



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 198

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/237

(21) PV 8847-88.K

(22) Prihlásené 27 12 88

(40) Zverejnené 13 10 89

(45) Vydané 27 02 91

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc.,
HUTÁR EDUARD ing.,
GABČO MILAN ing. CSc.,
HARMANIÁK IVAN ing.,
FELNER PAVEL prof. ing. DrSc.,
KOSTENSKÁ IRENA doc. ing. CSc., BRATIS-
LAVA

(54)

Spôsob odstraňovania ťažkých kovov predovšetkým kadmia, olova a ortuti, z extrakčnej fosforečnej kyseliny a kvapalných viacsoľkových hnojív pripravených na jej báze

(57) Odstraňovanie ťažkých kovov podľa

riešenia spočíva v tom, že extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina, alebo kvapalné viacsoľkové hnojivo na jej báze sa pri teplote 15 až 95 °C podrobí zrážacej reakcii s látkou, ktorá je zdrojom sulfidickej síry. Reakčná zmes sa mieša cirkuľadne a to bez, alebo s využitím statického miešača a/alebo sa mieša pneumatically a/alebo sa mieša účinkom mechanického miešadla. Zrážacia reakcia prebieha bez, alebo v prítomnosti látok urýchľujúcich čírenie sústavy. Vylúčený kal sa oddeľuje sedimentáciou a/alebo odstredovaním a/alebo flotáciou.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania ťažkých kovov, predovšetkým kadmia, olova a ortuti z extrakčnej fosforečnej kyseliny a kvapalných viaczložkových hnojív pripravovaných na báze extrakčnej fosforečnej kyseliny.

V posledných rokoch sa z cudzorodých látok zhoršujúcich životné prostredie dostali do popredia záujmu odborníkov ťažké kovy a z nich predovšetkým kadmium, olovo, ortuť a chróm. Kumulácia týchto ťažkých kovov v pôde a ich následný vstup prostredníctvom poľnohospodárskych plodín do potravinového reťazca znamená pri zvýšenom výskyte vážne nebezpečenie pre zdravie ľudí.

Znečisťovanie životného prostredia hlavne kadmium, hlavne potom čo zdravotnícka veda potvrdila jeho karcinogénne účinky, je považované v rade zemí sveta za jeden z najvážnejších problémov v ochrane životného prostredia.

Medzi ťažké kovy sa obvykle radia prvky, ktorých merná hmotnosť je vyššia než $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Mnohé z ťažkých kovov sú v nízkych koncentráciách potrebné pre život /meď, zinok, mangán, kobalt a pravdepodobne tiež chrom v trojmocnej forme/, avšak v prípade ďalších ťažkých kovov /olovo, ortuť, nikel a kadmium/ nebola ich potreba pre život doposiaľ preukázaná a naopak sú im prisudzované toxické účinky.

Aj keď hlavným zdrojom kontaminácie životného prostredia zlúčeninami olova je automobilová doprava, emisie súvisiace s výrobou a spracovaním farebných kovov, železa a oceli, spaľovanie uhlia a výroba akumulátorov a batérií, významným zdrojom znečisťovania pôdy olovom sú tiež priemyselné komposty, čistiarenské kaly a fosforečné hnojivá. GUNNARSSON, O. /Fertilizer and Agriculture, 1983, 85, 27-42/ uvádza, že obsah olova vo fosfátoch sa pohybuje v rozmedzí 2-12 ppm. V priemyselných hnojivách sa obvykle uvádza obsah od 2 do 140 ppm Pb.

Unesenia vlády ČSR č. 223/84 "Obsah cizorodých látok v pôdách" bola stanovená maximálne prípustná koncentrácia olova v pôde ako 100 mg Pb/kg sušiny.

Prirodzený obsah ortuti v pôde je udávaný v rozmedzí od $1 \cdot 10^{-2}$ až $3 \cdot 10^{-1}$ ppm. V relatívne malom množstve sa vnáša ortuť do pôdy tiež fosforečnými hnojivami. Podľa údajov publikovaných SENESIM, N. /Fertilizers Research 2, 1981, 4, 289 - 302 /trojitý superfosfát môže obsahovať až 3,2 ppm Hg. Maximálne prípustná koncentrácia ortuti v pôde je pre ČSSR, podobne ako i pre väčšinu iných európskych štátov, predpísaná hodnota 2 mg Hg/kg sušiny pôdy.

Kadmium vstupuje do životného prostredia buď prirodzeným spôsobom, alebo zásahom človeka do prírody. Z prírodných zdrojov kadmia je popri svetrávaní minerálov, morskou príboj, vzdušnom prachu jeho hlavným zdrojom vulkanická činnosť /odborná literatúra napríklad uvádza, že len činnosťou Etny sa do ovzdušia rozptýli ročne 10 až 40 t kadmia. K zdrojom kadmia vyplývajúcich z ľudskej činnosti patrí ťažba a spracovanie rúd, chemická výroba, spaľovanie fosílnych palív a výroba a používanie priemyselných hnojív. Najväčším zdrojom kadmia kontaminujúceho pôdu sú skládky rozmanitých tuhých odpadov. Výroba a používanie fosforečných priemyselných hnojív zaujíma medzi zdrojmi kadmia znečisťujúceho životné prostredie štvrté miesto. Vzhľadom k relatívne jednoduchému prieniku kadmia z pôdy do potravinového reťazca tento zdroj z hľadiska negatívneho vplyvu na zdravie ľudí je významný i preto, že postihuje predovšetkým obrábanú poľnohospodársku pôdu.

Z týchto dôvodov je vo svete venovaná veľká pozornosť fosforečným surovinám a fosforečným hnojivám s cieľom vylúčiť, alebo aspoň znížiť vstupy kadmia do životného prostredia z týchto zdrojov.

Z odbornej literatúry je známe /"Cadmium in the Phosphate Industry" EPA - Versar, In. August 1979; Cadmium Seminar, The Fertilizer Institute, University of California Davis, October 1978; AUER, C. : "Chemical Technology and Economics in Environmental Perspective" Časť VI - Cadmium in Phosphate Fertilizer Production, EPA 560/2-77-006, November 1977; WAKEFIELD, Z. T.: "Distribution of Cadmium and Selected Heavy Metals in Phosphate Fertilizer Processing" Bulletin Y - 159, NEDC-TVA, Muscle Shoals, Alabama, October 1980/, že každý z fosfátov obsahuje určité množstvo kadmia. V prípade apatitov, ktoré sú vulkanického pôvodu, obsahujú malé množstvá kadmia - poriadkovo v jednotkách ppm. Fosfority, t.j. fosfáty sedimentárneho pôvodu vždy väčšie množstvá kadmia, ktoré dosahuje u niektorých druhov poriadkovo až stovky ppm. Obsahy kadmia vo fosforitoch sa líšia nie len podľa ich proveniencie, ale často i významnejšie kolíše aj v rámci jedného ložiska.

GUNNARSSON, O. v už citovanej práci uvádza nasledujúce obsahy kadmia vo fosfátoch rôzneho druhu a pôvodu:

Druh a pôvod fosfátu:	Množstvo kadmia vo fosfáte: /mg Cd. kg ⁻¹ /
Kola apatit /ZSSR/	0,2
Apatit GRANGES /Švédsko/	1,1
Fosforit GAFSA /Tunis/	34
Fosforit TAIBA /Senegal/	71
Fosforit KHOURIBA /Maroko/	18

BAECHLE, T. a WOLSTEIN, F. vo svojej práci /Cadmium Compounds in Mineral Fertilizers". The FERT. Society, Proc. No. 226/ uvádzajú, že obsah kadmia v kyseline fosforečnej jednoznačne závisí na type fosfátu, z ktorého bola kyselina vyrobená. K obdobným záverom dospel v už skôr citovanej práci tiež WAKEFIELD, Z. T. BAECHLE a WOLSTEIN uvádzajú tieto obsahy kadmia v extrakčných H₃PO₄ /54 % P₂O₅/ rôzneho pôvodu:

Proveniencia extrakčnej fosforečnej kyseliny:	Obsah kadmia /mg Cd. kg ⁻¹ /
Windmill	43
Gafsa	45
Španielske Maroko	22
Tunis	16
ZSSR	0,5
Florida	5

Zo správy VÚAnCh /TOMKOVÁ, D. - MAREČEK, J.: "Problematika obsahu kadmia v priemyslových hnojivách". VZ-E-1230, Ústí n L. 1988/ vyplýva, že v závislosti od použitej extrakčnej fosforečnej kyseliny v období rokov 1986 - 1987 kolísal obsah kadmia v kvapalnom NP-hnojive typu 8-24-0 od 0,8 do 16,1 ppm Cd.

V súžime dodržania predpísanej hodnoty maximálnej dávky 3 g Cd. ha⁻¹ . rok⁻¹ vyplýva pre výrobu kvapalných NP-hnojív, že v kyseline fosforečnej určenej na ich prípravu by nemalo byť viac ako 40 g kadmia na tonu P₂O₅, z čoho vyplýva, že kyselina komerčnej koncentrácie /52-54 % P₂O₅/ by nemala obsahovať viac než cca 20 ppm kadmia.

Ako vidieť z prehľadu publikovaného BAECHLEm a WOLSTEINom väčšina komerčne dodávaných kyselín neumožňuje dodržanie limitného obsahu kadmia vo finálnych fosforečných hnojivách.

Z uvedených dôvodov sa hlavne v poslednom období venuje značná pozornosť štúdiu možnosti separácie ťažkých kovov, predovšetkým kadmia, olova a ortuti z extrakčných fosforečných kyselín. Aj keď sa výrobcovia hnojív snažia vyvinúť metódu na odstraňovanie týchto ťažkých kovov z fosforečných surovín extrakciou zrážania či kalcináciou, podľa pomerne čerstvých údajov /European Chemical News, April 27, 1987/ v súčasnosti nie je známe, že by niektorý z takýchto postupov bol prakticky využívaný vo výrobnej praxi.

V súžime riešenia problému zrážania a postupnej sedimentácie kalotvorných prímiesí z extrakčnej kyseliny fosforečnej a kvapalných hnojív pripravovaných na jej báze sa v uplynulom období venovala značná pozornosť odstraňovaniu týchto kalotvorných prímiesí. V tejto súvislosti sa úsilie výskumu zameralo predovšetkým na spôsoby odstraňovania týchto kationtov: horčíka, hliníka, železa a vápnika.

Na odstraňovanie uvedených kalotvorných prímiesí bolo študovaných a čiastočne v prevádzkovej praxi sa i uplatnilo viacero separačných metód, ktorých základom je voľná, alebo rôzne urýchlená sedimentácia /flokulácia, odstreďovanie a pod./, izolácia čistej kyseliny vo forme tuhej fázy - jej vyrašťovanie, odstraňovanie kalotvorných prímiesí ich zrážaním, čistenie kyseliny rôznymi organickými rozpúšťadlami /alkoholy, ketóny, étery, alkyl - alebo aryl-fosforečnany, amíny, organické sulfokyseliny/, procesy čistenia metódou kvapalinovej extrakcie, izolácia trihydrogénfosforečnej kyseliny vo forme jej aduktu s močovinou, procesy zakladajúce sa na použití vymieňačov iónov a mnoho ďalšie /TEREN, J.: "Súhrn doterajších poznatkov z problematiky odstraňovania kalotvorných prímiesí z technickej trihydrogénfosforečnej kyseliny". Písomný referát k odbornej aspirantskej skúške, VÚAgT - Bratislava a Katedra technológie anorganických látok ChTF - SVŠT - Bratislava, január - jún 1977/.

V súvislosti so znižovaním obsahu arzenu z termickej trihydrogénfosforečnej kyseliny určenej pre potravinárske účely, pre výrobu kŕmnych aditívov a výrobu čistých fosforečných solí - t. j. v súvislosti s prípravou tzv. dearsenizovanej kyseliny fosforečnej viaceré patenty odporúčajú využívať rôzne modifikované spôsoby zrážania arzenu pomocou sírovodíka a sírníkov. V ČSSR sa tento typ prípravy termickej dearsenizovanej kyseliny využíva v š. p. FOSFA - Břeclav, Poštorná /LUCKÝ, J.: "Výroba dearsenizovanej kyseliny fosforečnej v n.p. FOSFA". Prednáška v rámci 3. celoštátnej konferencie "Fosfor a jeho sloučeniny". Břeclav, 14. - 16.10. 1986.

Použitie sírovodíka a rôznych sírníkov na odstraňovanie arzenu i z extrakčných fosforečných kyselín v uplynulom období sledovali a v patentovej a odbornej literatúre uvádzajú : SOHYA KENSUKE, CHIRAJAMA KUNICHIKO, MAKARIN, K. J. a BAGGAMAN, W. H.

SOHYA KENSUKE a spolupracovníci /Tokuyama Soda Co. - Japonský patent č. 73-06036/ navrhujú odstraňovať arzén z extrakčnej H_3PO_4 pomocou sírovodíka, sírnika křičnatého alebo sírnika hlinitého v prítomnosti iónov. V ďalšom stupni sa kyselinová fáza zahrieva s kationtom aktívnou iónovymennou živcou /Amberlit IR-120/ v prítomnosti organického rozpúšťadla. Podľa autorov tohoto vynálezu uvedeným spôsobom čistená extrakčná fosforečná kyselina obsahovala menej než 1 ppm arzenu a železa.

CHIRAJAMA KUNICHIKO a spolupracovníci /Japonský patent č. 49-37038/ odporúčajú zrážanie arzénu z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny pôsobením sírovodíka realizovať v prítomnosti aktívneho uhlia /0,1 až 2,0 % vzhľadom na množstvo P_2O_5 v čistenej kyseline/.

Uvedeným spôsobom možno obsah arzénu v kyseline znížiť z pôvodných $1,5 \cdot 10^{-3}$ % až na $5 \cdot 10^{-6}$ %.

MAKARIN, K.J. /Nauč. Trudy Mosk. Inž. Ekonom. Inst. - Chimiya i Chim. Preizvod. 1958, No. 10, 157 - 163/ publikoval výsledky poloprevádzkových skúšok, sírnikového zrážania, zameraných na odstraňovanie arzénu z horúcej H_3PO_4 v práčke s regulovateľným objemom.

V súvislosti s dočistovaním kvapalných fosforečných hnojív sa výskum zamerával predovšetkým na štúdium číriacich procesov /napr. PECK, A. W.: "Clarification of Ammonium Phosphate Solutions" - U.S. patent č. 3 697 233; LIPTÁKOVÁ V. a kol.: "Spôsob fyzikálneho čistenia kvapalných viacsoľkových hnojív" - Čs. AO č. 212 023/, sledovanie možnosti separácie vylúčeného kalu a odstraňovanie organických tzv. bitumenóznych látok /STINSON, J. M. a spol.: "Removal of Carbonaceous Matter From Ammonium Polyphosphate Liquids". U.S. pat. č. 3 969 483; BURKERT, G. M. - NICKERSON, J.D. "Clarifying Ammonium Polyphosphate Fertilizer Solutions". - U.S. pat. 3 630 711; KNARR, W. A. - EDWARDS, T.G.: "Decolorizing Ammoniated Superphosphoric Acid Solutions". - U.S. pat. č. 3619 161/.

V súvislosti s gravimetrickým stanovením a delením kationov sa v analytickej chémii využíva skutočnosť, že ióny s 18 elektrónmi na vonkajšej sfére / Cu^+ , Zn^{2+} , As^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Sn^{IV} , Sb^V , Au^+ , Hg^{2+} / a 18 + 2 elektrónmi na valenčnej sfére / As^{III} , Sn^{2+} , Sb^{III} , Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} / poskytujú sulfidy nerozpustné, resp. veľmi málo rozpustné v kyslom prostredí.

Z publikovaných údajov //1/ OKÁČ, A.: Analytická chemie kvalitativní". Academia - Praha 1966, s. 53. /2/ GOATES J.R.: J. Am. Chem. Soc. 74, 835 /1952/; /REMY, H.: Anorganická chemie, 1. diel, SNTL - Praha 1971, s. 774/ vyplýva pre rozpustnosť sulfidov kadmia, olova a ortuti ich súčiny rozpustnosti toto:

Sulfid :	Rozpustnosť /mol . l ⁻¹ /	Súčiny rozpustnosti K _s
CdS	10 ⁻¹⁵	1 - 2,3 / 10 ⁻²⁹ /7.10 ⁻²⁷ /
PbS	10 ⁻¹⁵	10 ⁻²⁹ /8.10 ⁻²⁸ /
HgS	10 ⁻²⁷	10 ⁻⁵⁴ /3.10 ⁻⁵² /

Z definície súčiny rozpustnosti ako súčiny odpovedajúcich mocnín aktivít reagujúcich iónov, tiež vyplýva, že efektívnym prebytkom jedného z reagujúcich iónov v reakčnom prostredí možno dosiahnuť zníženie koncentrácie druhého iónu v roztoku.

GOATES /J. Am.Chem. Soc. 74, 835, 1952/ publikoval hodnoty zlučovacích afínít sulfidov:

Zlúčenina	Zlučovacia afinita sulfidu: /kcal. mol ⁻¹ /
CdS	33,6
PbS	22,15
HgS	10,22

Teraz sa zistilo, že na odstraňovanie ťažkých kovov, predovšetkým kadmia, olova a ortuti z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a kvapalných viacsložkových hnojív pripravovaných na jej báze možno využiť spôsob podľa riešenia, zakladajúci sa na využití zrážacích chemických reakcií spojených s tvorbou sulfidov.

Spôsob odstraňovania ťažkých kovov podľa riešenia spočíva v tom, že extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina, alebo kvapalné viacsložkové hnojivo pripravené na jej báze sa pri teplote 15 až 95 °C, s výhodou pri teplote 30 až 60 °C, podrobí zrážacej chemickej reakcii s látkou, ktorá je zdrojom sulfidickej síry tak, aby na každý hmotnostný diel fosforu v reakčnej zmesi, vyjadreného vo forme P_2O_5 , v sústave pripadalo $1,02 \cdot 10^{-5}$ až $1,87 \cdot 10^{-3}$ hmotnostných dielov, s výhodou $1,45 \cdot 10^{-4}$ až $1,15 \cdot 10^{-3}$ hmotnostných dielov sulfidickej síry, pričom reakčná zmes sa mieša cirkulačne a to bez, alebo s využitím statického miešadla a/alebo sa mieša pneumaticky a/alebo účinkom mechanického miešadla. Pre intenzitu mechanického miešania, ktorá je charakterizovaná hodnotou Reynoldsovoho kritéria Re_M , platí vzťah:

$$\frac{Re_M}{K} = \frac{n \cdot d \cdot (D - d) \cdot \rho}{\gamma} \geq 1,2 \cdot 10^3$$

- kde Re_M je Reynoldsovo kritérium pre miešanie,
 K je súčiniteľ závislý od rozdelenia rýchlostí v prstencovom priereze medzi stenou nádoby a miešadlom,
 n je frekvencia otáčania miešadla $/s^{-1}/$,
 D je priemer nádoby $/m/$
 d je priemer miešadla $/m/$
 ρ je hustota reakčnej zmesi v reakčnom prostredí $/kg \cdot m^{-3}/$
 γ je dynamický súčiniteľ viskozity reakčnej zmesi v reakčnom prostredí $/kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}/$.

Pre príkon mechanického miešadla N na jednotku objemu miešanej reakčnej zmesi V platí, že:

$$2,5 \cdot 10^1 < \frac{N}{V} < 2,8 \cdot 10^3 /kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-3}/.$$

Zrážacia reakcia prebieha bez, alebo v prítomnosti látok urýchľujúcich čírenie sústavy. Vylúčený kal sa oddeľuje sedimentáciou a/alebo filtráciou a/alebo odstredovaním a/alebo flotáciou.

Ako látka, ktorá je zdrojom sulfidickej síry sa použije niektorá zo slúčenín síry s viac elektropozitívnymi prvkami. Zo slúčenín tohoto typu možno ako príklad uviesť napríklad tieto: sírovodík, sulfidy a hydrosulfidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín, prvkov kovového charakteru s vyšším mocenstvom, polysulfidy, polysulfanové kyseliny, polysulfany a ďalšie.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú a bližšie objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V súvislosti s overovaním odstraňovania ťažkých kovov z kvapalného dusíkato-fosforečného hnojiva monofosforečnanového typu /8-24-0/ spôsobom podľa vynálezu sa používala štvrtprevádzková aparátúra pozostávajúca z cirkulačného zrážacieho reaktora a kontinuálne pracujúceho lamelového usadzovača. Cirkulačný reaktor sa skladal zo zberného zásobníka spojeného skleneným potrubím s polypropylénovým odstredivým čerpadlom. Do sacej vetvy cirkulačného reaktora - pred odstredivé čerpadlo ústila prívod čiastneného kvapalného hnojiva a tiež prívod vodného roztoku sírnika sodného. Výtlačná vetva cirkulačného reaktora ústila pod hladinu zádrže reakčnej zmesi v zbernom zásobníku. Reakčná zmes pretekala cez prepad zberného zásobníka do nižšie umiestneného lamelového usadzovača, v ktorom dochádzalo ku kontinuálnemu odlučovaniu kalového podielu.

Do sacej vetvy zrážacieho reaktora sa pomocou peristaltického-hadícového dávkovacieho čerpadla kontinuálne dávkovalo priemerne:

8,33 g . s⁻¹ NP - roztoku typu 8-24-0
 a 4,17 . 10⁻² g . s⁻¹ cca 13 %-ného vodného roztoku
 sulfidu sodného /Na₂S/.

Čistený NP-roztok typu 8-24-0 bol pripravený kontinuálne vedenou neutralizáciou extrakčnej H₃PO₄ koncentrovaným amoniakom v rúrkovom reaktore. Extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina tzv. čierneho typu, používaná na prípravu kvapalného NP-hnojiva obsahovala:

53,91	hmot. % celkového P ₂ O ₅
0,14	" % Al
0,30	" % Fe
0,82	" % MgO
0,01	" % Ca
42	ppm /mg . kg ⁻¹ / Cd
0,3	ppm /mg . kg ⁻¹ / Pb
a 620	ppm /mg . kg ⁻¹ / Cr.

Používaný cca 13 %-ný vodný roztok sulfidu sodného bol pripravený rozpustením 40 hmot. dielov Na₂S. 9 H₂O v 60 hmot. dieloch vody, pri teplote miestnosti.

Minútovo z hornej časti lamelového usadzovača kontinuálne priemerne odtekalo cca 0,5 kg číreho NP-roztoku typu 8-24-0, v ktorom bol obsah sledovaných ťažkých kovov znížený v priemere 7 až 12-násobne /kadmium, olovo/.

Špinavo šedý kal bol občasne odpúšťaný zo spodnej časti lamelového usadzovača.

Príklad 2

Za účelom laboratórneho štúdia kontinuálneho spôsobu odstraňovania katiónov ťažkých kovov - kadmia, olova a ortuti z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny bola zostavená celosklenená aparátúra pozostávajúca z dvoch kaskádovite uložených sklenených miešacích reaktorov, pričom celkový objem každého z nich bol 1500 cm³/pracovný objem určený výškou bočného prepadu reakčnej zmesi bol 1200 cm³/.

Oba reaktory mali priemer 120 mm, pričom priemer dvojlistového skleneného miešadla, súsovo zainštalovaného do každého z reaktorov, bol 55 mm. Miešadlá boli poháňané elektromotormi, pričom nastavená frekvencia otáčania bola 400 otáčok min^{-1} . Oba reaktory boli umiestnené vo vodnom temperačnom kúpeli, ktorého teplota kolísala v rozmedzí 57 až 65 °C.

Prvý vyššie uložený - s členov reaktorovej kaskády bol opatrený spätným vodným chladičom, cez ktorý bolo zabezpečené zavzdušnenie reaktora. Tento miešaný reaktor bol pomocou bočného prepadu reakčnej zmesi spojený s druhým členom reaktorovej kaskády, ktorý bol tiež opatrený spätným chladičom slúžiacim na kondenzáciu pár a zavzdušnenie reaktora.

Do prvého člena reaktorovej kaskády sa pomocou dávkovacích peristaltických /hadíčkových/ čerpadiel zo sklenených zásobníkov umiestnených na váhach, dávkovalo priemerne $8,33 \cdot 10^{-2} \text{ g.s}^{-1}$ extrakčnej H_3PO_4 čierneho typu, špecifikovanú chemickým zložením uvedeným v príklade 1, a $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ g.s}^{-1}$ 13 %-ného vodného roztoku sulfidu sodného.

Do druhého miešaného reaktora sa obdobným spôsobom dávkovalo priemerne $8,42 \cdot 10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$ 1 %-ného vodného roztoku flokulantu Magnofloc.

Za uvedených podmienok, pri ustálenom stave s prvého do druhého člena reaktorovej kaskády hodinovo priemerne pretekalo 302,88 g kyselinovej reakčnej zmesi.

Priemerná doba sotrvania reakčnej zmesi v prvom i druhom miešanom reaktore bola asi 4 hodiny. Hodnota Reynoldsovo kritéria pre miešanie bola pre uvedené podmienky kontinuálne vedeného pokusu v oboch miešaných reaktoroch kaskády rovná:

$$\frac{Re_M}{K} = \frac{n.d. / D-d / \cdot \rho}{\eta} = \frac{6,67 \cdot 0,055 \cdot / 0,12 - 0,055 / \cdot 1648,7}{0,017} = 2312,6$$

Kyselina odtekajúca prepacom z druhého miešaného reaktora sa sústreďovala v sklenenej kádinke objemu 5000 cm^3 .

Po ukončení kontinuálne vedeného pokusu zrážania sa kyselinová reakčná zmes nechala voľne sedimentovať do druhého dňa. Potom sa oddelila číra vrstva kyseliny nad vrstvou na dne usadeného kalu sivo-hnedej farby.

Chemickou analýzou takto získanej kyseliny metódou atómovej absorpčnej spektroskopie sa zistilo, že táto obsahovala asi 10-násobne nižší podiel kadmia a olova a prakticky neobsahovala žiadnu ortuť v porovnaní s extrakčnou kyselinou dávkovanou do prvého člena reaktorovej kaskády.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob odstraňovania ťažkých kovov, predovšetkým kadmia, olova a ortuti, z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a kvapalných viacsoľkových hnojív pripravovaných na jej báze využitím zrážacích chemických reakcií spojených s tvorbou sulfidov vyznačujúci sa tým, že extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina, alebo kvapalné viacsoľkové hnojivo pripravené na jej báze sa pri teplote 15 až 95 °C, s výhodou pri teplote 30 až 60 °C, podrobí zrážacej chemickej reakcii s látkou, ktorá je zdrojom sulfidickej síry tak, aby na každý hmotnostný diel fosforu v reakčnej zmesi, vyjadreného vo forme P_2O_5 , v sústave pripadalo $1,02 \cdot 10^{-5}$ až $1,87 \cdot 10^{-3}$ hmotnostných dielov, s výhodou $1,45 \cdot 10^{-4}$ až $1,15 \cdot 10^{-3}$ hmotnostných dielov sulfidickej síry, pričom reakčná zmes sa mieša cirkulačne a to bez, alebo s využitím statického miešača a/alebo pneumaticky a/alebo účinkom mechanického miešadla, pričom intenzita mechanického miešania je charakterizovaná hodnotou Reynoldsovoho kritéria Re_M , pre ktoré platí vzťah:

$$\frac{Re_M}{K} = \frac{n \cdot d \cdot D - d}{\nu} \cdot \rho = 1,2 \cdot 10^3$$

- kde Re_M je Reynoldsovo kritérium pre miešanie,
 K je súčiniteľ závislý od rozdelenia rýchlostí v prstencovom priereze medzi stenou nádoby a miešadlom,
 n je frekvencia otáčania miešadla / s^{-1} /,
 D je priemer nádoby / m /,
 d je priemer miešadla / m /,
 ρ je hustota reakčnej zmesi v reakčnom prostredí / $kg \cdot m^{-3}$ /,
 ν je dynamický súčiniteľ viskozity reakčnej zmesi v reakčnom prostredí / $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ /

a pre príkon mechanického miešadla N na jednotku objemu miešanej reakčnej zmesi V platí, že:

$$2,5 \cdot 10^1 < \frac{N}{V} < 2,8 \cdot 10^3 /kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-3}/,$$

príčom zrážacia reakcia prebieha bez, alebo v prítomnosti látok urýchľujúcich čírenie sústavy a vylúčený kal sa oddeľuje sedimentáciou a/alebo filtráciou a/alebo odstreďovaním a/alebo flotáciou.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že ako látka, ktorá je zdrojom sulfidickej síry sa použije niektorá zo zlúčenín síry s viac elektropozitívnymi prvkami.