



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234932

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 25/32

(22) Přihlášeno 23 11 83
(21) (PV 8729-83)

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 01 87

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby směsi dihydrátu a bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého

1

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

Doposud při známých postupech výroby výše uvedených produktů vzniká vedle žádaného produktu i produkt vedlejší, méně hodnotný, který spotřebovává část vstupních surovin nebo výchozí vápenatá surovina zcela neprореагује, zůstane v produktu a tak snižuje jeho kvalitu. 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 postupem obsahuje většinou nezreagovaný hydroxid vápenatý. Podobně je tomu i u způsobu, při kterém se produkt získává neutralizací kyseliny trihydrogen-

2

fosforečné vápenným mlékem nebo uhličitánem vápenatým.

Jak je tedy zřejmé, spočívají nedostatky těchto známých způsobů především v tom, že se výchozí suroviny nepřevádějí kvantitativně na požadovaný produkt. Vzniká buď méně hodnotný vedlejší produkt, nebo vápenatá surovina zůstává z částí obsažena v produktu a tím zhoršuje jeho jakost.

Tyto nevýhody odstraňuje podle vynálezu způsob výroby směsi dihydrátu a bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo jejich směsi s hydroxylapatitem nebo s fosforečnanem vápenatým anebo s hydroxylapatitem a fosforečnanem vápenatým z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého.

Podstata způsobu spočívá v tom, že roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se zneutralizuje uhličitánem vápenatým v rozsahu 10 až 40 %, vzniklý roztok se zamoniakalizuje a ze suspenze se oddělí sraženina, která se promyje, vysuší, případně dehydratuje tepelným zpracováním, pokud její složení neodpovídá požadovanému produktu. Zbýlý roztok se sráží roztokem vznikajícím při regeneraci amoniaku ze sodárenských louhů, produkovaných při amoniakálním postupu výroby sody, vápenným mlékem nebo tímto roztokem po snížení obsahu chlori-

du sodného. Ze suspenze se oddělí sraženina, která se případně zpracuje spolu se sraženinou z prvního stupně srážení. Zbylý roztok obsahující chlorid amonný se odvede k regeneraci amoniaku do regeneračního zařízení používaného při výrobě sody.

Část nebo veškerý uhličitán vápenatý může být nahrazen oxidem nebo hydroxidem vápenatým nebo jejich směsí.

Podle dalšího významu vynálezu je možno z množství amoniaku vedeného do prvního stupně srážení část oddělit a použít k srážení ve druhém stupni.

Podle dalšího významu vynálezu je možno chloridu vápenatého používaného ke srážení ve druhém stupni část odvést k ředění roztoků používaných při rozpouštění nebo při srážení v prvním stupni.

Podle dalšího významu vynálezu je možno provést srážení v jednom stupni spojením toků amoniaku a roztoku obsahujícího chlorid vápenatý nebo zavedením veškerého množství roztoku obsahujícího chlorid vápenatý do roztoků používaných nebo vznikajících při rozpouštění vápenaté suroviny v kyselině trihydrogenfosforečné.

Podle dalšího významu vynálezu je možno část roztoku amonné soli vedeného na regeneraci použít jako recykl k ředění roztoků přicházejících na srážení.

Podle dalšího významu vynálezu se ředění kyseliny trihydrogenfosforečné nebo roztoků vedených k srážení provádí vodami odpadajícími při promývání sraženiny produktem nebo sodárenskými louhy před regenerací amoniaku.

Podle dalšího významu vynálezu se přidávají stabilizátory, například chlorid hořečnatý, zpomalující dehydrataci a hydrolyzu soli, do roztoků vedených k srážení nebo samostatně do srážecího zařízení nebo ke sraženině produktu nebo k produktu.

Podle dalšího významu vynálezu se přidávají látky ovlivňující tvrdost produktu, například dvojfosforečnan sodný, do roztoků vedených k srážení nebo samostatně do srážecích zařízení nebo k sraženině produktu nebo k produktu.

Podle dalšího významu vynálezu se relace mezi množstvím produktu, který vzniká v prvním a v druhém stupni srážení mění převedením části amoniaku z prvního stupně srážení do druhého nebo části roztoku chloridu vápenatého z druhého stupně srážení do prvního nebo do roztoků používaných při neutralizaci kyseliny trihydrogenfosforečné.

Základní účinek způsobu výroby podle vynálezu spočívá v dosažení bezodpadového cyklu výroby tím, že veškeré výchozí suroviny se převádějí kvantitativně na požadovaný produkt, s výjimkou technologických ztrát a že produkt neobsahuje nezreagovanou vápenatou surovinu. Spojení výroby hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo jeho směsi s hydroxylapatitem nebo s fosfo-

rečnanem vápenatým a nebo s hydroxylapatitem a fosforečnanem vápenatým s výrobou sody je výhodné z hlediska výše investičních a provozních nákladů, neboť část výrobního zařízení je pro obě výroby společná. Z ekonomického hlediska je rovněž výhodné, že amoniak a vápenatá surovina se používají jak k výrobě hydrogenfosforečnanu vápenatého, tak k výrobě sody.

Výroba může být kontinuální, diskontinuální nebo kombinací obou způsobů. Při výrobě se postupuje například tak, že v roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné se rozpouští vápenec nebo oxid, případně hydroxid vápenatý, a to nejlépe tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý o koncentraci 1 % hmotnostní až nasyceného roztoku při dané teplotě. Po eventuálním oddělení nerozpouštěných zbytků se roztok sráží amoniakem o koncentraci 1 % hmotnostní až nasyceného roztoku, případně plynným amoniakem, a to jednorázově nebo postupně za teploty 5 °C až teploty varu použitých roztoků. Ze vzniklé suspenze se oddělí sraženina, která se promyje, vysuší, případně dehydratuje tepelným zpracováním, pokud její složení neodpovídá požadovanému produktu. Zbylý roztok se sráží ve druhém stupni roztokem chloridu vápenatého, vznikající při regeneraci amoniaku ze sodárenských louhů vápenným mlékem nebo tímto roztokem po snížení obsahu chloridu sodného, použitým ve stechiometrickém, nebo v nadstechiometrickém poměru za teploty v rozmezí 5 °C až teploty varu roztoků. Z vytvořené suspenze se oddělí sraženina, která se zpracuje spolu se sraženinou vzniklou v prvním stupni srážení nebo se zpracuje samostatně na odlišný produkt. Ze zbylého roztoku, obsahujícího chlorid amonný, se regeneruje amoniak za současného vzniku chloridu vápenatého v regeneračním zařízení sodárny. Při výrobě je možno část, případně veškerý uhličitán vápenatý nahradit oxidem nebo hydroxidem vápenatým nebo jejich směsí. Roztoky používané při rozpouštění nebo při srážení je výhodné ředit vodami odpadajícími při promývání sraženiny produktu nebo roztokem chloridu amonného vedeného na regeneraci nebo sodárenskými louhy před regenerací amoniaku. Přídavné látky je výhodné dávkovat do roztoků vedených k srážení a do dosud vlhkého produktu, případně při úpravě velikosti částic produktu mletím.

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

Příklad

V 10% roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné obsahující 0,5 % hmotností dvojfosforečnanu sodného byl rozpouštěn vápenec tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý. Roztok byl filtrací zbaven mecha-

nických příměsí a při 45 °C srážen 10% roztokem amoniaku. Poměr obou roztoků odpovídal stechiometrii tvorby hydrogenfosforečnanu amonného. Ze vzniklé suspenze byla filtrací oddělena sraženina, promyta, vysušena při 40 °C a dehydratována zahříváním při 70 °C. Filtrát po přidání dvojfosforečnanu sodného v množství 0,25 % hmotnosti byl srážen ve druhém stupni srážení 10% roztokem chloridu vápenatého získaného z roztoku po regeneraci amoniaku vápenným mlékem ze sodárenských louhů, u něhož byl snížen obsah chloridu sodného na koncentraci 0,3 % hmotnosti. Srážení bylo

uskutečněno při stechiometrickém poměru vzhledem k vzniku hydrogenfosforečnanu vápenatého. Sraženina byla ze suspenze oddělena filtrací a zpracována společně se sraženinou vzniklou v prvním stupni srážení. Zbýlý roztok obsahující chlorid amonný byl zaveden do regeneračního zařízení. Promývací vody byly použity k ředění roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné. Získaný produkt obsahoval 60 % hmotnosti dihydrátu a 40 % hmotnosti bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého. Produkt je vhodný k použití jako obohacující přísada krmných směsí v živočišné výrobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby směsi dihydrátu a bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého, popřípadě ve směsi s hydroxylapatitem nebo/a fosforečnanem vápenatým z kyseliny trihydrogenfosforečné a uhličitanu vápenatého, vyznačující se tím, že roztok kyseliny trihydrogenfosforečné se zneutralizuje uhličitánem nebo/a oxidem nebo/a hydroxidem vápenatým v rozsahu 10 až 40 %, zamoniakalizuje a ze vzniklé suspenze se oddělí sraženina, která se promyje, vysuší a dehydratuje tepelným zpracováním k dosažení složení odpovídajícího požadovanému produktu, zbylý roztok se sráží roztokem chloridu vápenatého, vznikajícím při regeneraci amoniaku ze sodárenských louhů vápenným mlékem nebo tímto roztokem po snížení obsahu chloridu sodného, ze suspenze se oddělí sraženina, která se případně zpracuje spolu se sraženinou z prvního stupně srážení, zbylý roztok obsahující chlorid amonný se odvede za účelem regenerace amoniaku do regeneračního zařízení používaného při výrobě sody amoniakálním postupem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že část z amoniaku vedeného do prvního stupně srážení se použije ke srážení ve druhém stupni.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že část roztoku chloridu vápenatého, vedeného do druhého stupně srážení se použije k ředění roztoků používaných při rozpouštění nebo při srážení v prvním stupni.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že srážení se provede v jednom stupni spojením toků amoniaku a roztoku chloridu vápenatého nebo zavedením veškerého množství roztoku obsahujícího chlorid vápenatý do roztoků používaných nebo vznika-

jících při rozpouštění vápenaté suroviny v kyselině trihydrogenfosforečné.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že část roztoku chloridu amonného vedeného na regeneraci se použije jako recykl k 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 sodárenskými louhy před regenerací amoniaku.

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 a/nebo k 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 k sraženině produktu a/nebo k 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.

10. Způsob podle bodů 1 až 3 a 5 až 9, vyznačující se tím, že relace mezi množstvím produktu, vznikajícím v prvním a v druhém stupni srážení se mění převedením části amoniaku z prvního stupně srážení do druhého nebo části roztoku chloridu vápenatého z druhého stupně srážení do prvního nebo do roztoků používaných při neutralizaci kyseliny trihydrogenfosforečné.