



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 121

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 12 82
(21) PV 8878 - 82

(51) Int. Cl.³

A 23 K 1/175,
C 01 B 25/28

(40) Zveřejněno 15 02 84
(45) Vydáno 01 06 86

(75)
Autor vynálezu

SCHOLLE STANISLAV ing.CSc.,
DOLEŽALOVÁ LUDMILA ing.,
POKORNÁ ZDENKA, PARDUBICE

(54)

Způsob výroby hydrogenfosforečnanu diamonného
krmivářské kvality

Popsaný vynález popisuje technologii výroby krmivářského hydrogenfosforečnanu diamonného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ s nízkým obsahem arsenu a fluoru rafinací hnojivářského amofosu, tj. nečisté směsi soli s převážujícím podílem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Amofoz se rozvaří ve vodě a zpětném roztoku, prooxiduje a vzniklý arseničnan se přidavkem železité soli koprecipituje s basickým fosforečnanem železitým. Fluor ve vylúhu obsažený s přidavkem hlinité soli převede na hexafluorhlinitan, který se sodnou soli nebo hydroxidem vysráží jako kryolit. Čirý filtrát se zahustí, amoniakalísuje a přivede ke krystalisaci soli $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Matečný roztok recirkuluje.

Vynález se týká způsobu výroby hydrogenfosforečnanu diamonného krystalického, který svou kvalitou vyhovuje potřebám minerální výživy zvířat či mikroorganismů ve kvasných výrobcích.

U krmných fosfátů mají rozhodující význam obsah fluoru, arsenu a olova. Předloženým postupem lze připravit výrobek, znečištěný nejvýše 0,2 % F, 0,002 % As a 0,002 % Pb.

Krmné fosfáty se připravují převážně neutralizací termické kyseliny fosforečné, která je vždy prakticky prosta fluoru a olova, nikoli však arsenu. Vysoká cena této kyseliny je dána mimořádnou spotřebou energie v elektrických pecích při redukci přírodních fosfátů; další nepříznivý trend je nutno očekávat.

Neutralizace cenově dostupnější extrakční kyseliny fosforečné amoniakem vede k nečisté směsi, kterou tvoří převážně dihydrogenfosforečnan amonný; používá se jí pod technickým názvem "amofos" jako hnojiva nebo jako složky mísených a kombinovaných hnojiv. Pro krmivářské účely je nevhodný, neboť obsahuje přibližně 3 % F a 100 ppm As.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby hydrogenfosforečnanu diamonného krmivářské kvality čištěním technické suroviny, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný působí vodou a/nebo matečným roztokem z předcházející operace téže výroby v množství 100 až 500 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, při teplotě od 60 °C do teploty varu, vzniklá suspenze či kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem jako chlorem, alkalickým chlornanem nebo peroxidem vodíku

v množství od 0,03 do 5,- hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, a k takto upravenému roztoku se popřípadě přidá železitá sůl v množství od 0,03 % hmotnosti železa do 5 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 hmotnostních % hliníku vůči hmotnosti fluoru ve zpracovávaném roztoku, dále se přidá sloučenina sodíku, s výhodou fosforečnan a/nebo hydroxid sodný, filtrát se popřípadě zahustí, zamoniakalísuje a ochlazením se vyloučí krystalický hydrogen, fosforečnan diamonný.

Princip vynálezu spočívá v tom, že se technická směs fosforečnanů amonných a jiných solí, připravená výše zmíněným postupem neutralizace extrakční kyseliny fosforečné, vyluhuje horkou vodou či zředěným zpětným roztokem po krystalisaci dříve připraveného výrobku. Minimální množství vody, potřebné pro loužení suroviny, je dáno rozpustností směsi v horké vodě; činí asi 100 až 500 hmotnostních % rozpouštěcí kapaliny, vztaženo na hmotnost zpracovávané suroviny. Vzniklá suspenze obsahuje nerozpustný kal, převážně fluoridy či fluorokřemičitany žiravých zemin. Množství tohoto kalu záleží výlučně na druhu zpracovávaného amofosu. Je výhodné tento kal oddělit samostatnou filtrací nebo sedimentací, promýt horkou vodou a rafinovat resultující roztok. Rafinační pochody, jak budou dále popsány, probíhají i v suspenzi, obsahující prvotní kal; proreagování složek v husté směsi však nemusí být úplné. Oxidovat je možno i před filtrací.

Vzniklý horký výluh, obsahující rozpuštěné podíly suroviny a zbývající kal se oxiduje běžným způsobem, s výhodou plynným chlorem nebo roztokem chlornanu sodného nebo peroxidem vodíku tak, aby se sloučeniny železa a arsenu převedly na soli železité a arseničné. Do prooxidovaného roztoku se za míchání zvolna vnáší železitá sůl, s výhodou vodný roztok 30 hmotnostních % FeCl_3 , používaný ve vodárenství. Potřebné množství železité soli závisí na znečištění suroviny; je vhodné aplikovat 0,03 až 5 hmotnostních % uvedeného roztoku, vztaženo na hmotnost navážky amofosu; přebytek srážedla způsobuje ztráty fosforečné složky.

Železitá sůl ve slabě kyselém prostředí amofosové břečky hydrolysuje za tvorby hydroxidu železitého, který absorbuje sloučeniny arsenu za tvorby hydroxidu železitého, který absorbuje sloučeniny arsenu za tvorby obtížně definovatelných basisických arseničnanů železa.

Dearsenisaci lze provést i bez předcházející oxidace; účinnost této rafinace pak silně kolísá dle druhu suroviny.

Při hodnotě pH = 4,4 (udávaná hodnota veličiny pH se rozumí po zředění kapalně fáze nebo rozpuštění krystalů destilované vodě tak, aby resultující roztok obsahoval 1 až 2 hmotnostní % součtu solí), která odpovídá roztoku dihydrogenfosforečnanu amonného ve vodě, i v roztocích ještě méně kyselých, je hydrolysa fluorokřemičitanu prakticky ukončena.

Vyloučení fluoru spočívá na tvorbě málo rozpustné soli hexafluorohlinitanu trisodného, známé pod mineralogickým názvem kryolit, dle souhrnné reakce.



ke které se vztahují i další stechiometrické údaje.

K horkému roztoku po rozpuštění amofosu a případné dearsenisaci se vnese potřebné množství hlinité soli nebo jejího roztoku, s výhodou komerčních preparátů síranu hlinitého, používaných ve vodárenství. V první fázi se vylučuje gel fosforečnanu hlinitého, který se postupně rozpouští za tvorby komplexních iontů, zvláště fluorohlinitého AlF_6^{-3} .

Sodné ionty se vnášejí jako hydroxid sodný nebo jako vhodná sodná sůl, s výhodou hydrogenfosforečnanu nebo síran. Sráží se teoretickým množstvím až pětinasobným přebytkem sodné sloučeniny.

Upravená suspenze se zfiltruje a filtrát se známým způsobem zahustí a pak se za současného amoniakalisování plynným či kapalným amoniakem a chlazení nechá vykristalovat hydrogenfosforečnan diamonný. Mnohem čistší výrobek se získá amoniakalisací zahuštěného filtrátu za horka v přetlakové nádobě a kontrolní filtrací tohoto roztoku před vstupem do uzavřeného krystalizátoru; tato technologická úprava je aparaturně náročnější.

Krystalický hydrogenfosforečnan diamonný se oddělí obvykle odstředěním, promyje se studenou vodou a expeduje sušený nebo vlhký.

Výrobní postup je pro názornost popsán jako diskontinuální. Výrobní linku je možno upravit jako částečně nebo zcela kontinuální. Výrobu je možno s výhodou kombinovat s přípravou krystalického dihydrogenfosforečnanu amonného nebo kapalně fosforečné a dusíkaté minerální krmné přísady pro výrobu zvířat.

Popsaný rafinační postup obsahuje dvě nezávislé operace, a to dearsenizaci, které se docílí oxidací výluhu a vnášením železitých soli, a defluoraci, které se docílí působením soli hlinité a sodné. Není-li z komerčních nebo technologických důvodů vhodné provést úplnou rafinaci výluhu suroviny, je možné provést čištění pouze od jedné či od druhé z nečistot.

Pro bližší objasnění je uveden příklad provedení, kterým ovšem není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen.

Příklad provedení

Ve výrobně hydrogenfosforečnanu diamonného byl odebrán zfiltrovaný, jinak neupravený vodný amofosový výluh, ve kterém bylo nalezeno 24,5 g F/l a 26 ppm As.

Ke 1300 ml tohoto roztoku bylo za stálého míchání připuštěno 210 ml vodného roztoku o koncentraci síranu hlinitého = $0,65 \text{ mol.l}^{-1}$. Vylučovala se žlutavě bílá sraženina, z počátku rychle se rozpouštějící. Po 15 minutách bylo zvolna přilito 165 ml vodného roztoku o koncentraci hydroxidu sodného = 5 mol.l^{-1} . Kal byl odfiltrován a filtrát amoniakalisován na $\text{pH}=8,38$, odpařen na přibližně poloviční objem a ponechán krystalovat. Vyloučil se hydrogenfosforečnan diamonný, který obsahoval 0,186 % F a 6 ppm As.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 121

Způsob výroby hydrogenfosforečnanu diamonného krmivářské kvality čištěním technické suroviny, vyznačený tím, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný působí vodou a/nebo matečným roztokem z předcházející operace téže výroby v množství 100 až 500 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, při teplotě od 60 °C do teploty varu, vzniklá suspenze či kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem jako chlorem, alkalickým chlornanem nebo peroxidem vodíku v množství od 0,03 do 5,- hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, a k takto upravenému roztoku se popřípadě přidá železitá sůl v množství od 0,03 % hmotnosti železa do 5 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 hmotnostních % hliníku vůči hmotnosti fluoru ve zpracovaném roztoku, dále se přidá sloučenina sodíku, s výhodou fosforečnan a/nebo hydroxid sodný, filtrát se popřípadě zahustí, zamoniakalисуje a ochlazením se vyloučí krystalický hydrogenfosforečnan diamonný.