DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 155 979

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
11)	155 979	(44)	21.07.82	3(51)	C 01 F 11/22
21)	WP C 01 F / 220 015	(22)	28.03.80		

71) siehe (72)

72) Hass, Dieter, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Schönherr, Martin, Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Goldstein, Steffen, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Behrendt, Hans-Peter, Dipl.-Ing.; Siebert, Bernhard, Dr.-Ing., DD

73) siehe (72)

74) Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, BfN/P, 1086 Berlin, Unter den Linden 6, PF 1297

54) Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten. Ziel der Erfindung ist die Gewinnung von Calciumfluorid mit hohem Reinheitsgrad aus minderwertigem Abfallmaterial und sauren Absorptionslösungen von Industrieabgasen, besonders der Zinnverhüttung. Erfindungsgemäß wird eine Fluorwasserstoff enthaltende Ablauge mit calcithaltigem Fluoritflotationskonzentrat, das 10 bis 70% Calciumcarbonat enthält, kontinuierlich oder diskontinuierlich unter Rühren innerhalb von 10 min bis zu wenigen Stunden bei höchstens 80 °C umgesetzt. Das angereicherte Calciumfluorid setzt sich gut ab und ist problemlos abtrennbar. Das gewonnene Produkt besitzt mit einem Gehalt von über 97% Calciumfluorid Säurespatqualität. Das Verfahren erschließt die ökonomisch vorteilhafte Verwertung von Sekundärrohstoffen.

Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten. Calciumfluorid, als Mineral Fluorit genannt, wird in der Metallurgie und mit hohem Reinheitsgrad zur technischen Darstellung von Fluorwasserstoff und damit nahezu aller Fluorverbindungen benötigt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Calciumfluorid wird als technisch wichtiger Grundstoff in unterschiedlichen Reinheitsgraden, insbesondere zur Gewinnung von Fluorwasserstoff in Säurespatqualität benötigt. In der Natur kommt Calciumfluorid meistens gemeinsam mit anderen Mineralien wie Schwerspat, Siliciumdioxid und/oder Calcit vor. Je nach der Lagerstätte ist die Qualität des Calciumfluorids verschieden. Bekanntlich erfolgt die Trennung von anderen Mineralien, beispielsweise Schwerspat, durch Flotation. Der Siliciumdioxidanteil wird durch die Flotation auf etwa 2 % herabgesetzt. Die Gewinnung von calcitfreiem Flußspat ist sehr aufwendig und nur unter großen Verlusten möglich, so daß praktisch nur calcithaltige Zwischenprodukte geringer Qualität bei der Flotation isoliert werden.

Fluorwasserstoffhaltige Industrieofenabgase, z.B. die bei der Zinnverhüttung anfallenden, müssen zur Reinhaltung der

Luft in Absorptionslösungen geleitet werden. Es ist bekannt, daß aus diesen Ablaugen die Fluoridionen durch Fällung mit Calciumverbindungen entfernt werden, wobei vor allem Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat angewandt werden. Nachteilig ist dabei, daß sehr feinkörniges synthetisches Calciumfluorid entsteht, das schlechtes Absetzverhalten bzw. eine schwierige Filtrierbarkeit aufweist. Bekannt ist, daß diese ungünstigen Eigenschaften durch Zusätze wie Calciumsulfat (DL-OS 2 223 300) verbessert werden können. Ein anderes, dem gleichen Zweck dienendes Verfahren (DL-AS 2 508 548) ist an die Verwendung von Calciumcarbonat bestimmter Korngrößen gebunden.
Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß Zusätze die Qualität des Fällproduktes beeinträchtigen bzw. Calciumcarbonat hoher Reinheit auf die notwendige Korngröße aufgemahlen werden muß.
Um gut filtrierbare Fällungen beim Einsatz von Calciumcarbonat zur Entfernung des Fluorids aus Abwässern zu erhalten, sieht ein anderes Verfahren (DD-PS 89 377) vor, die Lösungen bis auf einen Gehalt von 0,5 bis 2,5 % Fluorwasserstoff zu verdünnen.
Nachteilig hierbei ist, daß dadurch sehr lange Reaktionszeiten erforderlich sind.
Bei den Fällungen der Fluoride mit Calciumsalzen aus den Ablaugen der Zinnverhüttung, die neben Fluorwasserstoff auch Arsenite und/oder Arsenate enthalten, entstehen zugleich schwerlösliche Calciumarsenite und/oder Calciumarsenate, deren Abtrennung vom Calciumfluorid schwierig ist.
Die Fluoridentfernung aus den Ablaugen und Abwässern ist zur Vermeidung einer Grundwasserverschmutzung erforderlich und soll zugleich einer zusätzlichen Gewinnung von Calciumfluorid dienen, wobei aber in den genannten Fällen keine Säurespatqualität erreicht wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einer ökonomisch vorteilhaften, einfachen und gleichzeitig der Verbesserung des Umweltschutzes dienenden Gewinnung von Calciumfluorid in hoher Reinheit aus calcithaltigen Flotationskonzentraten, das als Säurespat Verwendung finden kann. Gleichzeitig soll eine Abreicherung von Siliciumdioxid in diesem Material und die Vermeidung besonderer Zusätze oder Volumenvergrößerung der Lösung bei der Durchführung des Verfahrens erreicht werden. Schließlich ist es auch Ziel der Erfindung, die Rohstoffbasis für Fluor und Fluorverbindungen durch Nutzung von Abprodukten und Einbeziehung calcitreicher Lagerstätten bzw. Lagerstättenteile zu erweitern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches, technisch verwertbares Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten zu entwickeln, das eine ökonomisch vorteilhafte Nutzung calcitreicher Lagerstätten bzw. Lagerstättenteile und die Verwendung industrieller fluorwasserstoffhaltiger Ablaugen ermöglicht, dabei eine Abreicherung von Siliciumdioxid in den Fluoritflotationskonzentraten und eine Senkung des Fluoridgehaltes in den Ablaugen einschließt, keine Zusatzstoffe oder Verdünnung benötigt und ein sehr reines, nahezu arsenfreies Calciumfluorid liefert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine sauer reagierende Fluorwasserstoff, Hexafluorosilikate, Arsenite und/oder Arsenate enthaltende Absorptionslösung von Industrieofenabgasen, insbesondere der Zinnverhüttung, mit einem calcithaltigem Fluoritflotationskonzentrat unter Rühren versetzt wird. Das Mengenverhältnis wird so gewählt, daß stets ein geringer Überschuß an Fluorid in der Lösung gegenüber dem Calciumcarbonat des Fluoritflotationskonzentrats vorhanden ist. Die Reaktionsdauer beträgt von 1o Mi-

nuten bis zu wenigen Stunden, es kann bei Raumtemperatur oder bei den durch den Absorptionsvorgang der Industrieabgase in den Laugen sich einstellenden Temperaturen gearbeitet werden. Besonders geeignet ist eine Reaktionszeit von 2o bis 4o Minuten bei vorzugsweise 4o - 6o°C. Das Reaktionsgemisch schäumt nur wenig, die Temperatur bleibt während der Zugabe des Flotationsmehles nahezu konstant. Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich in geeigneten Gefäßen z.B. einem zylindrischen stehenden Kessel oder in mehreren zylindrischen Kesseln mit geeigneten Rührwerken durchgeführt werden oder es kann kontinuierlich, wobei das Flotationskonzentrat der sauren fluoridhaltigen Ablauge entgegengeführt wird, durchgeführt werden. Calciumfluorid wird nach diesem Verfahren mit sehr gutem Absetzverhalten beziehungsweise in sehr gut filtrierbarer Form gewonnen. Zusätze zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens sind nicht erforderlich, weil der im Flotationskonzentrat bereits vorhandene Calciumfluoridanteil die Kristallisation fördert.

Die vorgelegten sauren Fluoridlösungen, die neben 2o bis 7o g Fluorid pro Liter, vorzugsweise 35 bis 5o g Fluorid pro Liter, davon 2 bis 5 g Fluorid als Hexafluorosilikat, 0 bis 25 g Arsenit und/oder Arsenat, davon 8o % als Arsenit und bis zu 2,5 g Sulfat pro Liter enthalten können, wurden mit Flotationskonzentrat, das 1o bis 7o % Calciumcarbonat, vorzugsweise 3o bis 5o % Calciumcarbonat, und bis zu 2 % Siliciumdioxid enthalten kann, versetzt. Dabei erwies sich ein Molverhältnis von Calciumcarbonat zu Fluorid von 1 : 2,o5 als günstig, um bei den genannten Reaktionszeiten und -temperaturen eine vollständige Abreicherung des Calciumcarbonatanteiles im Flotationskonzentrat zu erreichen.
Es ist überraschend, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine, die Qualität des Calciumfluorids mindernden Calciumarsenite und/oder Calciumarsenate ausfallen beziehungsweise

an der Oberfläche des Calciumfluorids adsorbiert werden, wie es bei den bekannten Verfahren zur Ausfällung von Fluoriden aus wäßrigen, Fluorwasserstoff und Arsenite und/oder Arsenate enthaltenden Lösungen mit Calciumoxid oder Calciumhydroxid beobachtet wird.

Das bei der Reaktion gebildete, angereicherte Calciumfluorid wird durch Filtration oder Sedimentation abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei Bedarf getrocknet. Es besitzt Säurespatqualität, enthält nur Spuren von Arsen und einen gegenüber dem Ausgangsprodukt um bis zu 5o % verminderten Siliciumdioxidanteil, da eine Koagulation des durch den Fluorwasserstoff aus dem Flotationskonzentrat gelösten Siliciumdioxids in der Mischung erst nach mehrstündigem Stehen eintritt. Bei Reaktionszeiten um 6o Minuten erniedrigte sich der Siliciumdioxidanteil um 2o bis 5o %, vorzugsweise um 3o %. Das gewonnene Calciumfluorid weist einen Gehalt von über 97 % Calciumfluorid, unter o,3 % essigsäurelösliche, als Calciumcarbonat berechnete Anteile, o,8 bis 1,2 % Siliciumdioxid und weniger als $1 \cdot 1o^{-3}$% Arsen auf.
Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem zylindrischen Plastgefäß werden 5,o Liter Absorptionslösung (57,2 $g \cdot l^{-1}$ Fluorid, davon 3,4 $g \cdot l^{-1}$ in Form von Hexafluorosilikat, 9,6 $g.l^{-1}$ Arsen, davon 9,o $g \cdot l^{-1}$ in Form von Arsen (III), 1,6 $g \cdot l^{-1}$ Chlorid und 2,o $g \cdot l^{-1}$ Sulfat) bei 65°C unter ständigem Rühren mit 2,83 kg Fluoritflotationskonzentrat (26,4 % $CaCO_3$, 1,2 % SiO_2, 71,5 % CaF_2) innerhalb von 1o Minuten versetzt. Nach 15 Minuten wird das Fällprodukt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es enthält o,3 % essigsäurelösliches Calcium (berechnet als $CaCO_3$), o,8 % SiO_2, o,4 % Wasser und 98,1 % CaF_2 sowie we-

niger als $1.1o^{-3}$ % Arsen.

Beispiel 2

In einem zylindrischen Plastgefäß werden 5,o Liter Absorptionslösung (57,2 $g \cdot l^{-1}$ Fluorid, davon 3,4 $g \cdot l^{-1}$ in Form von Hexafluorsilikat, 9,6 $g \cdot l^{-1}$ Arsen, davon 9,0 $g \cdot l^{-1}$ in Form von Arsen (III), 1,6 $g \cdot l^{-1}$ Chlorid und 2,0 $g \cdot l^{-1}$ Sulfat) bei $6o^{o}$ C unter ständigem Rühren innerhalb von 1o Minuten mit 1,4o kg Fluoritflotationskonzentrat (53,3 % $CaCO_3$, 1,4 % SiO_2, 44,8 % CaF_2) versetzt. Nach 2o Minuten wird das Fällprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es enthält o,3 % essigsäurelösliches Calcium (berechnet als $CaCO_3$) o,9 % SiO_2, o,4 % Wasser und 98,o % CaF_2, sowie weniger als $1 \cdot 1o^{-3}$% Arsen.

Beispiel 3

In einem zylindrischen Rührkessel werden 4,5 m^3 Absorptionslösung (32,6 $g \cdot l^{-1}$ Fluorid, davon 2,8 $g \cdot l^{-1}$ in Form von Hexafluorosilikat, 3,9 $g \cdot l^{-1}$ Arsen, davon 3,8 $g \cdot l^{-1}$ in Form von Arsen (III), 1·1 $g \cdot l^{-1}$ Chlorid und 1,4 $g \cdot l^{-1}$ Sulfat) bei $6o^{o}$C unter ständigem Rühren innerhalb von 35 Minuten mit 249o kg Fluoritflotationskonzentrat (15,4 % $CaCO_3$, 1,2 % SiO_2, 83,o % CaF_2) versetzt und danach noch 3o Minuten gerührt. Die Trübe wurde in ein Vakuumtrommelzellenfilter gegeben. Nach etwa 3o Minuten war der Filtrationsvorgang beendet. Der Filterkuchen enthielt 7,85 % Restfeuchte. Die chemische Analyse ergab o,3 % essigsäurelösliches Calcium, berechnet als Calciumcarbonat, o,85 % SiO_2, 98 % CaF_2 sowie weniger als $1 \cdot 1o^{-3}$ % Arsen, bezogen auf Trockenmasse.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Anreicherung von Calciumfluorid in calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten gekennzeichnet dadurch, daß eine sauer reagierende, Fluorwasserstoff und gegebenenfalls Hexafluorosilikate, Arsenite und/oder Arsenate enthaltende Absorptionslösung von Industrieabgasen, insbesondere der Zinnverhüttung, mit calcithaltigen Fluoritflotationskonzentraten mit einem Gehalt von 1o bis 7o % Calciumcarbonat unter Rühren während 1o Minuten bis zu einigen Stunden, bei einer Temperatur zwischen 1o und 8o°C in einem an sich bekannten Reaktionsgefäß so versetzt oder das Flotationskonzentrat der Lösung in mehreren an sich bekannten nacheinander angeordneten und untereinander verbundenen Gefäßen diskontinuierlich oder kontinuierlich so entgegengeführt wird, daß in jedem Fall ein geringer stöchiometrischer Überschuß an Fluorid in der Lösung gegenüber dem Calciumcarbonat des Flotationskonzentrats vorhanden ist und nach der Reaktion angereichertes Calciumfluorid abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß das Fluoritflotationskonzentrat vorzugsweise 3o bis 5o % Calciumcarbonat enthält, die Reaktionsdauer vorzugsweise 2o bis 3o Minuten bei einer Temperatur von vorzugsweise 4o bis 6o°C und das molare Verhältnis von Fluoridionen der Lösung zu Calciumcarbonat in Flotationsmehl vorzugsweise 2,o5 zu 1 beträgt.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumfluorid auf mindestens 97 % angereichert wird und nur Spuren von Arsen enthält.