

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68933

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.III.1968 (P 126 017)

Pierwszeństwo: 07.IV.1967 Austria

Opublikowano: 15.II.1974

Kl. 12m,11/46

MKP C01f 11/46

Współtwórcy wynalazku: Wolfgang Gauster, Walter Müller, Ferdinand Weinrotter

Właściciel patentu: Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz (Austria)

Sposób usuwania związków fluoru i fosforanów z gipsu, otrzymywanego przy wytwarzaniu kwasu ortofosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania związków fluoru i fosforanów, głównie fosforanu wapnia, z gipsu, otrzymywanego przy wytwarzaniu kwasu ortofosforowego przez rozkład fosforytów kwasem siarkowym.

Przy wytwarzaniu kwasu ortofosforowego przez działanie kwasem siarkowym na fosforyt, na 1 tonę P_2O_5 zawartego w fosforycie otrzymuje się około 5 ton gipsu, stanowiącego produkt odpadowy, który dotychczas nie był wykorzystywany. Jednakże ze względu na obostrzenia przepisów dotyczących zanieczyszczania wód produktami odpadowymi oraz z uwagi na wzrastające zapotrzebowanie na wysokoprocenowe nawozy fosforowe i wzrastającą w związku z tym produkcję kwasu fosforowego, dalsza przeróbka odpadowego gipsu staje się konieczna.

Niewielkie ilości gipsu otrzymywanego przy produkcji kwasu fosforowego wykorzystuje przemysł materiałów budowlanych do wyrobu płyt oraz przemysł cementowy jako regulatora procesu wiązania, jak również pewne ilości tego materiału stosuje się do wyrobu siarczanu amonowego. Łączne ilości przerabianego w ten sposób gipsu są jednak niewielkie.

Wiadomo, że gips lub anhydryt z określonymi ilościami dodatków oraz z węglem lub koksem jako środkiem redukującym miesza się w piecach obrotowych i spieka. Ulatuje przy tym dwutlenek siarki, który w odpowiednim urządzeniu przerabia

2

się na kwas siarkowy, podczas gdy pozostałość po ochłodzeniu miełe się i stosuje jako dodatek do cementu zgodnie z normami. Korzystne byłoby stosowanie do tego celu gipsu otrzymywanego przy produkcji kwasu fosforowego, gdyż w ten sposób można by w pewnej mierze zawracać do obiegu kwas siarkowy, niezbędny przy produkcji kwasu fosforowego. Umożliwiłoby to również przeprowadzanie wapnia zawartego w fosforycie w postaci cenną z technicznego punktu widzenia.

Jednakże użycie do omawianego celu gipsu w takiej postaci, w jakiej otrzymuje się go przy produkcji kwasu fosforowego, nie jest możliwe, gdyż zawiera związki fluoru i fosforan, głównie fosforan wapnia, jako główne szkodliwe zanieczyszczenia.

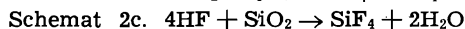
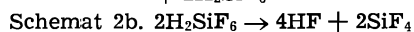
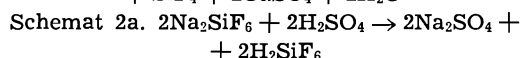
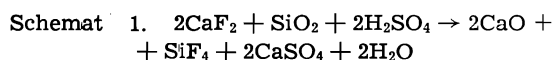
Podczas gdy fosforan wapnia, niezależnie od postaci, w jakiej występuje w gipsie, obniża początkową wytrzymałość cementu i cement zawierający powyżej 1% P_2O_5 nie odpowiada normom, to fluor zawarty w branych tu pod uwagę ilościach nie wywiera wprawdzie szkodliwego wpływu na jakość cementu, ale działa szkodliwie, jeżeli występuje w postaci fluorku wapnia, który tworzy w piecu fazę stopioną. Fluorki i krzemofluorki tworzą poza tym z kwasem krzemowym, zawartym zwykle w surowej mączce, lotny czterofluorek krzemu, który działa szkodliwie na katalizator, stosowany do wyrobu kwasu siarkowego.

W celu umożliwienia prawidłowego przebiegu procesu wypalania i procesu wytwarzania kwasu

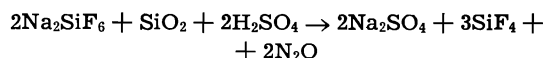
siarkowego oraz w celu umożliwienia otrzymywania cementu odpowiadającego normom, konieczne jest daleko idące usuwanie fluoru oraz fosforanu wapnia z gipsu, otrzymywanego przy wyrobie kwasu fosforowego. Próby usuwania związków fluoru oraz fosforanów z tego gipsu przez wymywanie wodą zawiiodły, gdyż wprowadzie znaczne ilości związków zawierających fluor przechodzą przy tym do roztworu, ale zawartość fosforanu w gipsie maleje tylko bardzo nieznacznie.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że fosforan wapnia może być wymyty z gipsu za pomocą wody, jeżeli gips podda się uprzednio kalcynowaniu na półwodzian lub anhydryt. Należy jednak unikać wyprażania gipsu w zbyt wysokiej temperaturze, gdyż wówczas tworzą się fosforany dwu- oraz trójwapienne, nierozpuszczalne w wodzie.

Stwierdzono również, że fluor zawarty w gipsie otrzymywanym przy wytwarzaniu kwasu fosforowego występuje w postaci fluorku wapnia i fluorokrzmianów, a mianowicie około 80% fluoru występuje w postaci soli kwasu fluorokrzmowego, przy czym stosunek zawartości tego związku do fluorku wapnia zależy od rodzaju użytego fosforytu. Zarówno fluorki, jak i sole kwasu fluorokrzmowego przy ogrzaniu reagują z kwasem krzemowym i kwasem siarkowym, przy czym powstaje gazowy czterofluorek krzemu, jak to przedstawiono w niżej podanych schematach 1, 2a, 2b i 2c:



Reakcję przebiegającą według schematów 2a, 2b oraz 2c można ująć następująco:



Gips otrzymywany przy wytwarzaniu kwasu fosforowego zawiera wprowadzie pewne ilości krzemionki oraz wolnego kwasu siarkowego, które przy ogrzewaniu powodują częściowe odszczepianie fluoru. Jednakże w celu całkowitego uwolnienia gipsu od fluoru, trzeba ogrzać gips dopiero po dodaniu krzemionki w dowolnej postaci oraz kwasu siarkowego, przy czym dodawane ilości powinny być co najmniej tak duże, aby równały się ilościom stechiometrycznym, wynikającym z podanych wyżej schematów 1 oraz 2.

Sposób usuwania fluoru i fosforanu z gipsu otrzymywanego przy wytwarzaniu kwasu fosforowego przez działanie kwasem siarkowym na minerały fosforanowe polega według wynalazku na tym, że gips zawierający tyle wilgoci, ile pozostaje w nim po odfiltrowaniu go, miesza się z co najmniej taką ilością krzemionki i kwasu siarkowego, że wraz z zawartymi już w gipsie ilościami krzemionki i wolnego kwasu siarkowego stanowią one ilości stechiometrycznie konieczne dla uwolnienia z gipsu zawartych w nim związków fluoru. Otrzyma-

mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 200—400°C w ciągu 3—30 minut, a następnie chłodzi, płucze wodą i oddziela anhydryt od wody.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że dodawanie krzemionki i kwasu siarkowego przeprowadza się podczas prażenia, przy czym korzystnie jest dodawać kwas siarkowy o dużym stężeniu. Czterofluorek krzemu ulatujący z odprowadzanymi gazami absorbuje się w wodzie, ewentualnie po uprzednim odpyleniu gazów. Otrzymywany jako produkt uboczny kwas fluorokrzmowy jest cennym surowcem do wytwarzania związków zawierających fluor, na przykład fluorku glinowego.

Jest rzeczą konieczną prowadzić proces prażenia w temperaturze wyższej niż 200°C, gdyż w przeciwnym razie powstały anhydryt ulega ponownemu uwodnieniu podczas płukania, które następuje po wyprażeniu. Z drugiej zaś strony należy unikać prażenia w temperaturze powyżej 400°C, gdyż wówczas rozpuszczalny w wodzie fosforan wapnia przekształca się w nierozpuszczalny. Czas prażenia zależy od zastosowanej temperatury i na przykład w temperaturze 200—250°C czas ten wynosi 15—30 minut, podczas gdy w temperaturze 300—400°C wystarcza prażenie w ciągu 3—10 minut. Po ochłodzeniu wyszlamowuje się otrzymany anhydryt wodą, przy czym fosforan wapnia ulega rozpuszczeniu.

Po oddzieleniu wody, uwolniony od fosforanu wapnia anhydryt miesza się z innymi dodatkami, stosowanymi przy otrzymywaniu kwasu siarkowego z gipsu. Mączka anhydrytowa otrzymana sposobem według wynalazku może być korzystnie przerabiana dalej metodą piecową i daje cement odpowiadający normom, zaś powstające przy tym gazy nie oddziałują szkodliwie na katalizator, stosowany do wyrobu kwasu siarkowego.

Przykład I. 100 g gipsu, otrzymanego przy przerobieniu północno-afrykańskiego fosforytu na kwas fosforowy, zawierającego w stosunku wagowym 24,6% wilgoci, 20,8% wody krystalicznej, 1,64% fluoru, 1,08% P_2O_5 , 0,48% SiO_2 oraz 0,85% wolnego kwasu siarkowego, miesza się z 3 g piasku i 2 ml 96% kwasu siarkowego i ogrzewa w temperaturze 250°C w ciągu 15 minut. Otrzymany anhydryt zalewa się 150 ml wody, miesza w ciągu 10 minut i odsacza. Po wysuszeniu osadu w powietrzu, otrzymany anhydryt zawiera 3,9% wody krystalicznej, 0% fluoru i 0,29% P_2O_5 .

Przykład II. 100 g gipsu opisanego w przykładzie I miesza się z 3 g piasku i 10 ml 96% kwasu siarkowego i ogrzewa w temperaturze 350°C w ciągu 5 minut. Otrzymany anhydryt miesza się w ciągu 10 minut z 150 ml wody i odsacza, uzyskując produkt zawierający 0% wody krystalicznej, 0% fluoru oraz 0,35% P_2O_5 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków fluoru i fosforanów z gipsu, otrzymywanego przy wytwarzaniu kwasu ortofosforowego przez rozkład fosforytów kwasem siarkowym, **znamienny tym**, że odsączony wilgotny gips miesza się z krzemionką i kwasem siar-

kowym użytymi co najmniej w takich ilościach, że wraz z krzemionką i wolnym kwasem siarkowym, zawartymi uprzednio w gipsie, stanowią ilości tych związków stechiometrycznie konieczne do uwolnienia związków fluoru zawartych w gipsie, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze

200—400°C w ciągu 3—30 minut, a następnie chłodzi, przepłukuje wodą i oddziela powstały anhydryt od wody.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** 5 **tym**, że krzemionkę i kwas siarkowy dodaje się podczas ogrzewania gipsu.