



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 122

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 12 82
(21) PV 8879-82

(51) Int. Cl.
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 kapalné fosforečné a dusikaté
přísady pro minerální výživu zvířat

Vynález popisuje technologii výroby minerální kapalné krmné přísady s nízkým obsahem arsenu a fluoru rafinací hnojivářského amofosu, nečisté směsi soli s převážujícím podílem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Amofos se rozvaří ve vodě, případně prooxiduje a vzniklý arseničnan se případným přídavkem železitě soli koprecipituje s basickým fosforečnanem železitým. Fluor ve výluhu obsažený se přídavkem hlinité soli převede na hexafluorhlinitan, který se sodnou solí nebo hydroxidem vysráží jako kryolit. Čirý filtrát jako roztok soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ s podílem $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se dle potřeby upraví dle krmivářských receptur.

Vynález se týká způsobu výroby vodného roztoku fosforečnanů amonných, který svojí kvalitou vyhovuje potřebám minerální výživy zvířat či mikroorganismů ve kvasných výrobcích.

U krmných fosfátů je rozhodující stupeň znečištění fluorem, arsenem a olovem. V ČSSR se předpokládá maximální koncentrace 0,1 % F, 7 ppm As a 18 ppm Pb. U kapalných krmných přísad, jejichž obsah účinné složky je závislý na stupni zředění roztoku, je třeba uvažovat úměrné limitní přípustné koncentrace nečistot.

Krmné fosfáty se připravují převážně neutralisací termické kyseliny fosforečné, která je vždy prakticky prostá fluoru a olova, nikoli však arsenu. Vysoká cena této kyseliny je dána mimořádnou spotřebou energie v elektrických pecích při redukci přírodních fosfátů.

Neutralisace cenově dostupnější extrakční kyseliny fosforečné amoniakem vede k nečisté směsi, kterou tvoří převážně dihydrogenfosforečnan amonný. Používá se jí pod technickým názvem amofos převážně jako hnojiva. Pro krmivářské účely nejsou amofos a jeho vodné výluhy vhodné, neboť tato látka obsahuje přibližně 3 % F a 100 ppm As.

Uvedené nevýhody dosavadních postupů z větší části odstraňuje způsob výroby kapalně fosforečné a dusíkaté přísady pro minerální výživu zvířat čištěním technického dihydrogenfosforečnanu amonného, který je podstatou vynálezu, jehož princip spočívá v tom, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný krmivářské kvality působí vodou v množství od 100 do 500 hmotnostních %, vztaženo na původní násadu technického dihydrogenfosforečnanu amonného, při teplotě od 60 °C do bodu varu, vzniklá suspenze ne-

bo kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem, jako chlorem, alkalickým chlornanem a/nebo peroxidem vodíku v množství od 0,03 do 6 hmotnostních % aktivní látky, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny a k takto upravenému roztoku popřípadě přidá sůl železitá, v množství od 0,03 hmotnosti železa do 6 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 % hmotnosti hliníku vůči hmotnosti fluorace ve zpracovávaném roztoku s výhodou tuhý síran hlinitý nebo jeho vodný roztok, poté se přidá sloučenina sodíku, s výhodou fosforečnan a/nebo síran a/nebo hydroxid sodný, oddělí se vyloučený kal a filtrát se podle potřeby zahustí nebo zředí.

Princip vynálezu spočívá v tom, že se tato technická směs fosforečnanů amonných a jiných solí extrahuje horkou či vroucí vodou v množství, které je dáno rozpustností směsi solí v horké vodě; činí asi 100 až 500 hmotnostních % vody, vztaženo na hmotnost zpracovávané suroviny. Vzniklá suspenze obsahuje nerozpustný kal, převážně fosforečnany a fluoridy či fluorokřemičitany žíravých zemin; množství kalu závisí na druhu zpracovávaného amofosu. Je výhodné tento kal oddělit samostatnou filtrací nebo sedimentací, promýt horkou vodou a rafinovat resultující roztok. Rafinační pochody, které budou popsány dále, probíhají i v suspenzi, obsahující prvotní kal, proreagování složek v husté suspenzi však nemusí být úplné. Zařazení operace oxidace je možné před i po filtraci.

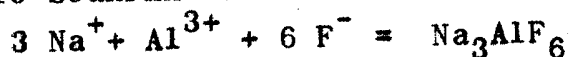
Vzniklý horký výluh, obsahující rozpuštěné podíly suroviny a zbývající kal, se oxiduje běžným způsobem, s výhodou plynným chlorem nebo roztokem chlornanu sodného nebo peroxidem vodíku tak, aby se sloučeniny železa a arsenu převedly na soli železité a arseničné. Do prooxidovaného roztoku se za míchání 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 1 hmotnostních % uvedeného roztoku, vztaženo na hmotnost navážky amofosu; přebytek srážedla způsobuje ztráty fosforečné složky.

Železitá sůl ve slabě kyselém prostředí amofosové břečky hydrolyzuje za tvorby hydroxidu železitého, který absorbuje slou-

čeniny arsenu a vytváří obtížně definovatelné basické arseničnany železa. Provede-li se dearsenisace předcházející oxidace, účinnost rafinace je nižší.

Při pH = 4,4 (udávaná hodnota veličiny pH se rozumí po zředění kapalně fáze suspenze destilovanou vodou na roztok, obsahující 1 až 2 hmotnostních % součtu solí), které odpovídá roztoku dihydrogenfosforečnanu amonného ve vodě, i v roztocích ještě méně kyselých je hydrolýza fluoru prakticky ukončena.

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



ke které se vztahují i další stechiometrické údaje.

K horkému roztoku po rozpouštění 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-} .

Vysrážení fluoridu probíhá optimálně při dávkování teoretického množství hlinité soli vzhledem k analyticky stanovenému obsahu fluoru v roztoku. Sodné ionty se vnášejí jako vhodná sůl, s výhodou hydrogenfosforečnan nebo síran a/nebo jako hydroxid sodný. Sráží se teoretickým množstvím až pětinasobným přebytkem sodné sloučeniny.

Upravená suspenze se zfiltruje, koncentrace filtrátu se dle potřeby upraví k expedici či se použije jako složka pro přípravu kombinovaných krmivářských roztoků.

Výrobní postup je pro názornost popsán jako diskontinuální. Výrobní linku je možno upravit jako částečně nebo zcela kontinuální. Operace dearsenisace a defluorace jsou z chemického hlediska nezávislé; první či druhý rafinační výkon lze vypustit, není-li na úplném vyčištění roztoku komerční zájem. Výrobu je možno s výhodou kombinovat s přípravou krystalických solí dihydrogenfosforečnanu amonného nebo hydrogenfosforečnanu diamonného vyřa-

zením operace krystalisace.

231 122

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

1) Ve výrobně hydrogenfosforečnanu diamonného byl odebrán zfiltrovaný, jinak neupravený amofosový výluh, ve kterém bylo nalezeno $24,5 \text{ g F} \cdot \text{l}^{-1}$ a 26 ppm As.

650 ml provozního výluhu bylo povařeno s 5 ml roztoku H_2O_2 o koncentraci 30 % hmotnostních, za míchání zvolna vnášeno 10 ml roztoku síranu železitého o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Po osmi hodinách ohřáto na 80°C a za stálého míchání připouštěno 105 ml roztoku síranu hlinitého o koncentraci $0,65 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Po 30 minutách zvolna přilito 82 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Suspenze ponechána sedimentovat, pak odebrán vzorek roztoku o konečném objemu 840 ml, zfiltrován suchým filtrem a analyzován.

Stanoveno zbytkové znečištění $0,78 \text{ g F/l}$ a 5 ppm As. S přihlédnutím ke zředovacímu faktoru se vyloučilo cca 96 % fluoru a cca 75 % arsenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 122

Způsob výroby kapalné fosforečné a dusíkaté přísady pro minerální výživu zvířat čištěním technického dihydrogenfosforečnanu amonného, vyznačený tím, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný krmivářské kvality působí vodou v množství od 100 do 500 hmotnostních procent, vztaženo na původní násadu technického dihydrogenfosforečnanu amonného, při teplotě od 60 °C do bodu varu, vzniklá suspenze nebo kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem a/nebo peroxidem vodíku v množství od 0,03 do 6 hmotnostních % aktivní látky, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny a k takto upravenému roztoku se popřípadě přidá sůl železitá, v množství od 0,03 hmotnosti železa do 6 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 % hmotnosti hliníku vůči hmotnosti fluoru ve zpracovávaném roztoku s výhodou tuhý síran hlinitý nebo jeho vodný roztok, poté se přidá sloučenina sodíku, s výhodou fosforečnan a/nebo síran a/nebo hydroxid sodný, oddělí se vyloučený kal a filtrát se podle potřeby zahustí nebo zředí.