



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219548
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 29 07 80
(21) (PV 6566-80)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 08 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 59/265
C 01 B 25/32
C 01 D 5/00

(75)

Autor vynálezu

HUDEC JOSEF, KAZNĚJOV, LIŠKA VÁCLAV prom. chem., TŘEMOŠNÁ,
LIŠKA VÁCLAV ing., PLZEŇ, ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc., MÁDLÍK JIŘÍ ing.,
ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob zpracování síranu vápenatého odpadajícího při izolaci kyseliny citrónové

1

Předmětem vynálezu je způsob zpracování síranu vápenatého odpadajícího při izolaci kyseliny citrónové po rozkladu citranu vápenatého, jehož srážení bylo provedeno v prostředí monokarboxylové alifatické kyseliny, která tvoří s vápníkem rozpustnou sůl, nebo solí monokarboxylové alifatické kyseliny s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin.

Při izolaci kyseliny citrónové odpadá po rozkladu citranu vápenatého kyselinou sírovou síran vápenatý. Pro tento síran vápenatý není použití a je ukládán jako odpad na skládku. Vápník a kyselina sírová, jež byly nasazeny do procesu izolace kyseliny citrónové a při průchodu tímto procesem předčištěny, zůstávají bez užitku. Hromadí se ve formě polotuhého odpadu, k jehož uložení je třeba stále vyhledávat nové prostory a z místa vzniku jej do těchto prostor dopravovat.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje, popřípadě snižuje podle vynálezu způsob zpracování síranu vápenatého odpadajícího při izolaci kyseliny citrónové po rozkladu citranu vápenatého, jehož srážení bylo provedeno v prostředí monokarboxylové alifatické kyseliny, která tvoří s vápníkem rozpustnou sůl, nebo solí monokarboxylové alifa-

2

tické kyseliny s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na suspendovaný uvedený síran vápenatý působí fosforečnanem nebo hydrogenfosforečnanem alkalického kovu, např. hydrogenfosforečnanem amonným.

Při průchodu procesem izolace kyseliny citrónové byly výchozí látky, z nichž síran vápenatý vznikl, tj. kyselina sírová a vápenné mléko, zbaveny řady nečistot, např. mechanických nečistot, SiO_2 , Fe, Al, Mg a dalších. Z procesu izolace kyseliny citrónové odpadající síran vápenatý se zbaví zbytků rozpustných nečistot, především kyseliny citrónové, promytím na filtru nebo dekantací. Promytý síran vápenatý se rozmíchá ve vodě na suspensi a za stálého míchání se přidá hydrogenfosforečnan nebo fosforečnan alkalického kovu nebo hydrogenfosforečnan amonný, s výhodou v roztoku tak, aby vápník obsažený v nasazeném síranu vápenatém a P_2O_5 — obsažený v nasazené soli kyseliny fosforečné byly v reakční směsi přítomny v molárním poměru 1 : 0,30 až 1 : 0,55, vztaheno na nasazený vápník. Celkové množství vody v reakční směsi musí v závislosti na teplotě, při níž se reakce provádí, odpovídat nejméně teoretickému množ-

ství vody postačujícím k rozpouštění při reakci vzniklého síranu. Reakční směs se po přidání soli kyseliny fosforečné míchá po dobu 15 minut až 2 hodiny, buď za chladu, nebo při zvýšené teplotě do 100 °C. Během této doby proběhne v reakční směsi konverse síranu vápenatého na hydrogenfosforečnan vápenatý nebo hydroxylapatit, popř. jejich směs a síran alkalického kovu, popř. síran amonný. V případě, že je použito hydrogenfosforečnanu alkalického kovu a reakce je prováděna při teplotě do 25 °C vzniká hydrogenfosforečnan vápenatý se zanedbatelnou příměsí hydroxylapatitu přítomného v produktu v důsledku hydrolýzy hydrogenfosforečnanu. Jestliže je použito fosforečnanu alkalického kovu, nebo hydrogenfosforečnanu alkalického kovu při teplotě reakční směsi vyšší než 25 °C, vzniká směs hydrogenfosforečnanu vápenatého a hydroxylapatitu. Při použití hydrogenfosforečnanu amonného vzniká při reakci hydroxylapatit.

Hydrogenfosforečnan vápenatý, hydroxylapatit, popř. jejich směs se po skončení reakce oddělí z reakční směsi na filtru a suší se. Filtrát reakční směsi je roztokem síranu alkalického kovu, popř. síranu amonného. Zahuštěním ke krystalisaci lze z něho získat krystalický produkt.

Postupem podle vynálezu lze zhodnotit suroviny odpadající dosud při izolaci kyseliny citrónové bez užitku, tj. kyselinu sírovou a vápno na výrobky vyšších kvalitativních tříd, než vykazovaly původní suroviny vstupující do procesu izolace kyseliny citrónové.

Příklad 1

10,00 kg vlhkého síranu vápenatého po rozkladu citranu vápenatého s obsahem 43,6 % CaSO_4 bylo dvakrát dekantováno 10 litry vody 80 °C teplé a odsáto na nuči. Bylo získáno 9,25 kg promytého síranu vápenatého s obsahem 46,95 % CaSO_4 . Z promytého síranu vápenatého bylo naváženo 2130 g a tato vsázka rozmíchána na suspensi s 8,00 litry vody 22 °C teplé. K suspensi pak bylo přidáno 3,70 litrů roztoku hydrogenfosforečnanu draselného s obsahem 346 g K_2HPO_4 v litru. Reakční směs byla míchána po dobu 30 minut, vzniklý hydrogenfosforečnan vápenatý oddělen ze suspense na nuči, promyt 2 litry vody 15 °C teplé a sušen. Matečný roztok byl okyselen kyselinou sírovou na pH 4,5, zahuštěn na hustotu 1,17 g · cm⁻³ a ponechán zchladnout. Vykrystalovaný síran draselný byl oddělen z krystalové suspense filtrací na nuči a sušen. Získáno bylo 1190 g hydrogenfosforečnanu vápenatého s obsahem 81,01 % CaHPO_4 odpovídajícího kvalitou druhu „srážený, čistý“, 670 g krystalic-

kého síranu draselného odpovídajícího kvalitou druhu „čistý“ a 4,95 litrů roztoku síranu draselného s obsahem 10,92 % K_2SO_4 .

Příklad 2

Bylo naváženo 2130 g promytého síranu vápenatého z příkladu 1 a tato vsázka rozmíchána na suspensi se 2 litry vody. K suspensi zahřáté na 60 °C bylo za stálého míchání přidáno 3,60 litrů roztoku fosforečnanu sodného s obsahem 520 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ v 1 litru, zahřátého na teplotu 60 °C. Reakční směs byla míchána po dobu 45 minut, směs hydroxylapatitu a hydrogenfosforečnanu vápenatého oddělena z reakční směsi filtrací na nuči, filtrační koláč promyt 2 litry chladné vody a směs hydroxylapatitu s hydrogenfosforečnanem vápenatým usušena. Matečný roztok byl okyselen kyselinou sírovou na pH 4,5, zahuštěn na hustotu 1,28 g · cm⁻³ a ponechán zchladnout na teplotu 18 °C. Vykrystalovaný $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ byl z krystalové suspense oddělen filtrací na nuči a sušen. Získáno bylo 785 g směsi hydroxylapatitu a hydrogenfosforečnanu vápenatého s obsahem 85 % $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ a 15 % $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, odpovídající z hlediska vápenaté soli kyseliny fosforečné kvalitě „srážený, čistý“, 1130 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ odpovídajícího kvalitě „čistý“ a 2,30 litrů roztoku síranu sodného s obsahem 18,6 % Na_2SO_4 .

Příklad 3

2130 g promytého síranu vápenatého z příkladu 1 bylo rozmícháno se 4,00 l vody na suspensi, suspense zahřátá na teplotu 80 °C a za stálého míchání přidáno 1,50 litrů roztoku hydrogenfosforečnanu amonného s obsahem 391 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ v 1 litru, zahřátého na teplotu 80 °C. Reakční směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 80 °C a pak za míchání ponechána zchladnout. Během této doby bylo průběžně sledováno pH reakční směsi a upravováno na hodnotu pH 8 až 9 přidávkou čpavkové vody. K úpravě pH bylo celkem spotřebováno 890 ml 26,2% čpavkové vody. Při reakci vzniklý hydroxylapatit byl z reakční směsi oddělen filtrací na nuči, promyt 2 litry chladné vody a sušen. Matečný roztok byl okyselen kyselinou sírovou na pH 4,5 a zahuštěn ke krystalisaci. Po ochlazení byl z krystalové suspense oddělen krystalický síran amonný filtrací na nuči a sušen. Získáno bylo 735 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ odpovídajícího kvalitou druhu „srážený, čistý“, 355 gramů $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ odpovídajícího kvalitou druhu „čistý“ a 1,15 litru roztoku síranu amonného s obsahem 42,2 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování síranu vápenatého od-
padajícího při izolaci kyseliny citrónové po
rozkladu citranu vápenatého, jehož srážení
bylo provedeno v prostředí monokarboxylo-
vé alifatické kyseliny, která tvoří s vápní-
kem rozpustnou sůl, nebo solí monokarbo-
xylové alifatické kyseliny s alkalickými ko-
vy a kovy alkalických zemin, vyznačující se
tím, že se na vodnou suspensi uvedeného
síranu vápenatého působí hydrogenfosforeč-

nanem nebo fosforečnanem alkalického ko-
vu nebo hydrogenfosforečnanem amonným
v molárním poměru 1:0,3 až 1:0,55, vzta-
ženo na nasazený vápník, s výhodou při
teplotě do 100 °C a za vzniku hydrogenfos-
forečnanu vápenatého, popřípadě hydroxyl-
apatitu a jejich směsí a síranu alkalického
kovu, popřípadě síranu amonného.