



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 061

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 04 79
(21) PV 2696-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 25/28

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 01 02 83

(75)
Autor vynálezu

SCHOLLE STANISLAV ing., OSc., ŠOLTA FRANTIŠEK ing.
a DOLEŽALOVÁ LUDMILA ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby dihydrogenfosforečnanu amonného ve kvalitě vhodné
pro potřeby dentální techniky

1

Vynález se týká způsobu výroby technicky čistého dihydrogenfosforečnanu amonného v kvalitě, vyhovující potřebám dentální techniky. Při výrobě kovových zubních protéz se podle otisku pacientova chrupu vyrábí forma, do které se v dentální laboratoři odlíje protéza ze speciálních slitin. Je nutno, aby odlitek rozměrově přesně vyhovoval; toho se dosáhne pouze tehdy, odpovídají-li si teplotní koeficienty roztažnosti formy a používané slitiny.

Receptury stomatologické techniky proto požadují, aby dihydrogenfosforečnan amonný jako jedna ze složek hmoty pro vytváření odlévací formy neobsahoval hydrogenfosforečnan diamonný nebo volnou kyselinu fosforečnou. Jakost výrobku se ověřuje teplotně dilatačními zkouškami hmoty pro přípravu odlévacích forem, které současně podchycují i efekt granulometrického složení uvažované soli.

Obsah fluoru je limitován nejvýše 0,2 %, vlhkosti nejvýše 0,2 % a arsenu 20 ppm, vztaženo na základní složku, tj. dihydrogenfosforečnan amonný, který obsahuje nejméně 99,5 % z celkového obsahu fosforu ve výrobku.

Dihydrogenfosforečnan amonný, vyhovující uvedeným požadavkům, se připravuje neutralizací termické kyseliny fosforečné, která je z ekonomického hlediska nevýhodná pro svou relativně vysokou cenu, není však znečištěna nežádoucími sloučeninami, zvláště fluorem. Cenově vý-

hodnější extrakční kyselina fosforečná obsahuje značná množství různých nečistot, jejichž složení i vzájemný poměr je velmi závislý na druhu suroviny, které bylo použito pro přípravu kyseliny; upravovat malotonažní technologický postup dle okamžitého znečištění kyseliny není ekonomicky únosné.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby dihydrogenfosforečnanu amonného ve kvalitě vhodné pro potřebu dentální techniky podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný, připravený amoniakalizací extrakční kyseliny fosforečné, působí vodou anebo matečným louhem z předchozí operace v množství 200 až 400 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, za teploty od 70 °C do bodu varu, načež se za vzniklé suspenze oddělí nerozpustný podíl filtrací, okyselením kyselinou fosforečnou se upraví molární poměr složek amoniak : kysličník fosforečný na hodnotu 2, filtrát se podrobí oxidaci, s výhodou peroxidem vodíku, přidá se pevné adsorpční činidlo, s výhodou aktivní uhlí nebo křemelina, v množství 0,1 až 10 hmotnostních %, po promíchání se pevný podíl odstraní filtrací, filtrát se zahustí na obsah P_2O_5 40 až 100 g/100 g vody a po ochlazení na teplotu nejvýše 30 °C se vyloučené krystaly dihydrogenfosforečnanu amonného oddělí od matečného roztoku a promyjí se vodou o teplotě nejvýše 30 °C v celkovém množství 10 až 100 hmotnostních %, výhodně ve více dávkách, a odstředěný krystalický produkt se usuší, s výhodou pomocí fluidní sušárny.

Veškeré údaje o hmotnostních procentech jsou vztaženy na hmotnost zpracovávané suroviny. Odstředěný výrobek se usuší, s výhodou horkým vzduchem či spaliny ve fluidní vrstvě, kde rychlým sušením se prakticky vyloučí nežádoucí polymersce dihydrogenfosforečnanu amonného na polyfosfáty amonné či odstěpení amoniaku.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se jím získá z levnější suroviny produkt vyšší čistoty. Složkami technického dihydrogenfosforečnanu amonného, připravovaného z extrakční kyseliny fosforečné, jsou převážně dihydrogenfosforečnan amonný s proměnlivým podílem hydrogenfosforečnanu diamonného, fosforečnany vápenaté typu apatitu, fluorit, fluoridy a fluorkřemičitany amonný, hlinitý a železnatý.

Při působení vodou na tuto surovinu podle vynálezu se rozpouštějí fosforečnany amonné, fluorid a fluorkřemičitan amonný a část solí hliníku, železa a dvojmocných kovů. Po vyloučení se reakční směs zfiltruje. Vzorek filtrátu se zředí disateronásobkem až dvacateronásobkem destilované vody a stanoví se hodnota pH roztoku, která má činit $4,4 \pm 0,3$. Překračuje-li sledovaná veličina tuto hodnotu, okyselí se výluh kyselinou fosforečnou v množství, které se vypočítá dle skutečného molárního poměru $NH_3 : P_2O_5$, odečteného z grafu na připojeném výkresu, kde údaj "100 % NH_3 " odpovídá stechiometrii rovnice $NH_3 + H_3PO_4$; přidá se tolik kyseliny fosforečné, aby součet v roztoku původně přítomné i právě vnesené složky P_2O_5 postačil na snížení výše uvedeného molárního poměru na hodnotu 2. Opačný případ, kdy hodnota pH vzorku roztoku po zředění by nedosáhla 4,4 a výluh by bylo třeba doplnit, se v praxi nevyskytuje; způsob výpočtu by byl obdobný jako při dokyselování.

Upravený koncentrovaný výluh se prooxiduje jak výše uvedeno a přidá se adsorbční činidlo jako aktivní uhlí nebo křemelina. Po rozmíchání se znovu zfiltruje a čirý filtrát se zahustí. Po převodu do krystalizátoru se nechá vykryštalovat.

Krystalizace je vlastní dělicí operací. Jelikož nečistoty, zejména nežádoucí sloučeniny fluoru zůstávají ve filtrátu, je třeba věnovat promytí značně rozpustného krystalického výrobku zvláštní pozornost. Účinnost promytí se zvýší, použije-li se promývací voda ve více dávkách. Je výhodné oddělovat krystalický dihydrogenfosforečnan amonný a promývat jej pomocí odstředivky.

Odstředěný meziprodukt obsahuje obvykle méně než 3 % vlhkosti. Dosouší se v sušárnách, vyhřívaných horkým vzduchem nebo spaliny. Doporučuje se sušit ve fluidní vrstvě; vzhledem k výše uvedeným vedlejším reakcím je žádoucí, aby materiál neopouštěl sušárnu při teplotách nad 110 °C. Usušený materiál s vlhkostí max. 0,2 % H₂O se dle potřeby přeměle, například pomocí desintegrátoru.

Matečný roztok po krystalizaci je možno s výhodou použít pro vyluhování surového dihydrogenfosforečnanu amonného v další operaci. Dle potřeby se doplní vodou na požadovaný objem. Loužení, filtrace, neutralizace, oxidace, klerace pomocí povrchové aktivní látky, zahuštění, krystalizace i oddělení a promytí krystalů od nečistot se provádí stejně jako v první operaci. Matečný roztok se po jednotlivých operacích postupně obohacuje znečišťujícími solemi, při čemž stupeň znečištění výrobku fluorem vzrůstá od jisté koncentrace v matečném roztoku skolem; dobrých výsledků je možno dosáhnout při použití matečného roztoku s obsahem do 3 % fluoru.

Přiměřená část znečištěného matečného roztoku se z výrobního cyklu odděluje a využije nejlépe jako kapalně hnojivo nebo prostředek pro impregnaci dřeva proti chni, který současně jeví i fungicidní účinky.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu je uveden příklad provedení; uváděná % se rozumí jako hmotnostní.

Příklad

Do vyhřívané nádoby bylo předloženo 200 l matečného roztoku z předcházející operace o složení 14,3 % kysličníku fosforečného, 6,5 % amoniaku, 1,3 % fluoru. Do nádoby bylo dále vneseno 70 l vody a 100 kg technického dihydrogenfosforečnanu amonného s obsahem 49,4 % kysličníku fosforečného a 3,9 % fluoru. Směs byla vyhřáta k varu a zfiltrována vibračním filtrem při 100 až 105 °C a přetlaku 0,25 MPa. Z nažloutlého filtrátu odebrán vzorek, zředěn patnáctinásobným objemem destilované vody a pomocí pečlivě seřízeného elektronického pH-metru, opatřeného skleněnou a nasycenou kalomelovou elektrodou byla změřena hodnota pH = 4,85. Z grafu na připojeném obrázku byl odečten odpovídající molární poměr v koncentrovaném roztoku NH₃ : P₂O₅ = 2,06. K docílení žádaného poměru sledovaných složek 2,00 je třeba zvýšit podíl P₂O₅ ve výluhu o 3 %. Obsah kysličníku fosforečného ve výluhu činil (měrná hmotnost matečného roztoku h = 1,21 t.m⁻³)

$$0,2 \text{ m}^3 \cdot 1,21 \text{ N.t.m}^{-3} \cdot 0,143 + 0,1 \text{ t} \cdot 0,494 = 0,084 \text{ t. P}_2\text{O}_5$$

201 081

Tříprocentní zvýšení =

$0,084 \cdot 0,03 = 0,00252 \text{ t } P_2O_5$, tj. 9 kg nebo 7,7 litrů kyseliny fosforečné o obsahu 28 % kyslíčnicku fosforečného. Tímto množstvím kyseliny fosforečné byl filtrát přikyselen a pak přidáno 0,5 l 30 % roztoku neroxidu vodíku. Roztok byl krátce povařen a přečerpán do další nádoby, kde se rozmíchalo 0,8 kg aktivního uhlí a při 80 až 90 °C a roztok se zfiltroval čočkovým filtrem; pro vnášení peroxidu vodíku a aktivního uhlí nelze použít jediné nádoby, neboť zbytky adsorbentu by v následující operaci katalyzovaly rychlý rozklad hydrogenperoxidu. Z vodojasného filtrátu bylo oddestilováno 50 litrů vody a zahuštěný roztok byl ochlazen na 27 °C.

Odstředěním a promytím krystalického výrobku dvěma dávkami po 12 l filtrované říční vody bylo získáno 67 kg sněhobílých jehliček délky 2 až 3 mm. Meziprodukt obsahoval 3,3 % vody. Byl usušen na fluidní sušárně. Získán výrobek, obsahující 61 % kyslíčnicku fosforečného, 14,5 % amoniaku, 0,04 % fluoru a 0,02 % vody; rovněž bylo nalezeno 5 ppm arsenu. Stechiometrický poměr $2 NH_3 : P_2O_5$ ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) byl ověřen stanovením hodnoty pH 0,1 molárního roztoku dihydrogenfosforečnanu amonného. Odváženo 11,5 g suchého výrobku, rozpuštěno a doplněno destilovanou vodou do 1 litru. Naměřená hodnota byla ve stanovené toleranci $4,4 \pm 0,2$ pH.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby dihydrogenfosforečnanu amonného ve kvalitě vhodné pro potřeby dentální techniky, vyznačující se tím, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný, připravený amoniakalizací extrakční kyseliny fosforečné, působí vodou a/nebo matečným louhem z předchozí operace v množství 200 až 400 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, za teploty od 70 °C do bodu varu, načež se ze vzniklé suspenze oddělí nerozpustný podíl filtrací, okyselením kyselinou fosforečnou se upraví molární poměr složek amoniak : kyslíčnick fosforečný na hodnotu 2, filtrát se podrobí oxidaci, s výhodou peroxidem vodíku, přidá se pevné adsorpční činidlo, s výhodou aktivní uhlí nebo křemelina, v množství 0,1 až 10 hmotnostních %, po promíchání se pevný podíl odstraní filtrací, filtrát se zahustí na obsah P_2O_5 40 až 100 g/100 g vody a po ochlazení na teplotu nejvýše 30 °C se vyloučené krystaly dihydrogenfosforečnanu amonného oddělí od matečného roztoku a promyjí se vodou o teplotě nejvýše 30 °C v celkovém množství 10 až 100 hmotnostních %, výhodně ve více dávkách, a odstředěný krystalický produkt se usuší, s výhodou pomocí fluidní sušárny.

