

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 119 692

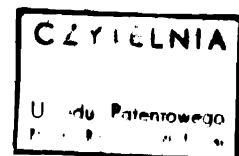
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.03.80 (P. 222735)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984



Int. Cl.³

C01F 11/46
C01B 25/222
C04B 11/02

Twórcy wynalazku: Henryk Górecki, Antoni Kuzko, Helena Górecka,
Lesława Pietras

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania fosfogipsu

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania odpadowego fosfogipsu, wytwarzanego w ekstrakcyjnej metodzie otrzymywania kwasu fosforowego, dla potrzeb technologii materiałów budowlanych i konstrukcyjnych, od związków uranu i radu, a także związków fluoru i fosforu.

Znane są z monografii A.V.Slack „Phosphoric Acid” wyd. M.Dekker, New York 1968, sposoby ekstrakcyjne rozkładu surowców fosforowych kwasem siarkowym. W sposobach tych powstaje roztwór porożładowy zawierający od 28–32% mas. P_2O_5 oraz krystaliczny odpad tzw. fosfogips, którego głównym składnikiem w metodach dwuwodnianowych jest dwuwodny siarczan wapnia. Ilość tego odpadu przewyższa znacznie masę produktu. Osad ten oddziela się od roztworu porożładowego na drodze filtracji i przeciwwadowego przemycania, przy czym objętość wody stosowana w tym procesie jest ściśle ograniczona bilansem wodnym metody. Powszechnie stosuje się składowanie fosfogipsu w pobliżu wytwórni nawozowych oraz zatapianie w oceanach. Wymienione sposoby w każdym przypadku stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego, skutki czego obserwuje się już obecnie.

Próby utylizacji przemysłowej fosfogipsu wykazały, że niezależnie od stosowanych metod wysoka zawartość w tym odpadzie zanieczyszczeń powoduje trudności eksploatacyjne w procesach utylizacyjnych. Pogorszeniu ulega również jakość wytworzonych z tego odpadu produktów.

W surowcach fosforowych nadających się do przerobu na ekstrakcyjny kwas fosforowy stosunek CaO/P_2O_5 zawarty jest w przedziale od 1,35 do 1,65, a więc w wyniku procesu ekstrakcyjnego powstaje od 4,0 do 5,5 t fosfogipsu przy przerobie 1 t P_2O_5 . W praktyce masa tego odpadu jest wyższa od 20–40% ze względu na wilgotność fosfogipsu i zanieczyszczenia mineralne. Paradoxem technologicznym jest więc sytuacja, w której masa wilgotnego odpadu dwukrotnie przewyższa masę produktu jakim jest roztwór kwasu fosforowego. Konsekwencją takiej proporcji strumieni, przy masowym charakterze produkcji są olbrzymie trudności nie tylko z utylizacją tego odpadu ale również z jego składowaniem na terenach przyfabrycznych. Odpad fosfogipsowy zawiera od 0,8 do 2,0% mas. P_2O_5 w formie rozpuszczalnych fosforanów, jonu HPO_4^{-2} wbudowanego izomorficznie w sieć fosfogipsu, oraz w formie nierozłożonego surowca fosforowego. W odpadzie tym zawarte są ponadto związki glinu, żelaza, magnezu, krzemu, sodu, potasu, a także wysoka zawartość fluoru często przekraczająca 2% mas. F.

Poważnym utrudnieniem w stosowaniu fosfogipsu do wytwarzania materiałów budowlanych jest jego radioaktywność spowodowana zawartością w nim radu i uranu, zawartych pierwotnie w surowcach fosforowych. Problem ten jest szczególnie istotny przy przetwarzaniu surowców fosforowych pochodzenia osadowego, powszechnie zresztą stosowanych do przetwarzania surowców fosforowych na nawozy. Surowce te zawierają od 20 do 200 g U/g, a zawartość w nich radu określana ich aktywnością promieniotwórczą wynosi od $185 \cdot 10^{22}$ do $370 \cdot 10^{22}$ Bq/g. Wytworzone w metodzie ekstrakcyjnej fosfogipsy mają radioaktywność od $111 \cdot 10^{22}$ do $222 \cdot 10^{22}$ Bq/g i zawierają od 20 do 200 g/g U. Zastosowanie tego odpadu bezpośrednio do wytwarzania elementów konstrukcyjnych stworzyłoby warunki, w których istniałoby zwiększone ryzyko zachorowania na raka płuc. Sytuacja taka powodowana byłaby emisją radioaktywnego radonu powstającego w wyniku przemian izotopów zawartych w fosfogipsie. Niezbędne jest więc wyeliminowanie tej własności odpadu, lub też zredukowanie do poziomu nie stanowiącego zagrożenie dla zdrowia użytkowników. Według danych z publikacji w Phosphorus and Potassium, w Wielkiej Brytanii istnieje zakaz stosowania elementów budowlanych wytwarzanych z fosfogipsu o radioaktywności przewyższającej $92,5 \cdot 10^{22}$ Bq/g.

Znany jest, z polskiego opisu patentowego nr 116 006 sposób przemysłu odpadowego fosfogipsu powstającego przy rozkładzie mineralnego surowca fosforowego kwasem siarkowym. W sposobie tym przemysł prowadzi się systemem przeciwpłukowym na wielostrefowym filtrze, na którego ostatnią strefę wprowadza się wodę a popłuczki filtracyjne zwraca się do etapu rozkładu, a do cieczy płukających wprowadza się roztwór kwasu siarkowego o stężeniu od 20 do 98% wagowych.

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania z fosfogipsu zanieczyszczeń w postaci związków uranu i radu, a także fluoru i fosforu, polegającego na rozkładzie surowca fosforowego kwasem siarkowym.

Istota wynalazku polega na tym, że fosfogipsową pulpę filtracyjną poddaje się hydraulicznej klasyfikacji, zawierając najdrobniejszą frakcję kryształów do reaktorów rozkładu, po czym pulpę wprowadza się na filtr i po oddzieleniu roztworu porozkładowego zawierającego od 28 do 40% masowych P_2O_5 i od 0,005 do 0,015% masowych U, placek filtracyjny przemysłu prowadzi się przeciwpłukowo roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od 2 do 10% i następnie osad fosfogipsu repulpuje się w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu od 1 do 10% przy stosunku fazy stałej do ciekłej od 1:1 do 1:3. Proces prowadzi się w temperaturze od 20 do 60°C i w czasie przemysłu od 0,1 do 2,0 godzin. Na zakończenie pulpę odfiltruje się i przemysłu wodą a filtrat i popłuczki zwraca się do procesów początkowych. Wyodrębnienie z osadu fosfogipsu związków fosforu sprawia, że podwyższeniu ulega sprawność fosforowa metody ekstrakcyjnej.

Sposób powoduje zmianę obiegu uranu w obrębie obiektu technologicznego. Do osadu fosfogipsu przechodzi wówczas tylko 10% uranu pierwotnie zawartego w surowcu fosforowym, pozostała część przemieszczana jest do kwasu fosforowego co przy zastosowaniu procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej uranu sprawia, że realny jest odzysk około 85% uranu zawartego w surowcach fosforowych.

W procesie będącym przedmiotem wynalazku przez zastosowanie procesu repulpcji uzyskuje się efekt desorpcji związków uranowych fosforanowych oraz fluorowych, zaadsorbowanych na powierzchni fosfogipsu. Zastosowanie ponadto procesu hydraulicznej klasyfikacji umożliwia oddzielenie najdrobniejszej frakcji kryształów, na której powierzchni zaadsorbowana jest największa ilość tych zanieczyszczeń. Desorbowane związki przechodzą do fazy ciekłej i wraz z nią zostają zwrócone do procesu rozkładu surowca fosforowego. Uzyskany w efekcie zastosowanych operacji odpad zawiera o około 50% niższą ilość tych zanieczyszczeń i jego radioaktywność zredukowana jest do poziomu 20–25 pCi/g, a więc jest przydatnym surowcem dla potrzeb technologii wytwarzania budowlanych elementów gipsowych. W przypadku pozyskiwania uranu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, stosowanie sposobu umożliwia zwiększenie sprawności procesu odzysku uranu o około 20%, gdyż uran zaadsorbowany na powierzchni fosfogipsu regenerowany jest w procesie repulpcji z kwasem siarkowym i przemieszczany do strumienia kwasu ekstrakcyjnego.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie oczyszczania fosfogipsu wytwarzanego w dwuwodniowej metodzie otrzymywania kwasu siarkowego.

P r z y k ł a d. 1000 kg surowca Floryda 68BPL zawierającego 32,5% mas. P_2O_5 , 3–6% F, i 0,013% U, o radioaktywności 92,4 pCi/g rozkłada się w sposób ciągły roztworem kwasu siarkowego zawierającego 96% mas. H_2SO_4 w ilości 710 kg/h. Kwas siarkowy przed wprowadzeniem do reaktora rozcieńcza się 3,0 m³ popłuczek filtracyjnych o gęstości 1,2 g/cm³, zawierających 20% P_2O_5 oraz 4,8% H_2SO_4 , 0,007% U. Pulpę porozkładową stanowiącą zawieszinę fosfogipsu w roztworze kwasu fosforowego w ilości 10400 kg/h poddaje się hydraulicznej klasyfikacji zwracając do reaktora 5100 kg/h a 5300 kg/h pulpy zawierającej populację kryształów o znacznie wyższym uziarnieniu, wprowadza się do procesu filtracji. Pulpę tę odfiltruje się i przemysłu w sposób przeciwpłukowy. W procesie filtracji uzyskuje się 1100 kg/h roztworu kwasu fosforowego o stężeniu 28,9% P_2O_5 i 0,010% U z którego odzyskuje się uran, a następnie przerabia się na nawozy wieloskładnikowe. Fosfogips

przemywa się przeciwwądowo wprowadając na ostatnią strefę mycia 2800 kg/h roztworu A zawierającego 0,48% P_2O_5 , $5 \cdot 10^{-4}\%$ U, 7,7% H_2SO_4 . Przemyty w ten sposób fosfogips wprowadza się w sposób ciągły do mieszalnika, do którego wprowadza się w sposób ciągły 270 kg/h roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 65 % H_2SO_4 oraz 1680 kg/h roztworu B zawierającego $4,2 \cdot 10^{-4}\%$ U, 3,0% H_2SO_4 , 0,2% P_2O_5 . Wytworzoną w ten sposób pulę krystaliczną miesza się przy zachowaniu czasu przebywania 0,5 h w temperaturze $45^\circ C$ i następnie filtruje się na filtrze obrotowym uzyskując 2800 kg/h roztworu A, po czym placek filtracyjny przemywa się przeciwwądowo wodą w ilości 1430 kg/h, a popłuczki w ilości 1680 kg/h stosuje się w procesie repulpacji jako roztwór B. Przemyty w ten sposób fosfogips w ilości 2300 kg/h o wilgotności 30,4% H_2O zawiera 0,41% P_2O_5 rozp., 0,05 rozp. H_2O , 0,5% F i $5,6 \cdot 10^{-4}$ U. Radioaktywność tego półproduktu wynosi $53,26 \cdot 10^{22}$ Bq/g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania fosfogipsu z zanieczyszczeń w postaci związków uranu i radu a także związków fluoru i fosforu polegający na rozkładzie surowca fosforowego kwasem siarkowym, z n a m i e n n y t y m, że fosfogipsową pulę przed filtracją poddaje się hydraulicznej klasyfikacji, zawracając najdrobniejszą frakcję kryształów do reaktorów rozkładu, po czym pulę tę wprowadza się na filtr i po oddzieleniu roztworu porożkładowego, zawierającego od 28 do 40% masowych P_2O_5 i od 0,005 do 0,015% masowych U, placek filtracyjny przemywa się przeciwwądowo roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 2 do 10% masowych H_2SO_4 i następnie osad fosfogipsu repulpuje się w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 1–10% masowych przy stosunku fazy ciekłej do stałej od 1:1 do 3:1, w temperaturze od 20 do $60^\circ C$ i czasie przemywania od 0,1 do 2 godzin, po czym pulę tę ofiltrowuje się i przemywa wodą, a filtrat i popłuczki zawraca się do procesów poprzedzających operację.