



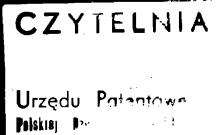
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.05.78 (P. 206635)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1983



Int. Cl.³

C01B 25/222

Twórcy wynalazku: Jerzy Schroeder, Mieczysław Lewandowski, Antoni Kuzko, Henryk Górecki, Krzysztof Zieliński, Tadeusz Poźniak, Stefan Zięba, Helena Górecka, Adam Pawełczyk, Andrzej Wysocki

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób przemywania odpadowego fosfogipsu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przemywania odpadowego fosfogipsu powstającego przy rozkładzie mineralnego surowca fosforowego kwasem siarkowym, przy otrzymywaniu kwasu fosforowego dla potrzeb przemysłu nawozów mineralnych.

Przy wytwarzaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zwłaszcza metodą dwuwodnianową, w wyniku reakcji rozkładu, powstaje roztwór kwasu fosforowego oraz krystaliczny osad siarczanu wapniowego wraz z zanieczyszczeniami mineralnymi. Ilość tego odpadu przewyższa znacznie masę produktu, gdyż na jedną tonę P_2O_5 w kwasie wytwarza się, w przeliczeniu na suchą masę, około 4,5 do 5,5 ton odpadowego fosfogipsu. Osad ten w formie drobno-krystalicznej oddziela się na drodze filtracji od roztworu kwasu fosforowego, natomiast na drodze przemywania przeciwprądowego wodą odzyskuje się z tego osadu większość czystego składnika. Popłuczki filtracyjne uzyskane w wyniku przemywania zawraca się do procesu rozkładu, natomiast przemyty osad fosfogipsu kieruje się na składowisko bądź do procesów utylizacyjnych.

Znane sposoby przemywania odpadowego fosfogipsu uzyskanego metodą ekstrakcyjną polegają na wielostopniowym przeciwprądowym przemywaniu fosfogipsu wodą o ilości ograniczonej bilansem wodnym metody. Ilość wody wprowadzanej na filtr do przemywania fosfogipsu równoważona jest sumie wody wyprowadzanej z układu w formie roztworu kwasu fosforowego o stężeniu od 27—40% P_2O_5 ,

2

w formie wody krystalicznej związanej z siarczanem wapniowym jako $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, w formie wody fizycznie związanej z fosfogipsem, którego wilgotność zawarta jest w przedziale 15—40% wag. H_2O oraz w formie kondensatu powstającego w wyparce adiabatycznej.

W przypadku rozcieńczania kontaktowego kwasu siarkowego stosowanego do rozkładu surowca fosforowego ilość wody podawana na filtr musi być pomniejszona o masę wody stosowaną do rozcieńczania tego kwasu.

Filtrację i przemywanie fosfogipsu prowadzi się na różnego typu filtrach, przy czym powszechnie stosowane są w przemyśle światowym filtry obrotowe o uchylnych celkach, a także filtry taśmowe.

Niezależnie od typu stosowanego filtra pulpa reakcyjna stanowiąca suspencję krystaliczną fosfogipsu w roztworze kwasu fosforowego podawana jest na filtr, gdzie następuje sedymentacyjne formowanie placka filtracyjnego, a następnie filtrowanie tej zawiesiny. Konstrukcja filtrów zapewnia jednostajne przemieszczanie się osadu pod kolejno usytuowane urządzenia, dozujące na osad cieczy płuczace.

Przemywanie odbywa się w sposób przeciwprądowy i polega na wprowadzeniu do każdego kolejnego nalewaka cieczy o niższym stężeniu P_2O_5 . Po ostatnim przemywaniu, prowadzonym czystą wodą, następuje odsysanie wody z placka filtracyjnego a następnie usuwanie placka filtracyjnego z płócien

filtracyjnych, które następnie płucze się ciepłą wodą.

Wskaźnik zużycia surowca fosforowego uzależniony jest głównie od wysokości strat P_2O_5 odprowadzanych w formie odpadowego fosfogipsu. Niewielkie nawet zawartości P_2O_5 w osadzie fosfogipsu powodują przy masowej produkcji znaczne straty tego składnika. Straty P_2O_5 spowodowane są niepełnym odmyciem osadu fosfogipsu, adsorpcją jonu fosforowego na powierzchni kryształów fosfogipsu oraz w kapilarach utworzonych w strukturze złoża filtracyjnego, adsorpcji związków fosforanowych takich jak $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $AlPO_4$, $FePO_4$ na powierzchni kryształów.

Jony fosforanowe wbudowywane są również izomorficznie w sieć krystaliczną siarczanu wapniowego, a także warstwowo w formie związków $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ i $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Stwierdza się również straty P_2O_5 powodowane przez aklużę roztworów zawierających P_2O_5 w zrostach agregatów krystalicznych. Znaczny udział strat P_2O_5 spowodowany jest niepełnym rozkładem surowca fosforowego, co wynika z niskiego stopnia przemiału surowców oraz otoczkowania ziaren surowca siarczanem wapniowym.

Wysokość poszczególnych form strat uzależniona jest od warunków prowadzenia procesu rozkładu surowca fosforowego, krystalizacji fosfogipsu, jak również od efektywności przemywania osadu fosfogipsu. Skuteczność przemywania jest uzależniona od formy kryształów fosfogipsu, ich wielkości oraz rozkładu uziarnienia, a w dalszej kolejności od warunków przemywania oraz stanu technicznego filtra.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przemywania odpadowego fosfogipsu powstającego przy rozkładzie mineralnego surowca fosforowego kwasem siarkowym, w którym przemywanie to prowadzi się systemem przeciwprądowym na wielostrefowym filtrze, na którego ostatnią strefę wprowadza się wodę, zaś popłuczki filtracyjne o najwyższym stężeniu odmywanego składnika zwraca się do etapu rozkładu.

Istota wynalazku polega na tym, że do cieczy płuczających wprowadza się roztwór kwasu siarkowego o stężeniu od 20% wag. do 98% wag. kwasu siarkowego, w ilości od 1 do 30% normy kwasu siarkowego stosowanej do rozkładu surowca fosforowego. Roztwór kwasu siarkowego można wprowadzać do układu bezpośrednio do stref przemywania lub do popłuczek filtracyjnych. Można też roztworem kwasu siarkowego najpierw przemywać płótna filtracyjne, w momencie po usunięciu z nich osadu fosfogipsu, a następnie roztwór kierować w przeciwnym kierunku do pozostałych stref przemywania.

Jest także możliwe wprowadzanie tego roztworu do kondensatu wytwarzanego przy chłodzeniu adiabaticznym pulpy reakcyjnej, a dopiero potem kierowanie go na płótna i następnie w przeciwnym kierunku do innych stref przemywania. Kwas siarkowy podawany na filtr może być bocznikowany z podstawowego strumienia kontaktowego kwasu siarkowego stosowanego do rozkładu surowca fosforowego, przy jednoczesnym zachowaniu stałego obciążenia całkowitego strumienia kwasu, jak również możliwe jest stosowanie do roztworu kwasu siarkowego

o stężeniu 20—70% wag. H_2SO_4 stanowiącego odpad innych technologii.

W sposobie będącym przedmiotem wynalazku przez wprowadzenie kwasu siarkowego do układu filtracyjnego zyskuje się dodatkową objętość cieczy płuczających nie zawierającej P_2O_5 . Umożliwia to więc obniżenie zawartości P_2O_5 nieodmytego.

Szczególnie korzystne jest wprowadzenie kwasu siarkowego przy wytwarzaniu roztworu produkcyjnego z procesu rozkładu zawierającego podwyższoną zawartość P_2O_5 w stosunku do metod konwencjonalnych przy zawartości 32—40% P_2O_5 , gdyż w takich warunkach ilość wody podawanej na mycie jest znacznie niższa.

Wprowadzenie kwasu siarkowego do cieczy płuczających powoduje również desorpcję związków fosforu zaadsorbowanych na powierzchni kryształów fosfogipsu, oraz w przestrzeniach kapilarnych osadu.

Wprowadzenie kwasu siarkowego o wysokim stężeniu do cieczy płuczających powoduje wzrost temperatury tych cieczy, co spowodowane jest wysokim ciepłem rozcieńczania. Wzrost temperatury cieczy płuczającej również powoduje zwiększenie skuteczności przemywania. Roztwór kwasu siarkowego przemieszczany przeciwprądowo przez filtr jak również stosowany do przemywania płócien filtracyjnych powoduje ciągle rozpuszczanie się osadów tworzących się na płótnie, przez co zwiększa się użyteczność oraz trwałość tych płócien.

W przypadku stosowania do rozkładu surowca fosforowego roztworów kwasu siarkowego będących odpadami w różnego typu technologiach, prowadzenie procesu przemywania sposobem według wynalazku jest znacznie korzystniejsze. Odpadowy kwas siarkowy z reguły posiada stężenie znacznie niższe niż kontaktowy kwas siarkowy. Wprowadzenie rozcieńzonego roztworu bezpośrednio do reaktora rozkładu powoduje ograniczenie ilości wody podawanej na filtr o ilość wody zawartej w roztworze odpadowego kwasu siarkowego.

Ponadto wprowadzenie odpadowego kwasu siarkowego do cieczy płuczających przeciwprądowo fosfogips umożliwia adsorpcję na osadzie fosfogipsu szeregu zanieczyszczeń znajdujących się w kwasie odpadowym, takich jak związki organiczne, związki żelaza, glinu itp.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w czterech przykładach wykonania zilustrowanych rysunkiem, na którym figury od 1 do 4 przedstawiają odpowiednio schematy technologiczne przykładowych sposobów od 1 do 4.

Przykład I. Do reakcyjnego układu 1 w instalacji wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wprowadza się 48 t/godz fosforowego surowca **FS** zawierającego 33,5% P_2O_5 , stosując do rozkładu 20,2 m³/godz kwasu siarkowego o stężeniu 98% wag. H_2SO_4 , rozcieńczonego współprądowo filtracyjnymi popłuczками **FP**, podawanymi z próżniowego obrotowego filtra 2 w ilości 138 m³/godz. Rozkład fosforowego surowca **FS** prowadzi się w temperaturze 78°C, schładzając reakcyjną pulę **RP**, przy użyciu adiabaticznej wyparki 3. W układzie stosuje się wymuszoną cyrkulację pulpy **RP** poprzez wyparkę 3, zachowując stosunek pulpy zwracanej do

reakcyjnego układu 1 do pulpy podawanej na filtr 2 jak 8 : 1.

Przemywanie prowadzi się systemem przeciwwądowym, podając na ostatnią strefę 4 mycia czystą wodę w ilości 15 m³/godz. Na przedostatnią strefę 5 mycia wprowadza się roztwór **R** uzyskiwany ze strefy 6 mycia płócien filtracyjnych kondensatem **K** podawanym ze skrabera 7 adiabaticznej wyparki 3, w ilości 50 m³/godz, zawierającym 0,5% wag. P₂O₅, przy czym mdo urządzenia nalewającego roztwór **R** na placek filtracyjny w przedostatniej strefie 5 wprowadza się 2 m³/godz kwasu siarkowego o stężeniu 98% wag. H₂SO₄. Filtracyjne płuczki **FP** z ostatniej strefy 4 i przedostatniej strefy 5, poprzedzającej strefę 8 zrzucania fosfogipsu **F** na taśmociągi transportujące ten odpad na składowisko, zawierające 5,4% wag. H₂SO₄ i 6,0% wag. P₂O₅, podaje się na drugą strefę 9 mycia.

Uzyskane w drugiej strefie 9 filtracyjne popłuczki **FP** podaje się do nalewaka umieszczonego nad pierwszą strefą 10 mycia. Filtracyjne popłuczki **FP** uzyskane w tej strefie zawierające 22,6% wag. P₂O₅ oraz 2,2% wag. H₂SO₄ stosuje się do rozcieńczania kwasu siarkowego podawanego do reakcyjnego układu 1.

W procesie uzyskuje się w strefie 11 filtracji 30,5 m³/godz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego **EKF** o stężeniu 29,4% wag. P₂O₅ oraz 103 t/godz odpadowego fosfogipsu **F** o wilgotności 26% wag. H₂O, zawierającego w przeliczeniu na suchą masę 0,25% wag. P₂O₅ w formie rozpuszczalnej w wodzie, 0,25% wag. P₂O₅ w formie substytucyjnej oraz 0,28% wag. P₂O₅ w formie nierozłożonego fosforowego surowca **FS**.

Przykład II. Sposób przemywania odpadowego fosfogipsu przedstawiony w drugim przykładzie różni się tym od opisanego w przykładzie pierwszym, że ma tylko trzy strefy mycia, pierwszą strefę 10, drugą strefę 9 i ostatnią strefę 4 i tym, że w strefie 6 przemywania płócien filtracyjnych stosuje się czystą wodę oraz tym, że w reakcyjnym układzie 1 do schładzania reakcyjnej pulpy **RP** stosuje się system mechanicznej wentylacji.

Przemywanie prowadzi się przeciwwądowo, przy czym na ostatnią strefę 4 mycia doprowadza się roztwór **R** uzyskany ze strefy 6 mycia płócien filtracyjnych wodą, w ilości 65 m³/godz o temperaturze 60°C. Do filtracyjnych popłuczek **FP** uzyskiwanych w ostatniej strefie 4 mycia wprowadza się kwas siarkowy o stężeniu 98% wag. H₂SO₄ w ilości 3 m³/godz, który bocznikuje się ze strumienia kwasu podawanego do reakcyjnego układu 1.

Uzyskanym roztworem filtracyjnych popłuczek **FP** zawierającym 7,9% wag. H₂SO₄ i 5,5% wag. P₂O₅ przemywa się placek filtracyjny w drugiej strefie 9 mycia, a uzyskiwanym tutaj roztworem popłuczek **FP** o stężeniu 4,8% wag. H₂SO₄ i 12,6% wag. P₂O₅ płucze się placek filtracyjny w pierwszej strefie 10 mycia, usytuowanej bezpośrednio za strefą 11 filtracji, zaś popłuczki **FP** zawraca się do reakcyjnego układu 1.

W procesie wytwarza się 27,2 m³/godz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego **EKF** o stężeniu 32% wag. P₂O₅ oraz 106 t/godz odpadowego fosfogipsu **F** o wilgotności 28,1% wag. H₂O. Osad w przeliczeniu na suchą masę zawiera 0,28% wag. P₂O₅ w formie roz-

puszczalnej w wodzie; 0,26% wag. P₂O₅ w formie substytucyjnej oraz 0,32% wag. P₂O₅ w formie nierozłożonego surowca fosforowego **FS**.

Przykład III. Sposób przedstawiony w tym przykładzie prowadzi się w takim samym układzie jak opisany w przykładzie drugim z tą różnicą, że na strefę 6 mycia płócien filtracyjnych podaje się współprądowo z 40 m³/godz wody o temperaturze 65°C, kwas siarkowy o stężeniu 65% wag. H₂SO₄ w ilości 8 m³/godz.

Uzyskanym w tej strefie roztworem **R**, zawierającym 0,1% wag. P₂O₅ oraz 15,4% wag. H₂SO₄, płucze się placek filtracyjny w drugiej strefie 9 mycia, natomiast na ostatnią strefę 4 mycia wprowadza się czystą wodę w ilości 10 m³/godz. Popłuczki **FP** ze stref 4 i 9 kieruje się do pierwszej strefy 10 mycia, przy czym uzyskany roztwór popłuczki **FP**, zawierający 24% wag. P₂O₅ i 4,9% wag. H₂SO₄ w ilości 134 m³/godz wprowadza się bezpośrednio do reakcyjnego układu 1. Do rozcieńczania 17,3 m³/godz kwasu siarkowego o stężeniu 98% wag. H₂SO₄, podawanego do reakcyjnego układu 1, stosuje się 12 m³/godz wody.

W strefie 11 filtracji uzyskuje się 29,4 m³/godz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego **EKF** o stężeniu 30,0% wag. P₂O₅. W procesie uzyskuje się po przemyciu 103 t/godz fosfogipsu **F** o wilgotności 26% wag. H₂O, zawierającego w przeliczeniu na suchą masę 0,42% wag. P₂O₅ w formie rozpuszczalnej w wodzie; 0,28% wag. P₂O₅ w formie substytucyjnej oraz 0,37% wag. P₂O₅ w formie nierozłożonego surowca fosforowego.

Przykład IV. Sposób przedstawiony w tym przykładzie prowadzi się w takim samym układzie jak opisany w przykładzie pierwszym, z tą różnicą że stosuje się tylko trzy strefy mycia, natomiast kwas siarkowy do cieczy filtracyjnych wprowadza się do strumienia kondensatu **K** za skrublerem 7. Mycie w pierwszej strefie 10 prowadzi się filtracyjnymi popłuczki **FP**, uzyskiwanymi z drugiej strefy 9 i ostatniej strefy 4 mycia, natomiast do drugiej strefy 9 mycia wprowadza się roztwór **R** uzyskiwany w strefie 6 mycia płócien filtracyjnych.

Do przemywania płócien w strefie 6 stosuje się kondensat **K** w ilości 42 m³/godz, do którego wprowadza się pohydroliyczny odpadowy kwas siarkowy **OKS** z wytwórni bieli tytanowej o gęstości 1,56 t/m³, zawierający 0,8% wag. Fe₂O₃, w ilości 4 m³/godz. Na ostatnią strefę 4 mycia podaje się wodę w ilości 20 m³/godz.

Filtracyjne popłuczki **FP** ze strefy 4 i 9 zawierają 5,6% wag. H₂SO₄ i 10,8% wag. P₂O₅.

Do rozkładu 48 t/godz fosforowego surowca **FS** w reakcyjnym układzie 1 stosuje się 20 m³/godz kwasu siarkowego o stężeniu 98% wag. H₂SO₄ rozcieńczonego popłuczki **FP** z pierwszej strefy 10 mycia, w ilości 146 m³/godz o stężeniu 22,3% wag. P₂O₅ oraz 2,3% wag. H₂SO₄. W procesie uzyskuje się 30,4 m³/godz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego **EKF** o stężeniu 29% wag. P₂O₅ oraz 99 t/godz odpadowego fosfogipsu **F** o wilgotności 23% wag. H₂O, zawierającego w przeliczeniu na suchą masę 0,22% wag. P₂O₅ w formie rozpuszczalnej w wodzie; 0,28% wag. P₂O₅ w formie substytucyjnej oraz 0,39% wag. P₂O₅ w formie nierozłożonego surowca fosforowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przemywania odpadowego fosfogipsu powstającego przy rozkładzie mineralnego surowca fosforowego kwasem siarkowym, w którym przemywanie to prowadzi się systemem przeciwprądowym na wielostrefowym filtrze, na którego ostatnią strefę wprowadza się wodę, zaś popłuczki filtracyjne o najwyższym stężeniu odmywanego składnika zwraca się do etapu rozkładu, **znamienny tym**, że do cieczy płuczających wprowadza się roztwór kwasu siarkowego o stężeniu od 20% wag. do 98% wag. kwasu siarkowego, w ilości od 1 do 30% normy kwasu siarkowego stosowanej do rozkładu surowca fosforowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór kwasu siarkowego wprowadza się bezpośrednio do stref przemywania.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór kwasu siarkowego wprowadza się do popłuczek filtracyjnych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztworem kwasu siarkowego przemywa się najpierw płótna filtracyjne, w momencie po usunięciu z nich osadu fosfogipsu, a następnie roztwór kieruje się w przeciwprądzie do pozostałych stref przemywania.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór kwasu siarkowego wprowadza się do kondensatu wytwarzanego przy chłodzeniu adiabaticznym pulpy reakcyjnej, zaś tym roztworem przemywa się najpierw płótna filtracyjne w momencie po usunięciu z nich osadu fosfogipsu, a następnie pochodzący stąd roztwór kieruje się w przeciwprądzie do pozostałych stref przemywania.

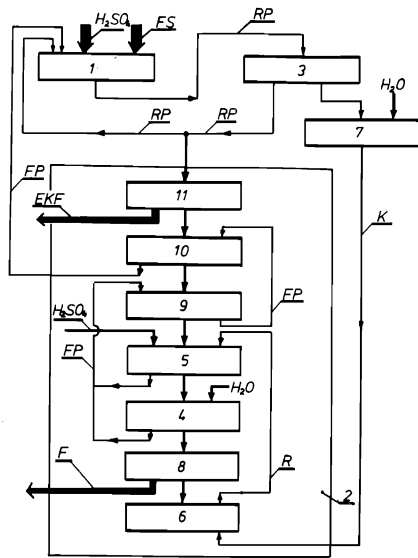


Fig. 1

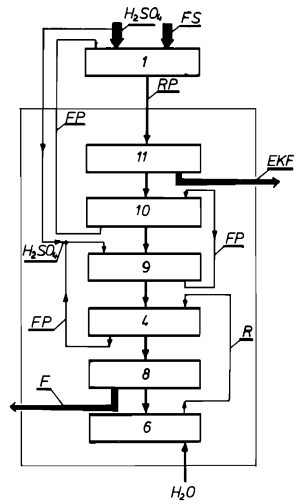


Fig 2

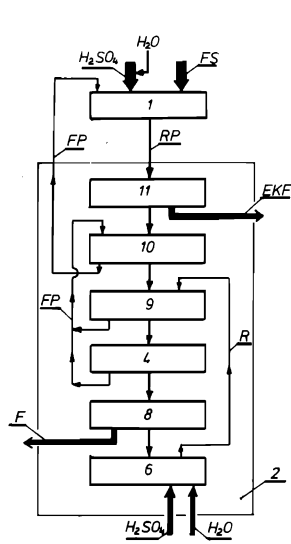


Fig 3

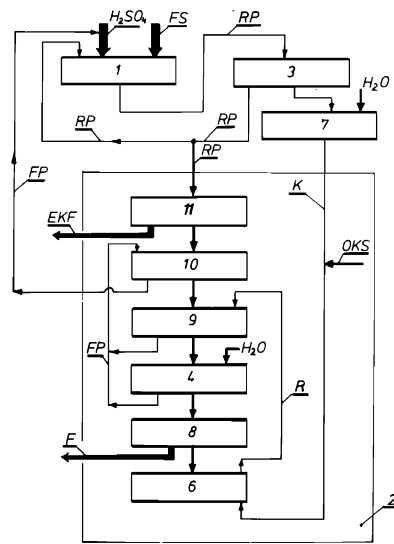


Fig. 4