



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234950

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 14 12 83
(21) [PV 9417-83]

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 01 87

[51] Int. Cl.³

C 01 B 25/32

[75]

Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby směsi dihydrátu a bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého

1

Z roztoku vodorozpustné vápenaté soli se amoniakem a oxidem uhličitým nebo uhličitánem amonným vysráží uhličitán vápenatý, který se kyselinou trihydrogenfosforečnou převede na sraženinu, která se ze suspenze oddělí, promyje, vysuší, popřípadě částečně dehydratuje tepelným zpracováním, pokud její složení neodpovídá požadovanému produktu. Ze zbylého roztoku obsahujícího amonnou sůl se přidáním oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsí regeneruje amoniak a vápenatá sůl, které se spolu s oxidem uhličitým, vznikajícím při reakci uhličitánu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou, použijí jako recykl. Přitom je výhodné přidávat během výroby stabilizátory zpomalující dehydrataci a hydrolýzu produktu. Také je výhodné přidávat během výroby látky ovlivňující tvrdost produktu.

2

Vynález se týká způsobu 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 oxidu vápenatého využívající vodorozpustnou vápenatou sůl, amoniak a oxid uhličitý jako recykl.

Doposud je většinou výroba výše uvedených produktů doprovázena tvorbou vedlejších méně hodnotných produktů, které spotřebovávají část vstupních surovin. Příkladem takové technologie je postup, při kterém se v kyselině trihydrogenfosforečné rozpouští vápenec tak, aby vznikl dihydrogenfosforečnan vápenatý, z kterého se žádaný produkt získá vysrážením, například roztokem hydroxidu sodného. Po oddělení sraženiny produktu ze vzniklé suspenze zbývá roztok obsahující hydrogenfosforečnan sodný.

Jak je tedy zřejmo, spočívá nedostatek srážecích postupů především v tom, že se kvantitativně nepřevádějí výchozí suroviny na požadovaný produkt.

Tuto nevýhodu odstraňuje podle vynálezu způsob výroby směsi dihydrátu a bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo jejich směsi s hydroxylapatitem nebo s fosforečnanem vápenatým a nebo s hydroxylapatitem a fosforečnanem vápenatým z kyseliny trihydrogenfosforečné a oxidu vápenatého, využívající vodorozpustnou vápenatou sůl, amoniak a oxid uhličitý jako recykl.

Podstata způsobu spočívá v tom, že z roztoku vodorozpustné vápenaté soli se amoniakem a oxidem uhličitým nebo uhličitánem amonným vysráží uhličitán vápenatý, který se kyselinou trihydrogenfosforečnou převede na sraženinu, která se ze vzniklé suspenze oddělí, promyje, vysuší a částečně dehydratuje tepelným zpracováním na požadovaný produkt. Ze zbylého roztoku obsahujícího amonnou sůl se přidáním oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi regeneruje amoniak a vápenatá sůl, které se spolu s oxidem uhličitým, vznikajícím při reakci uhličitánu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou použijí jako recykl.

Podle dalšího významu vynálezu je možno ředění kyseliny trihydrogenfosforečné nebo roztoků vedených na srážení provést vodami odpadajícími při promývání sraženiny produktu a/nebo roztokem vodorozpustné vápenaté soli a/nebo roztokem vznikající amonné soli.

Podle dalšího významu vynálezu je možno přidávat stabilizátory, například hořečnaté soli, zpomalující dehydrataci a hydrolyzu produktu.

Podle dalšího významu vynálezu je možno přidávat látky, ovlivňující tvrdost produktu, například dvojfosforečnan sodný.

Podle dalšího významu vynálezu je možno uhličitán vápenatý vysrážet z roztoku vo-

dorozpustné vápenaté soli roztokem hydrogenuhličitánu amonného.

Podle dalšího významu vynálezu je možno srážení a neutralizaci provádět společně.

Základní účinek způsobu výroby podle vynálezu spočívá v tom, že se dosahuje bezodpadového cyklu výroby tím, že veškerý vstupující fosfor, vápník a přídatné látky, kromě technologických ztrát, přecházejí na klíčový produkt. Tím se způsob výroby podle vynálezu stává oproti dosud známým výrobním postupům výrazně ekonomicky výhodnějším.

Výroba může být kontinuální, diskontinuální, nebo kombinace obou těchto postupů. Postupuje se například tak, že z roztoku vodorozpustné vápenaté soli o koncentraci 1 % hmot. až nasyceného roztoku při dané teplotě se roztokem uhličitánu amonného o koncentraci 1 % hmot. až nasyceného roztoku při dané teplotě vysráží uhličitán vápenatý, který se kyselinou trihydrogenfosforečnou o koncentraci 1 % hmot. až 98 % hmot. převede při teplotě 20 °C až bod varu roztoku na hydrogenfosforečnan vápenatý, a to jednorázově nebo postupně, popřípadě je možno provést současně i ředění kyseliny trihydrogenfosforečné. Vzniklá sraženina se oddělí, promyje, vysuší a popřípadě částečně dehydratuje tepelným zpracováním na požadovaný produkt. Zbylý roztok obsahující amonnou sůl se regeneruje na amoniak a vodorozpustnou vápenatou sůl přidáním oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi v tuším stavu, případně ve vodné suspenzi. Regenerace se s výhodou provádí při teplotě odpovídající varu regenerovaného roztoku. Roztok vodorozpustné vápenaté soli po eventuálním zbavení se spolu s amoniakem a oxidem uhličitým, vznikajícím při reakci uhličitánu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou, použijí opět ke srážení. Promývací vody je výhodné začlenit do výrobního cyklu. Přídatné látky je vhodné dávkovat do roztoků vedených na srážení nebo přímo do srážecího zařízení, do dosud vlhkého produktu, popřípadě při eventuální úpravě velikosti částic mletím.

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

Příklad 1

Z 10% roztoku chloridu vápenatého obsahujícího 1 % hmot. chloridu hořečnatého byl ve vsádkovém míchaném reaktoru vysrážen 5% roztokem uhličitánu amonného, připraveného pohlčováním oxidu uhličitého v roztoku amoniaku, při teplotě 25 °Celsius uhličitán vápenatý, který byl dále převeden kyselinou trihydrogenfosforečnou o koncentraci 10 % hmot., obsahující 0,5 % hmot. dvojfosforečnanu sodného, na hydrogenfosforečnan vápenatý. Teplota byla udržována na hodnotě 45 °C pomocí vnitřní-

ho a vnějšího chlazení reaktoru. Vzniklá sraženina byla oddělena filtrací, promyta a vysušena nejprve při teplotě 40 °C a potom dehydratována zahříváním při 70 °C. Filtrát a promývací vody byly zavedeny spolu s oxidem vápenatým, který byl v 0,5% přebytku, oproti stechiometrii, vzhledem k chloridu amonnému, do regeneračního zařízení. V regenerátoru byla udržována teplota odpovídající bodu varu roztoku. Suspenze opouštějící regenerátor byla zbave-

na filtrací mechanických nečistot a čirý filtrát po zahuštění a ochlazení byl použit spolu s regenerovaným amoniakem a oxidem uhličitým, vznikajícím při reakci uhličitanu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou, opět ke srážení. Takto připravený produkt obsahoval 60 % hmot. dihydrátu a 40 % hmot. bezvodého hydrogenfosforečnanu vápenatého. Získaný 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 oxidu vápenatého využívající vodorozpustnou vápenatou sůl, amoniak a oxid uhličitý jako recykl, vyznačující se tím, že z roztoku vodorozpustné vápenaté soli se amoniakem a oxidem uhličitým nebo uhličitánem amonným vysráží uhličitán vápenatý, který se kyselinou trihydrogenfosforečnou převede na sraženinu, která se ze vzniklé suspenze oddělí, promyje, vysuší a částečně dehydratuje tepelným zpracováním k dosažení složení odpovídajícího požadovanému produktu, ze zbylého roztoku obsahujícího amonnou sůl se přidáním oxidu nebo hydroxidu vápenatého nebo jejich směsi regeneruje amoniak a vápenatá sůl, které se spolu s oxidem uhličitým, vznikajícím při reakci uhličitánu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou, použijí jako recykl.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že ředění kyseliny trihydrogenfosforeč-

né nebo roztoků vedených k srážení se provádí vodami odpadajícími při promývání sraženiny produktu a/nebo roztokem vodorozpustné vápenaté soli a/nebo roztokem vznikající amonné soli.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, 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 k sraženině produktu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, 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.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že uhličitán vápenatý se z roztoku vodorozpustné vápenaté soli vysráží roztokem hydrogenuhličitánu amonného.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že srážení a neutralizace se provádějí společně.