstatně vyšší než při použití dobře rozpustných sloučenin vápníku. Velikost přídavku defluoračního činidla je dána jeho čistotou (vyjádřenou obsahem aktivního vápníku), obsahem fluoru v technické surovině a též požadovaným stupněm rafinace. Pro získání dobře filtrovatelné sraženiny a dosažení vysokého stupně rafinace resp. co nejnižšího obsahu fluoru je vhodný stechiometrický poměr vápník/fluor 0,55 až 0,70. V případech, kdy snížení obsahu může být pouze částečné, lze pracovat s poměrem vápník/fluor menším než 0,5.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení:

#### Příklad 1

1000 kg vodné suspenze o měrné hmotnosti  $1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , obsahující 15 % kysličníku fosforečného a 1 % fluoru, se zahřeje na teplotu  $70^\circ \text{C}$ . Do této suspenze se vnese za stálého míchání 60 kg sádry a směs se ještě 30 minut míchá. Potom následuje filtrace na kalolisech a promytí filtračního koláče vodou. Promývací vody se shromažďují zvlášť a použijí pro přípravu (ředění) suspenze směs i hydrogen a dihydrogen. Filtrát, obsahující do 0,25 % fluoru, se zahustí, zneutralizuje amoniakem na požadované pH a po ochlazení se vzniklé krystaly odstředí. Vzniklý produkt obsahuje 0,2 % fluoru.

#### Příklad 2

1000 kg filtrátu (po odfiltrování nerozpustného zbytku ve vodě), obsahující 15 % kysličníku fosforečného a 1 % fluoru se okyslí přídavkem 30 l 70% kyseliny sírové t. č. na  $\text{pH} = 3,1$ . Poté se vnese do roztoku za stálého míchání 40 kg uhličitanu vápenatého a směs se míchá ještě 30 minut. Vzniklá suspenze se filtruje na kalolisu a filtrační koláč promyje vodou. Promývací vody se shromažďují zvlášť a použijí se jich k přípravě (ředění) suspenze hydrogen a dihydrogen fosforečnanu amonného. Filtrát, obsahující do 0,1 % fluoru, se zahustí a zpracuje způsobem uvedeným v příkladu 1. Vzniklý produkt obsahuje do 0,1 % fluoru.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

215483

Způsob defluorace amonných solí kyseliny fosforečné převedením fluoru na nerozpustné sloučeniny s vápníkem a jejich následnou separací, vyznačující se tím, že se jako zdroje vápenatých

iontů a kolektoru vznikající sraženiny použije anorganických sloučenin vápníku, jejichž součin rozpustnosti leží v mezích  $1 \cdot 10^{-1}$  až  $1 \cdot 10^{-9}$ , s výhodou síranu nebo uhličitanu vápenatého.