

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66031

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VI.1966 (P 115 037)

Pierwszeństwo: 29.VI.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 12m,11/46

MKP CO1f 11/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: Günther Herzog, Heinz Wöckel, Werner Riesel

Właściciel patentu: VEB Chemiewerk Coswig, Coswig (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób odfluorowania fosfogipsu

1

Wynalazek dotyczy sposobu odfluorowania fosfogipsu otrzymywanego ubocznie przy wytwarzaniu kwasu fosforowego metodą mokrą za pomocą kwasu siarkowego.

Sposób ten umożliwia następne zastosowanie odfluorowanego fosfogipsu jako surowca w procesie wytwarzania kwasu siarkowego z gipsu metodą kontaktową.

Proces wytwarzania kwasu fosforowego metodą mokrą polegający na działaniu kwasem siarkowym na fosforany jest ogólnie stosowany ze względu na dostępność używanych surowców a także mało skomplikowaną technologię, która przy obecnym, wysokim stopniu udoskonalenia zapewnia wysokie wydajności.

Niedogodnością powyższego procesu jest tworzenie się w wyniku reakcji kwasu siarkowego z wapniem, zawartym w fosforanach znacznych ilości siarczanu wapnia w postaci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o wilgotności 20—30%, zanieczyszczonego nierozłożonymi fosforanami, oraz związkami fluoru a także śladowymi ilościami pierwiastków ziem rzadkich występujących normalnie w fosforanach.

Ilości uzyskiwanego produktu odpadowego są bardzo znaczne tak, że np. przy przerobieniu 1 tony koncentratu apatytu Kola otrzymuje się przeciętnie 2 tony produktu odpadowego.

Otrzymany siarczan wapnia zwany fosfogipsem zawiera ponadto pewne ilości rozpuszczalnego w

2

wodzie kwasu fosforowego, który nie został całkowicie usunięty w procesie wymywania.

Fosfogips otrzymany w prawidłowo przebiegającym procesie zawiera przeciętnie 0,5—1,0% P_2O_5 w tym 30—50% w postaci nierozpuszczalnej; 0,2—3,0% fluoru oraz 40—50% wody.

Możliwości wykorzystania gipsu odpadowego zależą przede wszystkim od jego jakości i składu chemicznego, a także choć w mniejszym stopniu, od aspektów ekonomicznych, związanych ściśle z warunkami lokalnymi.

Dotychczas większość zakładów produkujących kwas fosforowy metodą mokrą nie wykorzystuje gipsu odpadowego, lecz odprowadza go do jezior lub większych rzek, co wymaga ogromnych ilości wody w celu uniknięcia zaszlamowania rzek lub jezior. Stąd też wiele zakładów wybudowano w pobliżu wybrzeża morskiego.

Przy innej lokalizacji gips odpadowy składa się na hałdy, co pociąga za sobą dodatkowe koszty i wymaga znacznych powierzchni gruntu.

Z powyższego wynika, że usuwanie gipsu odpadowego bez ograniczeń nie zawsze jest możliwe, a ponadto wiąże się ze zwiększonymi nakładami, co stanowi istotną niedogodność omówionego procesu. Niedogodności tych można uniknąć wykorzystując fosfogips jako surowiec w procesie wytwarzania kwasu siarkowego metodą kontaktową, przy czym korzystne jest połączenie tego procesu

w jeden cykl produkcyjny z procesem wytwarzania kwasu fosforowego metodą mokrą.

Przy bezpośrednim zastosowaniu fosfogipsu względnie produktu jego kalcynacji do wytwarzania kwasu siarkowego większość zawartego w nim fluoru przechodzi do gazów piecowych, a ponieważ fluor wywiera wyjątkowo szkodliwy wpływ na wszystkie stosowane obecnie masy kontaktowe, więc gazy przed wprowadzeniem do reszty reaktora muszą być całkowicie odfluorowane. Proces odfluorowania gazów piecowych jest łatwy do przeprowadzenia przy niskiej zawartości fluoru, natomiast przy takich zawartościach fluoru jakie występują w odpadowym fosfogipsie, proces ten jest zbyt kosztowny zwłaszcza, że strata dwutlenku siarki podczas wymywania fluoru z gazów jest szczególnie wysoka.

Znane są sposoby odfluorowania związków zawierających fluor zwłaszcza fluorek wapnia za pomocą reakcji z kwasem siarkowym, w procesie wytwarzania kwasu fluorowodorowego, jednak procesy te charakteryzują się tą wadą, iż w warunkach technologicznych prowadzą do otrzymania produktu odpadowego, zawierającego znaczną ilość fluoru.

Znany jest również z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2504544 proces klinkierowania stosowany przy wytwarzaniu kwasu fosforowego polegający na traktowaniu fosforanów stężonym 98% kwasem siarkowym i następnym mieszanii i ogrzewaniu w temperaturze 200—240°C, prowadzącym do usunięcia 90% fluoru. Jednak przy zastosowaniu tej metody przy użyciu fosforanów zawierających 3—4% wagowych fluoru z 1 tony fosforanu uzyskuje się 1,5 tony fosfogipsu odpadowego o zawartości 0,2—0,3% fluoru.

Celem wynalazku jest odfluorowanie fosfogipsu w takim stopniu, ażeby nadawał się on jako surowiec do wytwarzania kwasu siarkowego metodą kontaktową, to znaczy, aby zawierał tylko taką ilość fluoru, która nie wymagałaby dodatkowej obróbki gazów wprowadzanych do reaktora a jedynie obejmowała normalne oczyszczenie gazów to jest takie, jak w przypadku stosowania pirytów jako surowca do wytwarzania H_2SO_4 .

W sposobie według wynalazku włącza się do procesu wytwarzania kwasu fosforowego kalcynację fosfogipsu w celu uzyskania anhydrytu uwolnionego od związków fluoru i nadającego się jako produkt wyjściowy do wytwarzania kwasu siarkowego.

Stwierdzono, że nadmierną ilość fluoru można łatwo usunąć poddając kalcynacji gips odpadowy, zawierający kwas siarkowy w ilości wystarczającej do rozkładu związków fluorowych. W najprostszym sposobie efekt ten osiąga się mieszając rozcieńczony kwas siarkowy z gipsem odpadowym lub korzystnie przemysławając fosfogips rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wymienione metody wprowadzania kwasu siarkowego do gipsu odpadowego wiążą się jednak z dodatkowymi nakładami pracy i środków technicznych, których jak stwierdzono, można uniknąć przez wprowadzenie do fosfogipsu odpowiedniej ilości kwasu siarkowego w czasie sączenia i przemysławania go w procesie wytwarzania kwasu

fosforowego metodą mokrą. Według dotychczasowych metod otrzymywania kwasu fosforowego metodą mokrą uzyskany fosfogips intensywnie przemysławano wodą aż do odczynu praktycznie obojętnego.

Sposobem według wynalazku wytrącony działaniem kwasu siarkowego fosfogips przemysławia się po odsączeniu 0,2—20% korzystnie 12% roztworem kwasu siarkowego, przy czym dobiera się roztwór o takim stężeniu kwasu aby ilość kwasu siarkowego wprowadzonego do fosfogipsu wynosiła 2,5—3,0 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową fluoru występującego w wilgotnym fosfogipsie. Jeżeli odsączony fosfogips, zawierający kwas siarkowy i fluor w wyżej podanych proporcjach podda się procesowi kalcynacji w temperaturze 200—400°C, wówczas proces całkowitego odfluorowania przebiega bardzo łatwo i nie powoduje żadnych trudności przy odprowadzaniu gazów piecowych (np. obniżenia punktu rosy i skraplania gazu).

W sposobie według wynalazku wprowadzenie kwasu siarkowego do fosfogipsu przebiega bardzo łatwo, gdyż proces ten sprowadza się do zastąpienia wody, występującej zazwyczaj w fosfogipsie w ilości 20—25% roztworem kwasu siarkowego o odpowiednim stężeniu odpowiednio dobranym do ilości fluoru występującego w tym placku, przy czym ilości fluoru i % zawartość fazy wodnej oblicza się za pomocą prostych oznaczeń analitycznych.

Jeśli placek filtracyjny zawiera np. 1% fluoru i 25% fazy ciekłej, wówczas dla osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego odpowiadającego 2,5—3,0 częściom wagowym kwasu siarkowego na 1 część fluoru, zawartego w wilgotnym placku pofiltracyjnym, konieczne jest zastąpienie fazy ciekłej 10—12% roztworem kwasu siarkowego. Podane przykładowo stężenie kwasu siarkowego w fosfogipsie osiąga się przez przemysławanie placka fosfogipsu roztworem kwasu siarkowego o stężeniu odpowiednio dobranym t.j. 5—6% aż do momentu uzyskania odcieku stanowiącego 10—12% roztwór kwasu siarkowego.

Przy wyższej zawartości fluoru w fosfogipsie stosuje się kwas siarkowy o wyższym stężeniu, natomiast przy niższej zawartości fluoru odpowiedni jest kwas siarkowy o stężeniu niższym. Można jednak stosować również roztwór kwasu siarkowego o wyższym stężeniu, zwłaszcza wówczas, jeśli fosfogips przemysławany jest w ciągu krótkiego okresu czasu odpowiednią ilością wodnego roztworu kwasu. Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku konieczne jest określanie żądanych ilości kwasu i wody jak i oznaczanie stężenia kwasu siarkowego w odcieku.

Sposób według wynalazku wyjaśniają podane niżej przykłady.

Przykład I. Próba a) 50 g wilgotnego fosfogipsu o zawartości 42,3% wody przemysławano na filtrze 35,9 ml kwasu siarkowego, zawierającego 124,8 g H_2SO_4 w 1000 ml roztworu. Po dokładnym odsączeniu osadu otrzymano produkt, który w 1 g zawierał 10,7 mg F 32,3 mg H_2SO_4 . Próba b) 50 g gipsu fosforowego jak w próbie a) przemysławano tylko wodą, po czym osad odsączono jak w próbie a).

Produkty otrzymane w próbie a) i b) poddano kalcynacji w temperaturze 400°C prowadzonej do 39% utraty ciężaru, przy czym dla porównania w tych samych warunkach kalcynowano gips nie poddawany wyżej wymienionym obróbkom oznaczony symbolem c w niżej podanej tablicy.

Tablica

Próba	Zawartość w % fluoru w fosfogipsie		Odfluorowanie %
	przed kalcynacją	po kalcynacji	
a	0,22	0	100
b	0,22	0,0737	33,5
c	0,22	0,22	0

Przykład II. W celu wytworzenia kwasu fosforowego wprowadzano do reaktora koncentrat apatytu Kola w ilości 90 kg/godzinę, przy dodawaniu 90% kwasu siarkowego w ilości 64,3 kg/godzinę,

po czym placek pofiltracyjny przeemywano 12% H_2SO_4 stosując 216 kg kwasu w ciągu 1 godziny. Placek ten zawierał kwas siarkowy w ilości odpowiadającej proporcji około 3,0 częściom wagowych kwasu na 1 część wagową fluoru. Po procesie kalcynowania w temperaturze 400°C otrzymano anhydryt całkowicie pozbawiony fluoru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odfluorowania fosfogipsu otrzymywanego ubocznie przy wytwarzaniu kwasu fosforowego metodą moką za pomocą kwasu fosforowego, **znamienny tym**, że wytrącony działaniem kwasu siarkowego fosfogips przeemywa się po odsączeniu 0,2—20% roztworem kwasu siarkowego o tak dobranym stężeniu, aby ilość kwasu siarkowego wprowadzonego do fosfogipsu wyniosła 2,5—3,0 części wagowych kwasu w przeliczeniu na 1 część wagową fluoru, a następnie wilgotny osad pofiltracyjny poddaje się kalcynacji w temperaturze 200—400°C.