



PATENTSCHRIFT 147 938

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	147 938	(44)	29.04.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 04 B 11/00
1)	AP C 04 B / 217 647	(22)	13.12.79	
1)	7812109	(32)	13.12.78	(33) NL

-
- 1) siehe (73)
 - 2) Weterings, Cornelis A. M.; Janssen, Johannes A., NL
 - 3) STAMICARBON B.V., Geleen, NL
 - 4) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24
-

4) Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit

7) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit durch Umkristallisieren von Calciumsulfatdihydrat konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur. Ziel der Erfindung ist, in einem derartigen Verfahren Calciumsulfatanhydrit einer im Schnitt größeren oder kleineren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 20 μ herzustellen, ohne daß es notwendig ist, Impfmateriel beizugeben. Die Erfindung stellt ein solches Verfahren bereit. Nach der vorliegenden Erfindung stellt man somit Calciumsulfatanhydrit her durch Umkristallisation von Calciumsulfatdihydrat mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer SO_4 -Konzentration von 40 bis 65 Gew.-%, berechnet auf die Menge der Flüssigphase des Umkristallisationsgemisches, wobei für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 3 μ eine Temperatur zwischen 40 und 100 °C und eine Verweilzeit von 5 bis 30 Minuten sowie für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 20 μ eine Temperatur zwischen 20 und 100 °C und eine Verweilzeit von 30 Minuten bis 3 Stunden eingehalten werden. Calciumsulfatanhydrit wird z.B. verwendet bei der Herstellung von Bauelementen und als Beschichtung oder Füllstoff in der Papierindustrie.

Berlin, den 10.4.1980

56 730 / 12

Verfahren zur Herstellung von CalciumsulfatanhydritAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit durch Umkristallisierung von Calciumsulfatdihydrat mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ein solches Verfahren ist aus der amerikanischen Patentschrift 2 531 977 bekannt. Bei dem darin beschriebenen Verfahren wird bei einer Phosphorsäureerzeugung gewonnenes Calciumsulfatdihydrat mit Schwefelsäure behandelt, mit einer H_2SO_4 -Konzentration von 15 bis 33 Gew.-%, bei einer Temperatur von 60 °C bis zum Siedepunkt der Schwefelsäurelösung während einer Verweilzeit von mehr als 30 Minuten, insbesondere 2 bis 3 Stunden.

Ferner wird angeführt, es sei, um feines Calciumsulfatanhydrit mit einer Teilchengröße von 2 bis 3 μ zu bekommen, notwendig, die Umwandlung in Anwesenheit von gesondert hergestelltem, feinem Impfmateriail durchzuführen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat zum Ziel, aus Calciumsulfatdihydrat beliebig Calciumsulfatanhydrit mit einer im Schnitt größeren oder kleineren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 20 μ herzustellen, ohne daß es notwendig ist, Impfmateriail beizugeben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit bereitzustellen.

Merkmale der Erfindung

Die Anmelderin hat nunmehr gefunden, daß Calciumsulfatanhydrit mit einer größeren oder kleineren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 20 μ aus Calciumsulfatdihydrat und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden kann, dadurch, daß die Umkristallisation mit Schwefelsäure bei einer H_2SO_4 -Konzentration von 40 bis 65 Gew.-%, berechnet auf die Menge der Flüssigphase des Umkristallisationsgemisches, durchgeführt wird und für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 3 μ eine Temperatur zwischen 40 und 90 °C und eine Verweilzeit von 5 bis 30 Minuten und für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 20 μ eine Temperatur zwischen 20 und 45 °C und eine Verweilzeit von 30 Minuten bis 3 Stunden eingehalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß man sowohl feines als auch verhältnismäßig grobes Calciumsulfatanhydrit in derselben Einrichtung erzeugen kann.

Die Temperatur der Umkristallisation kann innerhalb der angegebenen Bereiche in Abhängigkeit von der Säurekonzentration schwanken und umgekehrt. Je höher man zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit einer gewissen mittleren Teilchengröße innerhalb des festgesetzten Bereichs die Temperatur einstellt, um so niedriger soll die Säurekonzentration sein und umgekehrt.

Unter der H_2SO_4 -Konzentration wird hier der Gewichtsprozent-satz an H_2SO_4 in der Flüssigphase des Umkristallisations-gemisches verstanden. Dieser wird durch die Konzentration der angeführten Säure sowie durch das Gewichtsverhältnis der angeführten Säure und des umzukristallisierenden Calciumsulfat-dihydrats bestimmt. Vorzugsweise leitet man sehr konzentrier-te Schwefelsäure, z. B. 96gew.-%ig, in die Umkristallisati-onszone und stellt die Konzentration an H_2SO_4 im Gemisch auf den gewünschten Wert ein, indem man das Gewichtsverhält-nis zwischen zugeführter Schwefelsäure und umzukristallisie-rendem Calciumsulfatdihydrat variiert.

Ferner hat sich herausgestellt, daß sich der mittlere Durch-messer des anfallenden Calciumsulfatanhydrits dadurch ver-größern läßt, daß die Umkristallisation in Anwesenheit mehr-wertiger Metallionen, insbesondere di-, tri- und/oder penta-valenter Metallverbindungen, durchgeführt wird. Als mehrwertige Metallverbindungen können u. a. Verbindungen von Eisen, Zink, Aluminium, Chrom und/oder Vanadium verwendet werden, vorzugsweise Salze dieser Metalle oder Verbindungen, die in situ mit Schwefelsäure reagieren unter Bildung von Sulfat.

Grundsätzlich können auch vierwertige Metallverbindungen benutzt werden. Diese beeinflussen allerdings nicht nur den Durchmesser der Teilchen, sondern bewirken auch, daß die Um-kristallisation des Calciumsulfatdihydrats beim Calciumsulfat-hemihydratstadium eingestellt wird.

Die Metallverbindungs-menge kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. von 0,01 bis 1 Gew.-%, berechnet als Metall in bezug auf das gesamte Umkristallisationsgemisch. Eine größere Menge läßt sich ohne Schwierigkeiten benutzen, bietet allerdings keine zusätzlichen Vorteile. Vorzugsweise wird eine Menge von 0,02 bis 0,2 Gew.-% verwendet, berechnet als Metall

in bezug auf das gesamte Umkristallisationsgemisch.

Die Metallverbindung kann in fester, flüssiger oder gelöster Form beigegeben werden, und zwar entweder dem unkristallisierenden Calciumsulfatdihydrat, der Schwefelsäure oder dem Umkristallisationsgemisch. Vorzugsweise wird die Metallverbindung der konzentrierten Schwefelsäure zugesetzt.

Das bei der Umkristallisation anfallende Calciumsulfatanhydrit läßt sich auf mehrere Weisen von der Umkristallisationsflüssigkeit abscheiden, z. B. durch Zentrifugieren oder Filtrieren. Das gebildete Produkt setzt sich nahezu ganz aus Calciumsulfatanhydrit zusammen und weist ein blockförmiges Gefüge mit einem Länge : Breite : Dicke-Verhältnis von etwa 10 : 10 : 2 auf. Beim Verwenden mehrwertiger Metallionen bei der Umkristallisation erhält man Teilchen mit einem Länge : Breite : Dicke-Verhältnis von etwa 10 : 10 : (8 bis 10).

Das erfindungsgemäß anfallende Feinprodukt mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 3 μ hat ein Schüttgewicht von 1000 bis 1500 g/l und eignet sich überaus für den Gebrauch bei der Fertigung von Bauelementen. Das anfallende Grobprodukt von 10 bis 20 μ hat ein Schüttgewicht von 700 bis 1000 g/l und eignet sich gut als Beschichtung oder Füllstoff in der Papierindustrie.

Die restliche, verdünnte Umkristallisationsäure läßt sich für mehrere Zwecke gebrauchen, z. B. zum Herstellen von Ammoniumsulfat und Ammoniumsulfatsalpeter, zum Aufschließen von Rohphosphat usw.

Als Calciumsulfatdihydrat können Naturgips oder ein bei chemischen Prozessen als Nebenprodukt anfallendes Dihydrat benutzt werden. Vorzugsweise wird Calciumsulfatdihydrat, das als Nebenprodukt bei der Phosphorsäureherstellung aus Rohphosphat und Schwefelsäure anfällt, eingesetzt. Dieses Calci-

umsulfatdihydrat, auch als 'Phosphogips' bekannt, enthält noch einige Verunreinigungen, wie Metalle, Fluorverbindungen, Phosphate, die es nach Dehydratieren in der bekannten Weise für den Gebrauch in der Industrie, z. B. Bau- und Papierindustrie, ungeeignet machen. Bei der erfindungsgemäßen Umkristallisation eines solchen 'Phosphogipses' zu Calciumsulfatanhydrit gehen diese Verunreinigungen in die Umkristallisationssäure über, und es fällt ein sehr reines Calciumsulfatanhydrit an.

Die dabei entstehende Umkristallisationssäure ist besonders geeignet für das Aufschließen von Rohphosphat. In dem Fall kann man die frische Schwefelsäure (96%ig) aus der Anlage zuerst für die Umkristallisation verwenden. Dabei wird sie durch Aufnahme von Kristallwasser aus dem Phosphogips zu der für die Aufschließung erforderlichen Stärke verdünnt (70%ig), so daß sich eine gesonderte Verdünnungsstufe erübrigt.

Die Erfindung wird in nachstehenden Beispielen erläutert:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In ein gläsernes mit einem Rührer versehenes Reaktionsgefäß von 0,3 Litern wird Calciumsulfatdihydrat gegeben, das als Nebenprodukt aus einer Phosphorsäure-Anlage gemäß dem Naßverfahren anfällt. Danach wird konzentrierte, 96%ige Schwefelsäure in einer solchen Menge eingeführt, daß die H_2SO_4 -Konzentration in der Flüssigphase des Umkristallisationsgemisches 60 Gew.-% beträgt.

Die Temperatur im Reaktionsgefäß wird auf 60 °C gehalten.
Das Gemisch wird im Reaktionsgefäß 20 Minuten lang gerührt.

Danach wird der gebildete Brei filtriert. Der Filterkuchen wird mit Kaltwasser ausgewaschen und anschließend bei 100 °C getrocknet.

Durch Röntgendiffraktion wird nachgewiesen, daß das Festprodukt zu 100 % aus Calciumsulfatanhydrit besteht. Das Produkt weist ein blockförmiges Gefüge auf mit einer mittleren Länge und Breite von 2,5 μ sowie einer mittleren Dicke von 0,5 μ . Das Schüttgewicht beträgt etwa 1100 g/Liter.

Beispiele 2 bis 6

Wie in Beispiel 1 wird Calciumsulfatdihydrat mit Schwefelsäure bei schwankenden Werten für Temperatur, Säurekonzentration und Verweilzeit umkristallisiert.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

Beispiel	H ₂ SO ₄ -Konz. in Gew.-% in bezug auf Gemisch	Temp. in °C	Verweil- zeit	Calciumsulfatanhydrit		
				Länge in μ	Dicke in μ	Schüttge- wicht in g/l
1	60	60	20 Min.	2,5	0,5	1100
2	45	40	2 Std.	15	3 bis 4	800
3	55	70	20 Min.	2,5	0,5	1100
4	65	60	20 Min.	1	0,2	1200
5	60	70	10 Min.	0,5	0,1	1450
6	55	25	2,5 Std.	15 bis 17	4	750 bis 850

Beispiel 7

Wie in Beispiel 1 wird Calciumsulfatdihydrat mit Schwefelsäure umkristallisiert, der Zinksulfat beigegeben ist, und zwar 0,1 Gew.-% Zink, berechnet auf das gesamte Umkristallisationsgemisch. Die H_2SO_4 -Konzentration im Umkristallisationsgemisch beträgt 50 Gew.-%, die Temperatur wird auf 40 °C gehalten.

Nach 1 Stunde wird der Brei abfiltriert, der Filterkuchen mit Kaltwasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Das Produkt besteht aus bolckförmigen Teilchen mit einer mittleren Länge und Breite von etwa 12 μ und einer mittleren Dicke von 10 bis 12 μ .

Beispiele 8 und 9

Wie in Beispiel 7 wird Calciumsulfatdihydrat bei schwankenden Werten für Temperatur, Schwefelsäurekonzentration, Verweilzeit und Metallzugabe mit Schwefelsäure umkristallisiert. Die Erzeugnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

Bei- spiel	H_2SO_4 -Konz. in Gew.-% in bezug auf Gemisch	Temp. in °C	Verweil- zeit	Metallzugabe in Gew.-% in bezug auf Ge- misch	Produkt Länge Dicke in μ in μ
7	50	40	1 Stunde	0,1 ZnSO_4	12 10 bis 12
8	55	70	20 Min.	0,05 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	3 2,5 bis 3
9	55	60	25 Min.	0,05 V_2O_5	3 3

Beispiel 10

Wie in Beispiel 1 wird ungereinigter Gips, der bei einer Phosphorsäureherstellung nach dem Naßverfahren anfällt, bei 60 °C und einer Verweilzeit von 20 Minuten mit Schwefelsäure umkristallisiert. Die H_2SO_4 -Konzentration im Gemisch wird auf 60 Gew.-% eingestellt. Das Produkt weist dieselben Abmessungen und dasselbe Schüttgut auf wie in Beispiel 1.

Es wird der Gehalt an Phosphat, Fluor und einigen Metallen von sowohl dem Rohgips als auch vom anfallenden Anhydrit gemessen.

Das Ergebnis ist in nachstehender Tabelle dargestellt:

	Rohgips	Calciumsulfatanhydrit
P_2O_5	0,34 %	<0,01 %
Fluor	0,85 %	0,05 %
Aluminium	700 ppm	140 ppm
Blei	> 10 ppm	< 10 ppm
Kalium	100 ppm	20 ppm

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der größte Teil der Verunreinigungen beim Umkristallisieren in die Flüssigphase des Umkristallisationsgemisches übergeht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfatanhydrit durch Umkristallisierung von Calciumsulfatdihydrat mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur, gekennzeichnet dadurch, daß die Umkristallisation mit Schwefelsäure bei einer H_2SO_4 -Konzentration von 40 bis 65 Gew.-%, berechnet auf die Menge der Flüssigphase des Umkristallisationsgemisches, durchgeführt wird und für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 3μ eine Temperatur zwischen 40 und $90^\circ C$ und eine Verweilzeit von 5 bis 30 Minuten und für die Erzeugung von Calciumsulfatanhydrit mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 20μ eine Temperatur zwischen 20 und $45^\circ C$ und eine Verweilzeit von 30 Minuten bis 3 Stunden eingehalten werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umkristallisation in Anwesenheit di-, tri- und/oder pentavalenter Metallverbindungen durchführt.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man als mehrwertige Metallverbindungen Salze von Eisen, Zink, Aluminium, Chrom und/oder Vanadium benutzt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Menge mehrwertiger Metallverbindungen von 0,01 bis 1 Gew.-%, berechnet als Metall in bezug auf das gesamte Umkristallisationsgemisch, verwendet.

5. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Menge mehrwertiger Metallverbindungen von 0,02 bis 0,2 Gew.-%, berechnet als Metall in bezug auf das gesamte Umkristallisationsgemisch, benutzt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man bei der Herstellung von Phosphorsäure aus Phosphaterz und Schwefelsäure anfallendes Calciumsulfatdihydrat gebraucht.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß man aus dem bei der Umkristallisation anfallenden Gemisch das Calciumsulfatanhydrit abscheidet und die restliche, verdünnte Schwefelsäure zum Aufschließen von Phosphaterz benutzt.