



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 123

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 12 82
(21) PV 8880-82

(51) Int. Cl.³

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 dihydrogenfosforečnanu amonného
krmivářské kvality

Vynález popisuje technologii výroby krmivářského dihydrogenfosforečnanu amonného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ s nízkým obsahem fluoru a arsenu rafinací hnojivářského amofosu, t.e. nečisté směsi solí s převážujícím podílem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Amofos se rozvaří ve vodě a zpětném roztoku, prooxiduje a vzniklý arseničnan se přidavkem železité soli koprecipuje s basickým fosforečnanem železitým. Fluor ve výluhu se přidavkem hlinité soli převede na hexafluorohlinitan, který se sodnou solí nebo hydroxidem vysráží jako kryolit. Čirý filtrát se upraví na pH cca 4,4, zahustí a přivede ke krystalizaci soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Matečný roztok může recirkulovat.

Vynález se týká způsobu výroby dihydrogenfosforečnanu amonného krystalického, který svou kvalitou vyhovuje potřebám minerální výživy zvířat či mikroorganismů ve kvasných výrobcích.

U krmných fosfátů mají rozhodující význam obsah fluoru, arsenu a olova, jejichž limitní hodnoty se normují; v ČSSR se předpokládá maximální koncentrace 0,1 % fluoru, 7 ppm arsenu a 18 ppm olova.

Krmné fosfáty se připravují převážně neutralizací termické kyseliny fosforečné, která je vždy prakticky prosta fluoru a olova, nikoli však arsenu. Vysoká cena této kyseliny je dána mimořádnou spotřebou energie v elektrických pecích při redukci přírodních fosfátů; další nepříznivý cenový trend nutno očekávat.

Neutralisace cenově dostupnější extrakční kyseliny fosforečné amoniakem vede k nečisté směsi, kterou tvoří převážně dihydrogenfosforečnan amonný. Používá se jí pod technickým názvem amofos jako hnojiva nebo jako složky mísených a kombinovaných hnojiv. V mezinárodním obchodu je amofos tarifně výhodnou formou pro dálkovou přepravu oxidu fosforečného jako složky průmyslových hnojiv. Pro krmivářské účely je amofos nevhodný, neboť obvykle obsahuje přibližně 3 % fluoru a 100 ppm arsenu.

Rafinačními metodami, které spočívají v překrystalování a kleraci výluhů, lze účinně snížit koncentraci fluoru v dihydrogenfosforečnanu amonném krystalickém, nikoli však podstatněji potlačit znečištění soli arsenem, které je zřejmě důsledkem isomorfie arseničnanů a fosforečnanů.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby dihydrogenfosfo-

rečnanu amonného krmivářské kvality čištěním výchozí technické suroviny, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný hnojivářské kvality působí vodou a/nebo matečným roztokem z předcházející operace téže výroby, v množství 100 až 500 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, při teplotě od 60 °C do teploty varu, vzniklá suspenze či kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem, jako chlorem, alkalickým chlornanem nebo peroxidem vodíku v množství od 0,03 do 5,- hmotnostních % aktivní látky, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, a k takto upravenému roztoku se popřípadě přidá železitá sůl v množství od 0,03 % hmotnosti železa do 5 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 hmotnostních % 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, načež se pH suspenze upraví kyselinou nebo zásadou na hodnotu $\text{pH} = 4,4 \pm 2$, kal se oddělí, filtrát se popřípadě zahustí a přivede ke krystalizaci.

Princip vynálezu spočívá v tom, že se technická směs fosforečnanů amonných a jiných solí, připravená výše zmíněným postupem neutralisace extrakční kyseliny fosforečné, vyluhuje horkou či vroucí vodou či zředěným zpětným roztokem po krystalizaci dříve připraveného výrobku. Minimální množství vody, kterého je třeba pro loužení suroviny, je dáno rozpustností směsi solí v horké vodě; činí asi 100 až 500 hmotnostních % rozpouštěcí kapaliny, vztaženo na hmotnost zpracovávané suroviny. Vzniklá suspenze obsahuje nerozpustný kal, převážně fosforečnany a fluoridy či fluorokřemičitany žíravých zemin. Množství tohoto kalu závisí výlučně na druhu zpracovávaného amofosu. Je výhodné tento kal oddělit samostatnou filtrací nebo sedimentací, promýt horkou vodou a rafinovat resultující roztok. Rafinační pochody, jak budou dále popsány, probíhají i v suspenzi, obsahující prvotní kal; prореagování složek v husté suspenzi však nemusí být úplné. Oxidovat je možno i před filtrací.

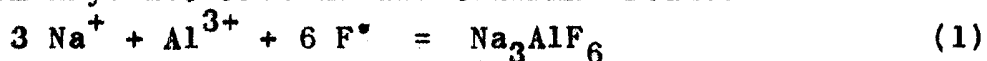
Vzniklý horký výluh, obsahující rozpuštěné podíly suroviny a zbývající kal, se oxiduje běžným způsobem, s výhodou plynným chlorem nebo roztokem chlornanu sodného nebo peroxidem vodíku, tak, aby se sloučeniny železa a arsenu převedly na soli železité a arseničné. Do prooxidovaného roztoku se za míchání 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 sloučeniny arsenu za tvorby obtížně definovatelných basických arseničnanů železa.

Dearsenisaci lze provést i bez předcházející oxidace; účinnost této rafinace pak silně kolísá dle druhu suroviny.

Při hodnotě $\text{pH} = 4,4$ (veškeré udávané hodnoty veličiny pH se rozumějí po zředění kapalně fáze suspenze destilovanou vodou nebo po rozpuštění krystalů tak, aby měřený roztok obsahoval 1 až 2 hmotnostní % součtu solí), která odpovídá roztoku soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve vodě, i v roztocích ještě méně kyselých je hydrolyza fluorokřemičitanů za vzniku fluoridu či komplexů fluoru prakticky ukončena.

Vyloučení fluoru spočívá na tvorbě málo rozpustné soli hexafluorohlinitanu trisodného, která je známá pod mineralogickým názvem kryolit. Probíhá dle souhrnné reakce



K horkému výluhu po rozpuštění amofosu a případné dearsenisaci se vnesou potřebné množství hlinité soli nebo jejího roztoku, s výhodou síranu hlinitého, používaného ve vodárenství jako roztok cca 8 hmotnostních % Al_2O_3 či jako tuhý se cca 14 hmotnostních % Al_2O_3 .

Po vnesení hlinité soli do výluhu technických fosforečnanů amonných se nejprve vylučuje gel fosforečnanu hlinitého, který se postupně rozpouští za tvorby komplexních iontů, zvláště hexafluorohlinitanu



Vysrážení fluoridu probíhá optimálně při dávkování hlinité soli dle stechiometrie rovnice (1) vzhledem k analyticky určenému obsahu fluoru v kapalně fázi amofosové břečky.

Pro vlastní srážení kryolitu dle rovnice



se sodné ionty dodávají jako vhodná sodná sůl, s výhodou hydrogenufosforečnan či síran nebo jako hydroxid sodný. Dávkování sodných iontů je dáno obsahem fluoru ve výluhu a stechiometrií rovnice (3); sráží se teoretickým množstvím až pětinasobným přebytkem sodné sloučeniny.

Hodnota pH suspenze se upraví na $4,4 \pm 2,-$; nedodržení této podmínky by vedlo ke zhoršení výtěžku i kvality vyráběné soli.

Upravená suspenze se zfiltruje, filtrát se známým způsobem zahustí a ochlazením se vyloučí krystalický dihydrogenufosforečnan amonný. Výrobek se oddělí obvykle odstředěním a promyje se. Expeduje se vlhký nebo sušený. Matečný roztok a voda po promývání krystalu se s výhodou recirkulují a po doplnění vodou použijí k dalšímu vyluhování suroviny.

Dle koncentračních poměrů ve zpracovávaném roztoku se v průběhu rafinace může vylučovat vedle kryolitu i jistý podíl poměrně málo rozpustného amoniumkryolitu $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Zvláště čistý výrobek se připraví, zařadí-li se ještě následná klerální filtrace s přídavkem adsorpčního činidla, s výhodou karborafinu.

Výrobní postup je pro názornost 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 zcela vyčištěný výrobek komerčně požadován.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny příklady provedení (kde uvedená procenta se rozumí jako hmotnostní), jimiž však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen.

P ř í k l a d y p r o v e d e n í .

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

Ke 1 300 ml tohoto roztoku bylo za stálého míchání připuštěno 210 ml roztoku o koncentraci $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,65 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vylučovala se žlutavě bílá sraženina, z počátku rychle se rozpouštějící. Po 15 minutách zvolna přililo 165 ml roztoku o koncentraci $\text{NaOH} = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vzniklá bílá suspenze zfiltrována a promyta studenou vodou. Usušením připraven bílý mikrokryсталický prášek, který byl analyzován.

Iont	Nalezeno hmotnostních %	Na_3AlF_6 vypočteno hmotnostních %
F	56,0	54,30
Al	9,9	12,85
Na	17,9	32,85
NH_4	12,1	-
C e l k e m	95,9	100,-

Reakce na PO_4^{3-} byla slabě pozitivní.

- 2) Vzorky po 650 ml provozního filtrovaného amofosového výluhu, jehož složení je popsáno v příkladu 1, byly povařeny s přídavkem 5 ml roztoku 30 % H_2O_2 a pak za stálého míchání přiléván roztok o koncentraci $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Po sedimentaci sraženiny analyzován čirý roztok. Nalezeno

Přídavek roztoku Fe^{3+} soli /ml/ :	0	5	10	20	60
Stanovení As /ppm/ :	26	12	5	6	4

- 3) Současně s filtrovaným výluhem dle př. 1. byla ve výrobně odebrána nefiltrovaná břečka po rozváření amofosu. 500 ml této suspenze bylo nepatrně okyseleno kyselinou fosforečnou na $\text{pH} = 4,6$ a provedeno srážení kryolitu vnášením roztoků v objemových poměrech, jak je popsáno v příkladu provedení. Amofosový a kryolitový kal odděleny společnou filtrací. Filtrát odpařen na přibližně poloviční objem. Po ochlazení vykryštoval dihydrogenfosforečnan amonný. Krystaly odsáty, postupně dvakrát právě omočeny studenou vodou a opět odsáty. Asi dvouprocentní roztok krystalů v destilované vodě jevil $\text{pH} = 4,4$ a krystaly obsahovaly

0,018 % F. V matečném roztoku po krystalizaci nalezeno 1,47 g
F . l⁻¹.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 123

Způsob výroby dihydrogenfosforečnanu amonného krmivářské kvality čištěním výchozí technické suroviny, vyznačený tím, že se na technický dihydrogenfosforečnan amonný hnojivářské kvality působí vodou a/nebo matečným roztokem z předcházející operace téže výroby, v množství 100 až 500 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, při teplotě od 60 °C do teploty varu, vzniklá suspenze či kapalná fáze suspenze se popřípadě prooxiduje oxidačním činidlem, jako chlorem, alkalickým chlornanem nebo peroxidem vodíku v množství od 0,03 do 5,- hmotnostních % aktivní látky, vztaženo na hmotnost výchozí technické suroviny, a k takto upravenému roztoku se popřípadě přidá železitá sůl v množství od 0,03 % hmotnosti železa do 5 % hmotnosti železa vůči výchozí násadě technické suroviny, s výhodou vodný roztok chloridu železitého, poté se přidá sůl hlinitá v množství 15 až 150 hmotnostních % 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, načež se pH suspenze upraví kyselínou nebo zásadou na hodnotu $\text{pH} = 4,4 \pm 2$, kal se oddělí, filtrát se popřípadě zahustí a přivede ke krystalizaci.