

**Ausschlusspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 364Int.Cl.³

3(51)

C 01 F 11/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 F/ 2600 780
(31) P3307315.5(22) 14.02.84
(32) 02.03.83(44) 10.10.84
(33) DE(71) siehe (73)
(72) GOSCH, HANS-WERNER;DE;FRANKE, KARL,DR.;DE;KOHLEBECKER, JOERG;DE;DORMICHIAN, BAHRAM;IR;
(73) KRUPP KOPPERS GMBH; ESSEN, DE

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CHEMIEGIPS

(57) Bei diesem Verfahren wird der Chemiegips durch Aufschlämmen und mehrstufiges Waschen in einer einzigen Filteranlage gereinigt. Als Waschmedium wird hierbei Filtrat aus der ersten Wascherstufe verwendet, das durch eine zweistufige Neutralisation aufbereitet wurde. Die bei der Filtrataufbereitung anfallenden Schlämme werden getrocknet und überschüssiges aufbereitetes Filtrat kann gegebenenfalls in einer Eindampfungsstufe weiterbehandelt werden.

Verfahren zur Reinigung von Chemiegips

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Chemiegips durch Aufschlämmen und mehrstufiges Waschen mit einem wäßrigen Waschmedium, wobei ein Teilstrom des bei der Wäsche anfallenden Abwassers in die Aufschlämstufe zurückgeführt wird.

Unter Chemiegips werden die bei großchemischen Prozessen als Nebenprodukt anfallenden Calciumsulfate verstanden. Sie entstehen durch Umsetzung von Calciumverbindungen mit Schwefelsäure, wobei die größten Mengen bei der Naßphosphorsäureherstellung durch Aufschluß von Phosphaterzen mit Schwefelsäure sowie bei der Flußsäureherstellung durch Aufschluß von Flußspat mit Schwefelsäure anfallen. Bedingt durch ihre Herkunft, enthalten die Chemiegipse wasserlösliche Verunreinigungen, wie Phosphor- und Fluorverbindungen, die bei ihrer Weiterverarbeitung stören und deshalb zunächst entfernt werden müssen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist daher bereits bekannt, diese Verunreinigungen durch z. T. mehrmaliges Aufschlämmen des Chemiegipses mit Wasser und anschließendes Filtrieren unter gleichzeitigem Waschen mit Frischwasser aus dem Chemiegips zu entfernen. Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist darin zu sehen, daß hierbei ein relativ hoher Frischwasserbedarf auftritt, wobei gleichzeitig entsprechend große Mengen an Abwasser anfallen. Dieses Abwasser enthält jedoch die aus dem Chemiegips herausgelösten Verunreinigungen. So fällt beispiels-

weise bei der Wäsche von sogenanntem Phosphorsäuregips ein Abwasser an, das ca. 0,9 g/l P_2O_5 und ca. 0,4 g/l F enthält. Derart verunreinigte Abwässer können aber nicht ohne entsprechende Reinigung in den Vorluter abgelassen werden. Durch die Kosten für die Abwasserbehandlung wird jedoch das Verfahren zur Reinigung des Chemiegipses entsprechend belastet und damit eine wirtschaftliche Verwertung des Chemiegipses erschwert.

Es hat deshalb bereits in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, den Abwasseranfall bei der Reinigung des Chemiegipses möglichst ganz zu vermeiden bzw. herabzusetzen. So ist es beispielsweise bekannt, die Reinigung des Chemiegipses durch seine Umwandlung von einer Hydratationsstufe in eine andere zu erreichen. Dieses Verfahren liefert zwar kein Abwasser, ist aber so aufwendig, daß insgesamt betrachtet kein Kostenvorteil gegenüber der weiter oben beschriebenen Arbeitsweise mit Abwasserbehandlung erzielt wird.

Um den Abwasseranfall zu vermeiden, ist ferner aus der DE-OS 3 110 829 ein Verfahren zur Reinigung von sogenanntem Phosphorsäuregips bekannt, bei dem ein Teil des anfallenden Abwassers in die Aufschlammstufe zurückgeführt und der Rest als Waschwasser in der Phosphorsäurefiltrationsstufe aufgegeben wird. Eine derartige Verknüpfung des Reinigungsprozesses mit dem vorgeschalteten Produktionsprozeß, bei dem der Chemiegips anfällt, ist jedoch in vielen Fällen aus betriebswirtschaftlichen und räumlichen Gründen unerwünscht, da hierbei die Durchführbarkeit des Reinigungsprozesses von der Aufnahmefähigkeit des vorgeschalteten Produktionsprozesses abhängig ist und außerdem wegen der gegebenen Verknüpfung die Betriebsanlagen beider Prozesse räumlich möglichst dicht beieinander angeordnet werden müssen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Reinigung von Chemiegips.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Chemiegips zu schaffen, bei dem einerseits ein Anfall von Abwasser vermieden wird und das andererseits autark ist, d. h. vom vorgeschalteten Produktionsprozeß unabhängig ist. Außerdem soll bei dem angestrebten Verfahren der Frischwasserbedarf, der ja ebenfalls einen nicht unwichtigen Kostenfaktor darstellt, möglichst weitgehend herabgesetzt werden.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß gekennzeichnet durch die Anwendung der folgenden Verfahrensmerkmale:

- a) Die mehrstufige Wäsche des Gipses erfolgt in einer einzigen Filteranlage, wobei als Waschmedium aufbereitetes Filtrat aus der ersten Waschstufe verwendet wird;
- b) von dem in der ersten Waschstufe ablaufenden Filtrat wird ein Teil, der wenigstens der für die Gipswäsche benötigten Filtratmenge entspricht, einer nachgeschalteten Filtrataufbereitungsstufe zugeführt, während der andere Teil dieses Filtrates zusammen mit den Filtraten aus den übrigen Waschstufen in die Aufschlammstufe zurückgeführt wird;
- c) das in die Filtrataufbereitungsstufe eingeleitete

Filtrat wird in einer ersten Neutralisation durch Zugabe von Calciumionen auf einen pH-Wert von 2,5 bis 4,5 gebracht und von dem dabei ausfallenden Schlamm abgetrennt, worauf dieses Filtrat in einer zweiten Neutralisation ebenfalls durch Zugabe von Calciumionen auf einen pH-Wert von 9 bis 13 gebracht und daran anschließend nach erfolgter Schlammabtrennung ganz oder teilweise zur Gipswäsche wiederverwendet wird;

- d) die in der Filtrataufbereitung anfallenden Schlämme werden einzeln oder gemeinsam nach entsprechender mechanischer Entwässerung in einer Trocknungsstufe weiterbehandelt und
- e) das überschüssige aufbereitete Filtrat, das nicht zur Gipswäsche verwendet wird, wird in einer Eindampfungsstufe weiterbehandelt, wobei das anfallende Destillat als Frisch-, Kühl- oder Kesselwasser eingesetzt und die anfallende Sole zusammen mit den Schlämmen aus der Filtrataufbereitungsstufe getrocknet wird.

Erfindungsgemäß werden die in der Filtrataufbereitung anfallenden Schlämme vor der Einleitung in die Trocknungsstufe durch mechanische Entwässerung bis auf einen Restwassergehalt von weniger als 70 Gew.-% entwässert.

Die Trocknerabgase werden direkt oder indirekt zur Erwärmung des aufbereiteten Filtrats genutzt, das zur Gipswäsche wiederverwendet wird.

Das aufbereitete Filtrat mit einer Temperatur von über 30 °C wird in die mehrstufige Wäsche des Gipses eingeleitet.

Die auf die mehrstufige Wäsche des Gipses in Abhängigkeit vom Grad der Verunreinigung des Gipses aufzugebene Filtrat-

menge liegt zwischen 0,3 bis 0,8 m³ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Auf die mehrstufige Wäsche des Gipses wird zusätzlich Frischwasser in einer Menge von maximal 0,05 m³ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aufgegeben.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Blockschalt-schema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Bei den für die Durchführung der einzelnen Verfahrensstufen dieses Blockschalt-schemas benötigten Apparaturen und Anlagen handelt es sich um für den genannten Zweck übliche Einrichtungen, so daß auf weitere Details in der nachfolgenden Beschreibung nicht eingegangen zu werden braucht. Das Blockschalt-schema dient gleichzeitig der Erläuterung eines Ausführungsbeispieles, das die Reinigung von sogenanntem Phosphorsäuregips betrifft, der als lösliche Verunreinigungen 1,25 Gew.-% P_2O_5 und 0,32 Gew.-% F, jeweils bezogen auf das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), enthält.

Für die geplante Weiterverarbeitung in einer Gipsschwefelsäureanlage darf dieser Gips, bezogen auf das Dihydrat, jedoch nur noch 0,5 Gew.-% P_2O_5 und 0,15 Gew.-% F als Verunreinigungen aufweisen. Der von der im Blockschalt-schema nicht dargestellten Phosphorsäureanlage kommende ungewaschene Gips wird zunächst in die Aufschlammstufe 1 eingeleitet. In dieser Aufschlammstufe 1 wird der Gips unter Zugabe von Filtrat aus der Wäsche 2 aufgeschlämmt. Die Aufschlamm-

stufe 1 kann dabei aus einem oder mehreren hintereinander geschalteten Rührwerksbehältern bestehen, in denen der Gips unter kräftiger Durchmischung aufgeschlämmt wird. Das hierfür erforderliche Filtrat aus der Wäsche 2 wird über die Leitung 3 in die Aufschlammstufe 1 eingeleitet. Die resultierende Aufschlammung gelangt sodann aus der Aufschlammstufe 1 in die mehrstufige Wäsche 2, in der der Gips in einer einzigen Filteranlage, die als Bandfilter, Trommelfilter oder Zentrifuge ausgebildet sein kann, mit aufbereitetem Filtrat sowie gegebenenfalls Frischwasser im Gegenstrom gewaschen wird. Der hierbei anfallende gereinigte Gips wird bei 5 abgezogen. Dieser Gips enthält ebenfalls, bezogen auf das Dihydrat, nur noch 0,5 Gew.-% P_2O_5 und 0,15 Gew.-% F als Verunreinigungen und entspricht somit den Anforderungen, die beispielsweise im Hinblick auf seine Weiterverarbeitung in einer Gipsschwefelsäureanlage gestellt werden müssen.

Das in der ersten Waschstufe der Wäsche 2 anfallende Filtrat wird über die Leitung 6 abgezogen. Vor diesem Filtrat wird ein Teil, der wenigstens der für die Gipswäsche benötigten Filtratmenge entspricht, in die erste Neutralisation 7 eingeleitet. Der Teil des Filtrates in der Leitung 6, der dagegen nicht in die erste Neutralisation 7 eingeleitet wird, wird mit den Filtraten aus den übrigen Waschstufen der Wäsche 2 vereinigt und gelangt zusammen mit diesen über die Leitung 3 in die Aufschlammstufe 1. Das in die erste Neutralisation 7 eingeleitete Filtrat wird durch Zugabe von Calciumionen zunächst auf einen pH-Wert von 2,5 bis 4,5 gebracht. Hierbei fallen ca. 99 % der im Filtrat vorhandenen fluorhaltigen Bestandteile (Fluorverbindungen und elementares Fluor) als Calciumfluorid aus. Dieser calciumfluoridreiche Schlamm wird aus der ersten Neutralisation 7 bei 8 abgezogen, während das vom Schlamm befreite Filtrat über die

Leitung 9 in die zweite Neutralisation 10 eingeleitet und dort durch weitere Zugabe von Calciumionen auf einen pH-Wert von 9 bis 13 gebracht wird. Dadurch wird insbesondere der noch im Filtrat vorhandene P_2O_5 -Gehalt um ca. 95 % sowie der SiO_2 -Gehalt um mehr als 90 % reduziert. Der hierbei anfallende Schlamm wird wiederum vom Filtrat abgetrennt und bei 11 aus der zweiten Neutralisation 10 abgezogen. Die erste und die zweite Neutralisation bilden dabei zusammen mit den entsprechenden Einrichtungen zur Schlammabtrennung die Filtrataufbereitungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es hat sich gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße Neutralisation in zwei voneinander getrennten Stufen ein wesentlich besserer Reinigungseffekt des Filtrates erzielt wird, als wenn diese Neutralisation nur einstufig durchgeführt wird. Das Filtrat, das nur noch < 30 ppm P_2O_5 und < 10 ppm F als Verunreinigungen enthält, wird über die Leitung 12 aus der zweiten Neutralisation 10 abgezogen und als Waschmedium auf die einzelnen Waschstufen der Wäsche 2 wieder aufgegeben. Zusätzlich kann über die Leitung 4 Frischwasser auf die Wäsche 2 aufgegeben werden, um etwaige Wasserverluste, die im Verfahrenskreislauf entstehen können, zu decken. Die erforderliche Frischwassermenge liegt jedoch bei maximal $0,05 \text{ m}^3$ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat ($Ca_2SO_4 \cdot 2H_2O$).

Die bei 8 und 11 aus der ersten und zweiten Neutralisation abgezogenen Schlämme können vereinigt einer gemeinsamen mechanischen Entwässerung 13 zugeführt werden, in der sie bis auf einen Restwassergehalt von weniger als 70 Gew.-% entwässert werden. Daran anschließend gelangen sie in die Trocknungsstufe 14, die beispielsweise als Sprüh- oder Trommeltrockner ausgebildet sein kann, und in der die voll-

ständige Trocknung der Schlämme erfolgt. Die hierbei anfallende Trockensubstanz wird bei 15 abgezogen und kann beispielsweise als Einsatzprodukt für die Herstellung von Flußsäure verwertet werden. Die heißen Trocknerabgase werden über die Leitung 16 abgezogen und im Wärmetauscher 17 zur Erwärmung des aufbereiteten Filtrates in der Leitung 12 benutzt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Wascheffekt in der Wäsche 2 wesentlich verbessert werden kann, wenn das als Waschmedium verwendete aufbereitete Filtrat eine Temperatur von über 30 °C aufweist. Im vorliegenden Blockschaltschema ist vorgesehen, daß die Schlämme aus der ersten und zweiten Neutralisation gemeinsam weiterbehandelt werden. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, diese Schlämme getrennt voneinander weiterzubehandeln.

Dies wird insbesondere dann angebracht sein, wenn für den calciumfluoridreichen Schlamm aus der ersten Neutralisation 7 eine besondere Verwertungsmöglichkeit besteht.

Im Normalfall wird man davon ausgehen können, daß das in der zweiten Neutralisation 10 anfallende aufbereitete Filtrat vollständig über die Leitung 12 zur Wäsche 2 zurückgeführt werden kann, da die in der Wäsche 2 benötigte Filtratmenge zwischen 0,3 und 0,8 m³ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat, beträgt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß mit dem Einsatzprodukt zusätzliche Wassermengen in das Verfahren eingeschleppt werden, so daß nach der zweiten Neutralisation 10 eine größere Filtratmenge anfällt als über die Leitung 12 zur Wäsche 2 zurückgeführt werden kann. In diesem Falle ist es erforderlich, das überschüssige Filtrat über die Leitung 18 abzuziehen und in einer Eindampfungsstufe 19 weiterzubehandeln. Dort wird dieser Teil des Filtrates in ein Destillat und eine

Sole zerlegt. Das Destillat, das praktisch destilliertes Wasser darstellt, wird über die Leitung 20 abgezogen und kann als Frisch-, Kühl- oder Kesselwasser innerhalb des Anlagenkomplexes verwendet werden. Es ist deshalb auch möglich, einen Teil des Filtrates dann in der Eindampfungsstufe 19 weiterzubehandeln, wenn durch das dabei anfallende Frischwasser, das über die Leitung 4 auf die Wäsche 2 aufgegeben werden kann, ein besserer Wascheffekt in der Wäsche 2 erzielt wird. Die in der Eindampfungsstufe 19 anfallende Sole, die die Verunreinigungen in konzentrierter Form enthält, wird über die Leitung 21 abgezogen und den Schlämmen aus der Neutralisation vor der mechanischen Entwässerung 13 zugesetzt. Dadurch wird sichergestellt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren in jedem Falle ein Anfall von Abwasser vermieden wird. Durch die erfindungsgemäße Kreislaufführung des Filtrates aus der Wäsche 2 wird gleichzeitig der Frischwasserbedarf des erfindungsgemäßen Verfahrens minimiert, so daß über die Leitung 4 nur geringe Mengen an Frischwasser die $0,05 \text{ m}^3$ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat, nicht übersteigen, zugeführt werden müssen.

Da beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Verknüpfung mit vorgeschalteten Prozeßstufen, in denen der zu reinigende Chemiegips anfällt, vorgesehen ist, kann das Verfahren generell für alle Arten von Chemiegips eingesetzt werden und ist nicht nur auf eine bestimmte Variante, wie beispielsweise Phosphorsäuregips, beschränkt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Reinigung von Chemiegips durch AufschlÄmmen und mehrstufiges Waschen mit einem wÄßrigen Waschmedium, wobei ein Teilstrom des bei der WÄsche anfallenden Abwassers in die AufschlÄmmstufe zurÜckgeföhrt wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensmerkmale:

- a) Die mehrstufige WÄsche des Gipses erfolgt in einer einzigen Filtrieranlage, wobei als Waschmedium aufbereitetes Filtrat aus der ersten Waschstufe verwendet wird;
- b) von dem in der ersten Waschstufe ablaufenden Filtrat wird ein Teil, der wenigstens der für die GipswÄsche benötigten Filtratmenge entspricht, einer nachgeschalteten Filtrataufbereitungsstufe zugeföhrt, während der andere Teil dieses Filtrates zusammen mit den Filtraten aus den übrigen Waschstufen in die AufschlÄmmstufe zurÜckgeföhrt wird;
- c) das in die Filtrataufbereitungsstufe eingeleitete Filtrat wird in einer ersten Neutralisation durch Zugabe von Calciumionen auf einen pH-Wert von 2,5 bis 4,5 gebracht und von dem dabei ausfallenden Schlamm abgetrennt, worauf dieses Filtrat in einer zweiten Neutralisation ebenfalls durch Zugabe von Calciumionen auf einen pH-Wert von 9 bis 13 gebracht und daran anschließend nach erfolgter Schlammabtrennung ganz oder teilweise zur GipswÄsche wiederverwendet wird;

- d) die in der Filtrataufbereitung anfallenden Schlämme werden einzeln oder gemeinsam nach entsprechender mechanischer Entwässerung in einer Trocknungsstufe weiterbehandelt und
 - e) das überschüssige aufbereitete Filtrat, das nicht zur Gipswäsche verwendet wird, wird in einer Eindampfungsstufe weiterbehandelt, wobei das anfallende Destillat als Frisch-, Kühl- oder Kesselwasser eingesetzt und die anfallende Sole zusammen mit den Schlämmen aus der Filtrataufbereitungsstufe getrocknet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die in der Filtrataufbereitung anfallenden Schlämme vor der Einleitung in die Trocknungsstufe durch mechanische Entwässerung bis auf einen Restwassergehalt von weniger als 70 Gew.-% entwässert werden.
 3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Trocknerabgase direkt oder indirekt zur Erwärmung des aufbereiteten Filtrats genutzt werden, das zur Gipswäsche wiederverwendet wird.
 4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das aufbereitete Filtrat mit einer Temperatur von über 30 °C in die mehrstufige Wäsche des Gipses eingeleitet wird.
 5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die auf die mehrstufige Wäsche des Gipses in Abhängigkeit vom Grad der Verunreinigung des Gipses aufgegebene Filtratmenge zwischen 0,3 und 0,8 m³ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), liegt.

6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß auf die mehrstufige Wäsche des Gipses zusätzlich Frischwasser in einer Menge von maximal $0,05 \text{ m}^3$ pro Tonne Gips, bezogen auf das Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aufgegeben wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

