

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752980 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752980

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.10.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.10.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.04.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

25.10.1974 US 518128

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •United States Gypsum Co., 101 South Wacker Drive, Chicago, Ill. 60606, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hauge, Douglas Oliver, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannettu fosfaattimenetelmä

Förbättrad fosfatprocess

United States Gypsum Company, 101 South Wacker Drive, Chicago, Illinois
60606, Yhdysvallat

Parannettu fosfaattimenetelmä - Förbättrad fosfatprocess

Tämä hakemus on jatkoa vireillä olevalle hakemukselle U.S.S.N. 190,511, joka on osittain jatkoa nyt hylätylle hakemukselle U.S.S.N. 90,542.

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää arvokkaan fosfaattiosan talteenottamiseksi fosfaatti-mineraalipitoisista aineista; ja täsmällisemmin sanoen se koskee arvokkaan fosforiosan uuttamista kemiallisesti mistä tahansa fosfaatti-mineraalipitoisesta raaka-aineesta uudella uutoshapposeoksella.

Fosforipitoisten tuotteiden tuotanto on ollut kauan toiminnassa ollutta kaupallisesti merkittävää teollisuutta ja on nopeassa nousussa kysynnän kasvaessa; erityisesti ravinnon tuottamiseksi maapallon lisääntyvälle väestölle fosforista tulee yhä merkittävämpi tekijä koko maapallon tarpeen huomioiden. Täten tarvitaan entisiä parempi menetelmä fosfaatti-pitoisten raaka-aineiden käsittelymiseksi, ja täsmällisemmin sanoen arvokkaiden fosfaattiosien uuttamiseksi ja konsentroimiseksi selektiivisesti monilukuisista fosfaattipitoisista raaka-aineista, mukaanluettuina kiviaineksen ohella kaivoksista saatavat fosfaattimalmit ja fosfaatti-jäteaineet riippumatta fosfaattipitoisen mineraalilähteen sisältämistä kemiallisista ja mineraalisista epäpuhtauksista kuten rautaoksi-

dista, aluminiumoksidista, piidioksidista, kaoliinista, jne. tai näiden määrästä.

Useimpien fosfaattituotteiden tuotantoon aikaisemmin käytetyt menetelmät edellyttävät fosfaattia sisältävän kiviaineksen käyttämistä. Fosfaattimenetelmissä käytettävän fosfaatti-kiviaineksen on oltava suhteellisen vapaa hiekasta, liejusta ja rautaoksidista, aluminiumoksidista sekä kaikista muista epäpuhtauksista, jotka kemiallisesti häiritsevät fosfaatin liuottamista ja eroittamista. Lisäksi kiviaineksesta on poistettava mineraalit, jotka ovat haitallisia kemiallisissa prosessitapahtumissa kuten suodatuksessa, kiteytyksessä, liuotuksessa jne. Toimenpiteet fosfaattimalmin muuttamiseksi fosfaattirikasteeksi ovat kalliita ja vaikuttavat haitallisesti ympäristön olosuhteisiin. Sen lisäksi, että liete saastuttaa ympärillä olevan alueen, lietettä (rautamineraalit, aluminiummineraalit ja muut hienojakoiset aineet) poistettaessa syntyy laajoja lietelammikoita, joiden eliminointi kestää vuosia. Edelleen arvokkaan fosfaattiosan prosessihukka rikastetta valmistettaessa voi olla jopa 40 prosenttia. Lisäksi useita fosfaattiraaka-ainelähteistä ei voida käsitellä sellaisin menetelmin.

Fosfaatti-kiviaineksen käsittely joko märkämenetelmällä, so. nykyisin käytettävällä kemiallisella uutosmenetelmällä, tai polttomenetelmällä tuottaa sekin huolia ympäristön saastuessa elleinryhdytä laajoihin ja kalliisiin varokeinoihin vahingollisten kemikaalien sitomiseksi.

Vaikkakin on olemassa patenteja, jotka voivat kosketella heikon hapon käyttöä, niihin liittyy joukko epäkohtia. Englantilaisessa patentissa 938,468 ja julkaistussa hollantilaisessa patenttihakemuksessa 700, 258 viitataan eräisiin yrityksiin käyttää märkämenetelmässä hyväksi heikkoa happoa, mutta tämä edellyttää muun muassa joko riittämättömän tai ylimääräisen happomäärän käyttämistä; yli- tai aliannosteisia moneen kertaan tapahtuvia lisäyksiä kiinteisiin uutosastioihin; ja monokalsiumfosfaattiuutosliuosten muodostumista. Lisäksi tutkimus osoittaa, että nämä menetelmät eivät ole koskaan saavuttaneet minkään asteista teknillistä hyväksymistä.

Tämä keksintö poistaa sekä tarpeen valmistaa fosfaattirikastetta että tästä johtuvat haittavaikutukset kuten lietelammikot jne., ja myös epämiellyttävän kemiallisen saasteen, jota syntyy valmistettaessa rikastusta fosfaattituotteita teknillisesti toteutettavissa olevalla menetelmällä.

Tämän keksinnön kohteena ja etuna on täten arvokkaan fosfaattiosan kemiallinen uuttaminen tai liottaminen mistä tahansa fosfaattimineraalipitoisesta materiaalista.

Toisena kohteena ja etuna on arvokkaan fosfaattiosan tehokas talteenotto erittäin puhtaana ja konsentroituna moninaisista fosfaattimineraalipitoisista aineista, mukaanluettuina kiviaines, kaivoksista saatavat fosfaattimalmit riippumatta niiden sisältämistä kemiallisesta liasta ja mineraalisista epäpuhtauksista tai näiden epäpuhtauksien määrästä, fosfaattipitoiset jäteaineet ja muut vaikeasti käsiteltävät ja tähän asti käyttökelvottomina pidetyt fosfaattipitoiset aineet.

Edelleen muuna kohteena ja etuna on arvokkaan fosfaattiosan tehokas talteenotto mistä tahansa fosfaattimineraalipitoisesta materiaalista, mikä poistaa tarpeen valmistaa fosfaattirikastetta ja sen haittavaikutukset mukaanluettuina lietelammikot ja haitat, jotka seuraavat ympäristön saastumisesta ja myös epämiellyttävän kemiallisen saasteen, jota syntyy jalostettaessa rikastetta fosfaattituotteiksi.

Edelleen muuna kohteena ja etuna on, että samoissa olosuhteissa valmistetaan tuotetta, joka jo sellaisenaan soveltuu sekä eläinten ravinnoksi että maanviljelyslannoitteeksi, ja on kuitenkin myös helposti muutettavissa moniksi muiksi maanviljelyksessä ja teollisuudessa käytettäviksi fosfaattituotteiksi ilman kalliita puhdistustoimenpiteitä tai ympäristöä saastumiselta suojaavia kontrollointilaitteita.

Muuna kohteena on edelleen arvokkaan fosfaattiosan uuttaminen menetelmällä, jossa on läsnä riittävä määrä vetyioneja korvaamaan fosforipitoisen raaka-aineen sisältämät kalsiumionit, jolloin muodostuu fosforihappoa, mutta jossa menetelmässä ei ole läsnä ylimäärin vetyioneja kuten nykyisissä käytettävissä menetelmissä, vaan jossa on edelleen läsnä riittävä määrä liuoksessa olevia kalsiumioneja kontrolloimaan fosfaattiosan selektiivistä uuttumista ja konsentroitumista erilleen kemiallisista ja mineraalisista epäpuhtauksista.

Edelleen muuna kohteena ja etuna on liukoisen arvokkaan fosfaattiosan uuttaminen fosfaattipitoisista malmeista tarvitsematta suorittaa menetelmävaihetta, jossa fosfaattimalmi muutetaan fosfaattirikasteeksi.

Edelleen muuna kohteena ja etuna on, että liukoinen fosfaattiosa uutetaan selektiivisesti metallien ja muiden siihen jäävien mineraalien ja kemikaalien määrien ollessa erittäin pieniä.

Edelleen kohteena ja etuna on fosfaattiosan uuttaminen tavalla, joka ei aiheuta ylimääräistä korrosiota uutoslaitteistossa ja mikä mahdollistaa halvemman laitteiston käyttämisen.

Edelleen muuna kohteena ja etuna on arvokkaan fosfaattiosan uuttaminen selektiivisesti fosfaattipitoisista aineista siten, että suodatus-apuainetta muodostuu uutosalueessa ja on näin käytettävissä edistämään

uutosliuoksen ja fosfaattipitoisen raaka-aineen rikastusperien eroittumista.

Edelleen kohteina ja etuina on, että vaahtoaminen uutosvaiheessa muodostuu erittäin vähäiseksi tai voidaan estää; osa syötettävästä raaka-aineesta voidaan käyttää pienentämään seuraavassa vaiheessa lisättävän neutralointiaineen määrää; raaka-aine rikastusparien eroittaminen uutosliuoksesta muodostuu helpoksi ja suodattuminen eri vaiheissa paranee; ja arvokkaat fosfaattiosat uuttuvat selektiivisesti muodossa, josta ne on helppo muuttaa hyvin monenlaisiksi maanviljelys- ja teollisuustuotteiksi.

Kuvio 1 kuvaa kokonaishapon normaalisuuden ja talteenotetun arvokkaan fosfaattiosan prosenttiluvun välistä suhdetta ensimmäisen uutosvaiheen aikana;

Kuvio 2 kuvaa eri suhteissa käytettyjen rikkihapon ja suolahapon muodostamien happoseosten ja talteenotetun arvokkaan fosfaattiosan prosenttiluvun välistä suhdetta ensimmäisen uutosvaiheen aikana; ja

kuvio 3 kuvaa tämän keksinnön ensisijaisen kohteen mukaista juoksu-kaaviota.

Tämä keksintö käsittää menetelmän, jolla arvokkaat fosfaattiosat uutetaan kemiallisesti fosfaattimineraali-pitoisesta raaka-aineesta, jossa menetelmässä fosfaattipitoista materiaalia käsitellään happoseoksella, fosfaattipitoinen raaka-aine saatetaan kosketuksiin noin kuuden ekvivalentin kanssa happoa ja noin yhden moolin kanssa kalsiumia fosfaattimineraali-pitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 -moolia kohden, ja poistetaan uutosliuosta, joka sisältää noin 5 - 7 % P_2O_5 :a. Lisäkohteen mukaisesti uutosliuoksen pH nostetaan noin välille 2 - 3 epäpuhtauksien saostamiseksi, jotka eroitetaan sitten nesteestä, ja sen jälkeen pH nostetaan välille noin 3 - 5 kalsiumfosfaatin saostamiseksi, joka eroitetaan sitten kiertoon palautettavaksi kelpaavasta nesteestä.

Vireillä olevissa patenttihakemuksissa U.S.S.N. 190,511 ja U.S.S.N. 90,542 laimeaa suolahappoa tai typpihappoa arvokkaan fosfaattiosan talteenottamiseksi käyttäen saatavaa etua on kuvattu kuviossa 1 nähtävällä tavalla. Nyt on todettu, että ensisijaisena kohteena arvokasta fosfaattiosaa uutettaessa on riittävän vetyionimäärän saaminen korvaamaan fosfaattimineraali-pitoisen raaka-aineen sisältämän kalsiumionimäärän jotta saataisiin valmistetuksi fosforihappoa, mutta että vetyioneja ei saa olla oleellisesti ylimäärin kuten nykyisin käytössä olevissa menetelmissä ja läsnä on oltava riittävä määrä liuoksessa olevia kalsiumioneja fluorivetyhapon konsentraation ja muodostumisen kontrolloimiseksi. Laajojen kokeiden jälkeen on todettu, että tähän ei päästä tyydyttävän hyvin käyttämällä vain yhtä laimeata happoa mutta kylläkin käyttämällä joko suolahapon tai

typpihapon ja rikkihapon happoseeksia. Täten on keksitty, että edellä mainitut ja muut tämän keksinnön kohteet ja edut ovat toteutettavissa periaatteessa saattamalla fosfaattipitoinen materiaali kosketuksiin uutos-hapon kanssa, joka sisältää suuruusluokaltaan noin 6 ekvivalenttia happoa moolia kohden fosfaattimineraalipitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 -moolia kohden ja noin moolin kalsiumia fosfaattimineraali-pitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 -moolia kohden ja poistamalla systeemistä fosforihappo-uutosliuosta, joka sisältää noin 5 - 7 % P_2O_5 :a.

Nämä olosuhteet saavutetaan lähinnä käyttämällä happoseosta, jossa on noin $3/4$ moolia suola- tai typpihappoa ja noin $1\frac{1}{8}$ moolia rikkihappoa 52 $1/3$ moolissa vettä. Edelleen on todettu, että erityisen ensisijaisen kohteen mukaisesti, arvokas fosfaattiosa voidaan saada talteen hyvin puhtaassa ja konsentroidussa muodossa poikkeuksellisen tehokkaasti monenlaisista fosfaattimineraali-pitoisista raaka-aineista lähtien käyttämällä arvokkaan fosfaattiosan selektiiviseen uuttamiseen rikkihapon ja suola- tai typpihapon vesiseosta optimisuhteiden ollessa suuruusluokkaa 0,750 moolia suolahappoa tai typpihappoa, 1,125 moolia rikkihappoa ja 52,29 moolia vettä; tai teknillisin termein sanottuna, 100-prosenttiseksi hapoksi laskien, suuruusluokaltaan noin 0,0254 tonnia suolahappoa tai 0,0438 tonnia typpihappoa, 0,1022 tonnia rikkihappoa ja 0,8724 tonnia vettä. Näiden happoseosten, joista seuraavassa käytetään nimitystä uutoshappo, määrä, joka on käytettävä tonnia kohden fosfaattimineraali-pitoisen materiaalin sisältämää P_2O_5 :a, on optimitehoon pyrittäessä suuruusluokkaa noin 15,2 tonnia. Fosfaattimineraali-pitoisen materiaalin osalta vastavat suositeltavat optimisuhteet ovat noin 0,386 tonnia suolahappoa tai noin 0,666 tonnia typpihappoa, noin 1,55 tonnia rikkihappoa ja noin 13,25 tonnia vettä fosfaattipitoisen materiaalin sisältämää P_2O_5 -tonnia kohden. Kuten kuviossa 2 käyrä osoittaa, on tietenkin ilmeistä, että näitä määriä voidaan oleellisesti vaihdella etuja sanottavasti menettämättä. Uutosliuos voidaan sitten lähinnä konsentroida ja puhdistaa khhottamalla sen pH:ta asteittain välille noin 2 - 3 ja sitten välille noin 3 - 5; ja suositeltavimmin noin 2,2:ksi, noin 2,8:ksi, ja sitten välille 3 - 5.

Patenttikirjallisuudessa julkaistuista selityksistä jyrkästi poiketen on todettu, että käytettäessä kuvion 2 parametrien puitteissa olevaa uutoshapposeosta ja konsentraatioita, tavalla, jolla fosfaattipitoinen materiaali ja uutoshappo saatettiin yhteen, ei ollut vaikutusta. Täten uutuskemikaalien lisäämisellä siten, että happokonsentraatio saadaan pysymään haluttuna, fosfaattiraaka-ainevirtauksen ja happovirtauksen ohjaami-

sella toisiaan vastaan, tai sekoittamisen vaihtelemisella ei ole ollut oleellista vaikutusta fosfaattiosan selektiiviseen uuttumiseen fosfaattimineraalipitoisista lähtöaineista. Todellista merkitystä on vain uutoshappomäärällä P_2O_5 -yksikköä kohden ja alkuperäisen uutoshapon seoshappojen konsentraatiolla. Käytettäessä huoneen lämpötilassa näitä suhteita ja konsentraatioita todettiin, että fosfaattien liukoiseksi tekevän reaktion nopeus oli niin suuri, esim. vähemmän kuin 15 minuuttia, ja epäpuhtauksien reaktionopeudet olivat niin hitaat, esim. yli 4 tuntia, että uutosliuokseen jäi epäpuhtautena vain vähän mineraalisia epäpuhtauksia.

Tällä (keksinnön mukaisella) uutoshapolla voidaan kontrolloida fosfaattimineraali-lähtöaineesta liuokseen tulevan kalsiumin määrää. Yhdistämällä mainittuja kahta happoa saadaan fosfaattia ja kalsiumia liuottava happoseos, kun taas säätämällä näiden kahden hapon suhteita saadaan sulfaattiseos, jolla kontrolloidaan tai estetään liian suuren kalsiummäärän joutuminen liuokseen. Jos uutoshapon liuoksessa olevan kalsiumin määrä ei ole saavuttanut maksimiarvoa fosfaatin uuttumisen suhteen, jonkin verran läsnä olevista vetyioneista kuluu ensin kalsiumin liuottamiseen ja jällellä oleva happo alkaa liuottaa muita fosfaattimineraalipitoiseen aineeseen liittyneitä mineraalisia epäpuhtauksia. Jos kuitenkin liuenneen kalsiumin pitoisuus on liian suuri, happoa kuluu hukkaan tuon liukoisuuden säilyttämiseen syötettävästä aineesta tapahtuvan fosfaatin uuttumisen kustannuksella.

Kuten kuvio 1 osoittaa koko läsnä olevan hapon ollessa noin 3-normaalista (tai 6 ekvivalenttia happoseosta yhtä P_2O_5 -moolia kohden, johtuen rikkihaposta, joka vaatii 2 ekvivalenttia moolia kohden) saantoprosentti on ensimmäisessä uutoksessa suurempi kuin 85 %. Käyttämällä ensisijaista ensimmäistä kontaktia, ja siinä noin 90 % uutoshapon kokonaismäärästä ja toisessa kontaktivaiheessa jällellä olevan uutoshappomäärän, tai toista uutosvaihetta, käytännössä saavutetaan yli 95 %:n saantoja. Kuten kuviossa 1 voidaan havaita kokonaishappokonsentraatiota voidaan vaihdella aralla rajoissa ensisijaisen konsentraatiosuhteen 6 ekvivalenttia happoa yhtä P_2O_5 -moolia kohden tienoilla uutostehoa oleellisesti menettämättä. Jokainen muu varianssi vaikuttaa kuitenkin tuntuvasti tehokkuuteen ja siedettävä tehon hukka riippuu kunkin fosfaattipitoisen lähtöaineen taloudellisuudesta. Täten jäte- tai hylkyaineiden osalta voidaan sietää teknillistä hukkaa, joka ei olisi hyväksyttävissä teknillisesti puhtaan korkealaatuksen malmin tai muiden markkinoimiskelpoisten raaka-aineiden osalta. Toisia uutosvaiheita käytettäessä saadaan myös suurempia saantoja ja eräissä tapauksissa on toivottavaa, että työ suoritetaan pienemmällä teholla useiden uutosvaiheiden ensimmäisessä vaiheessa.

Kuten on esitetty kuviossa 2, joka myöskin esittää kahden uutosvaiheen ensimmäisessä vaiheessa saatuja tuloksia, suolahapon tai typpihapon ja rikkihapon suhteet voivat vaihdella avarissa rajoissa optimisuhteen noin 1:4 - 1:2 tienoilla tehon siitä oleellisesti kärsimättä. Täten yleensä voidaan käyttää suurta saantoprosenttia menettämättä, seuraavia suhteita: noin $\frac{3}{4}$ moolia suolahappoa, noin $1\frac{1}{8}$ moolia rikkihappoa ja noin $52\frac{1}{3}$ moolia vettä; tai yleisemmin teknillisin termein sanoen noin 0,0216 - 0,0292 tonnia suolahappoa tai noin 0,0372 - 0,0504 tonnia typpihappoa, noin 0,0869 - 0,1175 tonnia rikkihappoa ja noin 0,7415 - 1,0033 tonnia vettä; ja fosfaattipitoinen raaka-aine saatetaan kosketuksiin uutoshapon kanssa suhteessa noin 13,7 - 16,7 tonnia uutoshappoa tonnia kohden fosfaattimeraali-pitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 :a. Suuremmat vaihtelut vaikuttavat kuitenkin huomattavasti tehokkuuteen, joskin saantoprosentti on edelleen korkea. Siedettävissä oleva tehon hukka riippuu kunkin fosfaattilähtöaineen taloudellisuudesta; ja täten edellä mainitut arvot voivat käytännössä vaihdella melkoisesti.

Uutoshapon osalta suurehkot poikkeamat edellä esitetyistä suhteista eivät yleensä ole suositeltavia koska joko liuokseen ei saada riittävästi kalsiumioneja estämään melkoisten epäpuhtausmäärien liukenemista tai liuokseen uuttuu liian paljon kalsiumioneja, josta seuraa uuttumisen kemiallinen estyminen siten, että se tulee kyllästetyksi liuenneen kalsiumin suhteen ja silloin ei ole läsnä riittävästi vapaita vetyioneja liuottamaan lisää fosfaattia. On todettu, että muodostunutta uutosluiosta on poistettava uutosalueesta sen sisältäessä noin 5 - 7 % P_2O_5 :a, ja lähinnä suunnilleen 6 - 6,5 % P_2O_5 :a. Jos uuttumisen annetaan jatkua tämän rajan yläpuolelle, uutosluios tulee kalsiumin kyllästämäksi eikä pysty uuttamaan enempää arvokasta fosfaattiosaa aiheuttamalla lisääntyvien epäpuhtausmäärien muodostumista.

Tämän fosforihappouutosluioksen suhteellisen pieniväkevyyksinen fosfaattiosa voidaan sitten eristää, puhdistaa ja konsentroida liuoksesta saostamalla osittain siinä olevat vähäiset mineraaliset aineet kuten pääasiallisesti aluminium, rauta ja fluoridi. Se voidaan sen jälkeen konsentroida yli 40 % P_2O_5 :a sisältäväksi dikalsiumfosfaattina käyttämällä neutralointiin alkalista ainetta. Saatu dikalsiumfosfaatti on teknillistä, ja sen vuoksi se voidaan muuttaa helposti moniksi muiksi fosfaattituotteiksi hyvin tunnetuin olemassa olevin menetelmin levittämättä ympäristöön epämiellyttäviä kaasuja tai aineita.

Kuviossa 3 esitetään virtauskaavio tämän menetelmän ensisijaisesta kohteesta. Tässä ensisijaisessa kohteessa fosfaattimineraali-pitoinen lähtöaine, louhittu malmi, murskataan tarvittaessa leukamurskaimella ja iskumurskaimella ja seulotaan (1). Malmin seulonnan tarkoituksena on ensisijaisesti saada karkeasta mursketta jotta voitaisiin välttyä siltä, että läsnä olisi melkoisia määriä hyvin hienojakoisia aineksia ja, etenkin, hiekkaa ja hienojakoista piidioksidia, jotka voivat haitata rikastusperien suodattamista, mikä riippuu malmilähteen luonteesta. Kahdentoista mesh'in seulonta riittää malmin uuttamiseen tällä menetelmällä, mutta koetehdasvaiheessa työskenneltäessä todettiin, että käytettävän uutoslaitteiston koon takia uuttuminen muodostuu tasaisemmaksi seulomalla osaset kooltaan pienemmiksi ja tasasuuruisiksi. Iskumurskain pienentää malmin läpäisemään lähinnä noin 60 mesh'in Tyler-seulan. Voi olla edullista, että malmista poistetaan yksinkertaisesti huuhtomalla piidioksidi ja hiekka ennen kuin malmi ohjataan sekoitusrumpuun (2) uutosluiossuodoksella kostuttamista varten, jota saadaan suodattimen (6) alaosasta, ja poistetaan malmin sisältämä kalsiittimineraaliaines.

Fosfaattipitoisen mineraaliaineksen esikostutus ja kaasun poistaminen suoritetaan savensekoittimen tyyppisellä sekoittimella (2) käyttämällä uutostilastessä fosforihappoa. Kaasun, kalsiitista peräisin olevan hiilidioksidin, havaittiin hidastavan uutoshapon penetraatiota eräiden fosfaattimineraali-lähtöaineiden yhteydessä aiheuttamalla malmia sisältävän vaahdon muodostumista. Myös jos fosfaatti uutetaan yhdessä kalsiitin kera, muodostuu vaahtoa, joka on vaikeasti eliminoitavissa. Ohjaamalla malmi savensekoittimen kautta pienen uutostilastemäärän kanssa, nämä haitat ovat torjuttavissa. Savensekoittimeen palautettavan uutostilasteen määrä riippuu kunkin fosfaattimineraali-lähtöaineen sisältämästä kalsiittimäärästä. Tämä esikostutus liuottaa ja poistaa malmista kalsiitin ennen uutoshapon pääosan lisäämistä.

Savensekoittimesta (2) murskatun malmin ja uutostilasteen muodostama liete menee laskeutusaltaaseen (3) jotta malmi saadaan erotetuksi kaasusta ja sakan päällä olevasta osittain neutraloituneesta uutostilasteesta; ja laskeutusaltaan (3) alapäästä saatava aines, joka on kostunutta ja kaasusta vapaata malmia, menee sitten ensimmäiseen uutusrumpuun (4) päällä olevan osan kulkeutuessa sekoittimeen (7).

Tässä ensisijaisessa suoritustilastemuodossa tehokkaimman uuttumisen aikaansaamiseksi käytetään kahta peräkkäistä uutostilastia (4) ja (5). Vaikka voidaankin käyttää mitä tahansa kaupan olevaa tunnettua uutostilastia, on suositeltavaa, että käytetään edullista huuhdonta-tyyppistä sekoitusta, kuten sekoitusta, joka suoritetaan rummussa, jossa on nostavat siivet, jotka pyöriivät sen vaakasuoran akselin ympärillä sillä tilasteen määrä on melko

suuri verrattuna läsnä olevien kiinteiden aineiden määrään ja koska fosfaattimineraali-pitoisessa lähtöaineessa on tavallisesti kuluttavia osasia kuten teräviä piidioksidi-osasia, jotka ovat haitallisia turbiinisekoituksessa. Vaikkakin koko uuttaminen voidaan suorittaa yhdessä uutosastiassa, siihen voidaan käyttää useita astioita ja suuremman tehokkuuden saavuttamiseksi on suositeltavaa, että ensimmäiseen uutosastiaan, esimerkiksi rumpuun (4), lisätään noin 90 % uutoshapon määrästä ja loput 10 % lisätään toiseen uutosrumpuun, esimerkiksi rumpuun (5). Kuvioissa 1 ja 2 esitetyt arvot osittavat tehokkuuksia, jotka on saavutettu ensimmäisessä rummussa (4), johon on lisätty 90 % uutoshapon määrästä fosfaatin uuttamiseksi malmista sekoittamalla sitä hitaasti malmin kanssa. Suppilomaiset nostolaitteet on sijoitettu rummussa siten, että rummun pyöriessä vaakasuoran akselinsa ympäri nostolaitteet nostavat nesteen ja kiinteän aineksen supilon avaraan aukkoon, ja supilon kavennuksen puristaessa ne yhä tiiviimpään, liettyminen saadaan aikaan lisäämällä nopeutta, jonka vaikutuksesta muodostuu pyörre ja sen seurauksena erinomainen huuhtoutus vaikutus.

Ensimmäisestä uutosrummusta (4), jossa viipymisaika on noin 15 minuuttia, liete johdetaan toiseen uutosrumpuun (5) johon on lisätty jällellä oleva uutoshappomäärä. Suunnilleen 90 % reaktiosta tapahtuu ensimmäisessä uutosrummussa, riippuen uutettavan fosfaattimineraali-lähtöaineen tyypistä. Kuvioita 1 ja 2 laadittaessa käytetyt arvot on otettu ensimmäisestä tällaisesta uutosta. Toinen uutosrumpu täydentää reaktiota siinä määrin, että fosfaattimineraali-lähtöaineesta uuttuu yli 98 % sen sisältämästä fosfaatista. Päinvastoin kuin tässä menetelmässä, teknillisissä menetelmissä kiviainesta käytettäessä tässä prosessivaiheessa arvokkaan fosfaattiosan hukka on ollut lähtöaineena käytetyn malmin fosfaattimäärästä laskeen jopa 45 %.

Koko uuttumisaika uutosalueessa, jota edustavat keksinnön ensisijaisessa suositusmuodossa uutosrummut (4) ja (5), ei ole pitempi kuin noin 1/2 tuntia ja lämpötila on lähinnä noin 120°F. Koska uuttumisreaktio on lievästi eksoterminen, prosessi suoritetaan huoneen lämpötilassa lämpöä käyttämättä ja antamalla sen kohota eksotermisesti. On suositeltavaa, että lämpötilan annetaan kohota noin 100 - 140°F:een. Työskentelylämpötilojen kohotessa oleellisesti korkeammaksi kuin 140°F, liuenneiden epäpuhtauksien määrät lisääntyvät oleellisesti, koska fosfaatin liukenemiseen riittävä aktivoitumisenergia on pieni ja niin ollen sellaiset lämpötilan nousut eivät sanottavasti vaikuta sen liukenemiseen, mutta sen sijaan epäpuhtauksien liukenemiseen tarvittava aktivointienergia on suurempi ja nämä kor-

keammat lämpötilat vaikuttavat enemmän niiden liukenemiseen. On suositeltavaa, että lämpötila on yleensä noin 120 - 135°F, ja erityisesti noin 120°F, jolloin uutosalueessa muodostuu kipsiä, joka toimii uutosnesteiden suodatusapuvälineenä. Pitämällä lämpötila välillä noin 120°F - 135°F muodostuu kiinteitä monokliinista kipsiä, joka helpottaa malmin rikastusperien suodattumista. Tämä lämpötila-alue on toivottava kun käsitellään huonolaatuisia fosfaattimineraali-lähtöaineita, joiden ominaisuudet tekevät rikastusperien käsittelyn vaikeaksi, mutta tämä lämpötila-alue ei ole tarpeellinen eikä toivottava fosfaattimineraali-lähtöaineiden osalta, joista ei synny rikastusperiä, joita on vaikeata suodattaa. Näissä lämpötiloissa laitteistossa voidaan käyttää myös muoveja ja neopreeni-elastomeereja, koska ne eivät syövy tai korrosio ei vaikuta niihin haitallisesti.

Uutosalueesta, jota edustavat kaksi uutosrumpua (4) ja (5), liete johdetaan suodattimeen (6) malmin rikastusperien eroittamiseksi uutosnesteestä. Malmin rikastusperien eroittaminen uutosnesteestä voidaan suorittaa yksinkertaisilla ja halvoilla uutostyyppisillä suodattimilla kuten esimerkiksi EIMCO:n valmistamilla suodattimilla. On todettu, että uutosalueessa muodostuva kipsi on kiteistä tyyppiä, joka dispergoi plastiset savimaaiset aineet lopun rikastusperäosan kanssa koko suodatinkakkuun. Tämän ansiosta suodatinkakusta tulee helposti vettä läpäisevä ja pestävä, kahden vesipesun näkyessä kuviossa 3. Suodattimelta saadut rikastuperät ovat puolikuivia sisältäen noin 30 % kosteutta ja niitä voidaan käyttää maatäytteenä esimerkiksi louhoksen täytteenä, josta malmi on otettu.

Vaikkakin saatua suhteellisen laimeata uutosnestettä voidaan käyttää suoraan maanviljelyksessä käytettävänä valmisteina, yleensä on todettu olevan toivottavaa, että uutosliuos konsentroidaan ja puhdistetaan asteettaisin saostuksin jotta ensin saataisiin saostetuksi vähäiset epäpuhtaudet, minkä jälkeen saostetaan ja eroitetaan kalsiumfosfaatti.

Suodattimesta (6) saatava suodos ohjataan sekoittimeen (7), jossa suoritetaan osittainen saostaminen ja puhdistuskonsentroidointi lisäämällä jotakin alkalista ainetta suodoksen pH:n suurentamiseksi. Osittaisten saostusten alussa on suositeltavaa käyttää pinnalla olevaa osittain neutraloitua uutosnestettä, jota otetaan laskeutusastiasta (3), jossa on malmin kalsiitti-mineraalia, kompensoimaan alkalisuustarpeen, mikä on tarpeen uutosnesteiden neutraloimiseksi kuten kuviossa 3 on esitetty. Lisäksi osittaisten saostusten alussa on suositeltavaa lisätä kalsiittia (jauhettua kalkkikiveä) huuhtomalla sitä leveällä putoavalla uutosliuossuodosvirralla sen mennessä sekoittimeen (7). Tämä tehdään alkalien dispergoimiseksi niin perusteellisesti kuin mahdollista jotta kalsiumfosfaatin saostu-

minen tässä vaiheessa saataisiin mahdollisimman vähäiseksi. Lisättävän alkalien määrä on sellainen, että liuoksen pH saadaan sen avulla välille noin 2 - 3, ja ensisijaisemmin asteittain ensin noin 2,2:ksi pienten rauta- ja alumiinimäärien saostamiseksi, joita on voinut liueta uutostenesteeseen. Jatkettaessa neutralointia pH-arvoon noin 2,8 saostuu fluoridi, ja tämä voidaan suorittaa kuten edellä, mutta lähinnä kalkilla kalsiitin asemesta. Täten kalkkia lisätään sekoittimeen (8) ja fluoridi saostuu, minkä jälkeen seuraa lähinnä suodatus ja vesipesu, joka voi tapahtua kaksoispesuna tai useampana pesuna kuten kuviossa 3 on esitetty, suodattimella (6), fluoridin eroittamiseksi.

Sekoittimesta (8) liete ohjataan laskeutusastiaan (9) kaikkien jäljellä olevien epäpuhtauksien laskeuttimisen mahdollistamiseksi. Laskeutusastian (9) alaosasta virtaus, jossa on rauta, alumiini, fluoridi ja muut saostuneet mineraalit palautetaan vaihtoehtoisesti ensimmäiseen uutostoimintaan (4), jossa kaikki kalsiumfosfaatti, jota sitäkin on voinut saostua, liuotetaan uudelleen työn tehokkuuden lisäämiseksi. Rauta, alumiini ja fluoridi-epäpuhtaudet säilyvät kiinteässä muodossa ja voidaan sitten suodattaa erilleen ja siirtää pois suodattimelta (6) saatavaan rikastusperien kera.

Laskeuttimen (9) yläosasta tuleva virtaus menee sekoittimeen (10), jossa lisätään tarpeeksi alkalia fosfaatin saostamiseksi liuoksesta, lähinnä kalsiumfosfaattina. Täten pH nostetaan tavallisesti välille noin 3 - 5 ja lähinnä noin 4,4:ksi. Alkalien lisäämistapa on lähinnä sama kuin sekoittimeen (7) lisättäessä, minkä jälkeen seuraa lähinnä suodatus ja pesu uuttamiseen käytettävällä suodatintyyppillä (EIMCO), jolla menetelmällä saadaan myös hyvin pestyä kloridivapaata tuotetta. Käytettävä alkali voi olla minkä tyyppistä tahansa; suositeltavaa on kuitenkin, että se on taloudellisista syistä ja saatavilla olemisen vuoksi joko kalsiumkarbonaattia tai kalsiumhydroksidia. Sekoittimiin (8) ja (10) lisätään ensisijaisesti sammutettua kalkkia, kalsiumhydroksidia. Sitten liete johdetaan sekoittimesta (10) suodattimeen (11), jossa saostuneesta kalsiumfosfaatista poistetaan vesi ja jossa se pestään, lähinnä kahdesti vedellä kuten kuviossa 3 on esitetty. Pesty kalsiumfosfaatti-aines voidaan sitten kuivata ja granuloida käytettäväksi suoraan eläinten rehussa tai lannoitteena, tai sitä voidaan käsitellä edelleen kuten seuraavassa on selostettu.

Suodattimesta (11) saatu suodos menee sekoittimeen (12). Täällä dikalsiumfosfaatin eroittamisen jälkeen saatu suodos voidaan laimentaa koko suodatinpesussa saadulla vesimäärällä tai sen osalla, ja mikäli on tarpeen kierto on palautettavan uutoshapon uudistamista varten lisätään vettä ja sekoitetaan rikkihapon ja suolahapon tai typpihapon vesiliukoisen

alkalimetallisuolan kanssa otta saataisiin seoshappoa palautettavaksi uuteen uutoskiertoon. Vesiliukoista alkalimetallisuolaa lisätään korvaamaan mahdolliset pienet suolahappo- tai typpihapposuolahäviöt. Täten kloridihäviöiden korvaamiseksi lisätään lähinnä natriumkloridia, arvioidun suolahappohäviön ollessa prosessissa pienemmän kuin 1 %, ja mahdollisen nitraattihäviön korvaamiseksi alkalimetallinitraattia, arvioidun mahdollisen nitraattihäviön ollessa vähemmän kuin noin 1 % typpihappoa. Koe- tehdaskokeissa suolaa lisäämällä saadulla alkalimetallilisällä todettiin olevan edullinen vaikutus kokonaisprosessin kannalta eikä aiheuttanut kasaumia palautusvirtauksissa. Näin valmistettu palautushappo on uutosha- pon ja kipsin muodostaman seoksen lietettä, ja se palaa uutosrumpuihin (4) ja (5) seuraavaa uutoskiertoa varten.

Saostuneesta kalsiumfosfaatista, josta on poistettu vesi ja joka on huuhdottu suodattimelta (11), voidaan valmistaa muita maanviljelyksessä käytettäviä tai teollisuustuotteita. Jos tarkoituksena on, että lopputuote on fosforihappoa, lisätään rikkihappoa stökiometrinen määrä ja sivutuot- teena saostunut kipsi poistetaan suodattamalla. Näin menetellen saadaan valmistetuksi helposti 40 % P_2O_5 :a sisältävää fosforihappoa, joka sovel- tuu suoraan, esimerkiksi, konsentroimalla tapahtuvaan diammoniumfosfaatin tai polyfosforihapon (superfosforihapon) valmistamiseen. Jos tarkoituk- sena on valmistaa ammoniumfosfaattia, rikkihapon asemesta käytetään hapanta ammoniumsulfaattia. Hapanta ammoniumsulfaattia voidaan halutta- essa saada lisäämällä kutakin rikkihappomoolia kohden yksi mooli ammonium- sulfaattia tai ammonoimalla suoraan rikkihappoa. Jälleen, kuten fosfori- happo-tuotteen yhteydessäkin, saostuu sivutuotteena kipsiä ja se eroite- taan suodattamalla. Kalium-, natrium- ja muut vastaavat sulfaattisuolat voidaan muuttaa samalla tavalla fosfaattisuolaksi. Tällöin siitä, että näitä fosfaattisuoloja valmistetaan, suoraan eikä valmisteta ensin fos- forihappoa, kuten alan teollisuudessa on yleistä, on etua sikäli, että edellä saadun dikalsiumfosfaatin muuttamiseen tarvittava happomäärä on vain puolet edellä mainitusta määrästä. Näiden suolojen ollessa neutraa- leja ne voidaan kiteyttää tai rakeistaa tunnetuin menetelmin ja tunnettua teknologiaa käyttäen lopputuotteiden valmistamista varten. Jos seos- uutoshapossa käytetään typpihappoa, voidaan käyttää ruostumattomasta teräksestä valmistettua laitteistoa, jota ei tarvitse suojata suolahapon korrosiovaikutusta vastaan ja tuotteiksi voidaan valmistaa muita erilaisia nitraatteja ja nitriittejä.

Seuraavan erikoisesimerkin tarkoituksena on selventää edelleen tätä keksintöä useiden sen kohteiden osalta, eikä sen katsota rajoittavan keksintöä.

Esimerkki

Menetelmän erityisen ensisijaista suoritusmuotoa sovellettiin joukkoon hyvin erilaisia fosfaattimineraali-lähtöaineita. Taulukkoon on taulukoitu tulokset koetehdasajoista, jotka on saatu noudattamalla kuviossa 3 esitettyä erittäin ensisijaista keksinnön suoritusmuotoa ja käyttämällä tämän kuvion esittämiä kuvaavia optimiolosuhteita kun lähtöaineina on ollut louhittua California-malmia, saatu kaivoksesta Pine Mountain California; louhittua Florida-malmia, saatu kaivoksesta Bartow Florida; louhittua Idaho-malmia, saatu kaivoksesta Montpelier; Florida "trash"-konsentraattijätettä, saatu Bartow'ista ja Sahara-kivestä Afrikasta.

Raaka-aine	Paino lbs.	P ₂ O ₅		F		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Rikastus- perät lbs.
		%	lbs.	%	lbs.	%	lbs.	%	lbs.	
<u>Kalif. malmi</u> (Pine Mt.)	1176	8.50	100	.56	6.59	1.57	18.5	.81	9.52	1211
Uutosliuos	1467	6.65	97.5	.30	4.40	.14	2.05	.08	1.17	
Kalsiumfosf.	248	38.4	95.1	.15	.37	.08	.20	.02	.05	
Fosforihappo	238	40.0	95.0	.08	.19	.05	.12	.01	.02	
Uuttumis-%		95.0		2.88		.65		.21		
<u>Florida-malmi</u> (Bartow)	575	17.4	100.0	1.47	8.75	2.17	12.47	.45	2.59	626
Uutosliuos	1467	6.66	97.7	.45	6.60	.13	1.91	.05	.73	
Kalsiumfosf.	235	40.6	95.5	.11	.26	.07	.15	.02	.05	
Fosforihappo	238	40.1	95.3	.07	.17	.04	.10	.02	.05	
Uuttumis-%		95.3		1.94		.80		.02		
<u>Idaho-malmi</u> (Montpelier)	303	33.0	100.0	2.34	7.09	.38	1.15	.37	1.12	324
Uutosliuos	1467	6.65	97.6	.40	5.87	.07	1.10	.05	.73	
Kalsiumfosf.	236	40.4	95.4	.14	.33	.09	.21	.03	.07	
Fosforihappo	233	40.8	95.0	.10	.23	.07	.16	.02	.05	
Uuttumis-%		95.4		2.38		14.78		4.46		
<u>Florida-kons.</u> (Bartow)	318	31.5	100.1	2.50	7.95	1.39	4.42	.96	3.05	363
Uutosliuos	1468	6.62	97.2	.38	5.58	.13	1.91	.08	1.17	
Kalsiumfosf.	233	41.8	95.0	.13	.30	.11	.25	.02	.05	
Fosforihappo	239	39.8	95.0	.11	.26	.10	.24	.02	.10	
Uuttumis-%		95.0		3.27		5.42		3.27		
<u>Sahara-louhe</u> (Afrikka)	282	35.5	100.1	3.40	9.59	.10	.30	.11	.31	334
Uutosliuos	1468	6.81	99.9	.16	2.35	.02	.03	.02	.03	
Kalsiumfosf.	207	48.1	99.6	.12	.25	.02	.03	.02	.03	
Fosforihappo	248	40.1	99.6	.10	.25	.02	.03	.02	.03	
Uuttumis-%		99.6		2.61		10.00		9.67		

Taulukosta havaitaan että syötettyjä fosfaattipitoisia aineita käytettiin eri määrin. Kussakin tapauksessa käytetty määrä vastasi 100 paunaa näytteessä ollutta P_2O_5 :a. Sen vuoksi uutoshapon määrä oli kussakin tapauksessa sama käytettäessä 15,19 tonnia uutoshappoa tonnia kohden P_2O_5 :a, uutoshapon sisältäessä 0,0254 tonnia suolahappoa, 0,1022 tonnia rikkihappoa ja 0,8724 tonnia vettä. Sen vuoksi uutostuotteen paino oli rummuissa (4) ja (5) uuttamisen ja niistä poistamisen jälkeen kussakin tapauksessa suunnilleen sama ja P_2O_5 -pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,62 - 6,81 % kuten taulukosta havaitaan. Huomattakoon, että kaikissa tapauksissa, Sahara-louhetta lukuunottamatta, uutostuotteen kemikaaliprosentti oli sama. Sahara-louhe oli erilainen sikäli, että rauta- ja aluminiummineraalien määrät olivat pienemmät kuin uutostuotteen kyllästämiseen olisi riittänyt. Huomattakoon myös, että rikastusperien määrät olivat täysin toisistaan poikkeavia ja suorassa suhteessa malmien neutraalien aineiden ja epäpuhtauksien prosenttimääriin. Täten Pine Mountain-malmi sisälsi suuria määriä kuluttavia piihappo-osasia ja hienoa hiekkaa samoin kuin suuria määriä karbonaatteja ja kaoliineja, ja Bartow-raaka-aineet sisälsivät suuria määriä rautaa ja aluminiumia. Kuten taulukosta havaitaan, suhteellisen laimea uutostuote konsentroitiin sen jälkeen ja puhdistettiin, kuten piirroksessa 3 on esitetty, dikalsiumfosfaatiksi. Dikalsiumfosfaatti konsentroitiin edelleen muuttamalla noin 40-prosenttiseksi fosforihapoksi. Myös näiden vaiheiden uutostehot ja kokonais uutosteho on esitetty taulukossa. Voidaan havaita, että näiden erilaisten näytteiden osalta kokonais uutostehot vastasivat 95 - 99 %:n saantoa käytettyjen fosfaattimineraalia sisältävien lähtöaineiden arvokkaista fosfaattipitoisuuksista.

Vaikkakin edellä esitetty esimerkki ja selostus kuvaavat tämän keksinnön ensisijaisia suoritusmuotoja ja työskentelyolosuhteita, on selvää, että keksintö ei ole näin rajoitettu ja että niitä voidaan vaihdella ja modifioida poikkeamatta tämän keksinnön hengestä. Täten vaikka edellä esitettyssä on viitattu louhittuun fosfaattimalmiin, on ilmeistä, että tässä menetelmässä voidaan käyttää mitä tahansa fosfaattimineraali-pitoista raaka-ainetta. Vaikkakin edellä on viitattu uutoshappokemikaalien erittäin ensisijaisiin optimikonsentraatioihin ja suhteisiin, kuviot 1 ja 2 osoittavat, että näitä voidaan vaihdella melkoisesti ja silti saavuttaa tässä esitetyt päämäärät ja edut. Maininnat ensisijaisesta laitteistosta, lämpötiloista, palautusvaiheista, entistämismuunnosvaiheista, pesu- ja suodatusvaiheista on esitetty suurimman teknillisen tehon saavuttamisen vuoksi eivätkä ole välttämättömiä paljastetun menetelmän käyttökelpoisuuden kannalta.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä arvokkaan fosfaattiosan uuttamiseksi kemiallisesti fosfaattimineraali-pitoisesta raaka-aineesta, tunnettu siitä, että siihen sisältyvät vaiheet:

(1) fosfaattipitoinen raaka-aine saatetaan kosketuksiin uutoshapon kanssa, joka sisältää suuruusluokkaa noin 6 ekvivalenttia happoa ja noin yhden moolin kalsiumia fosfaattimineraalipitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 -moolia kohden; ja

(2) poistetaan fosforihappo-uutosliuosta, joka sisältää noin 5 - 7 % P_2O_5 :a.

2. Patenttivaatimuksessa 1 vaadittu menetelmä, johon sisältyvät lisävaiheet:

(1) uutosnesteen pH nostetaan epäpuhtauksien saostamiseksi välille noin 2 - 3, ja saostuneet epäpuhtaudet eroitetaan; ja

(2) uutosnesteen pH nostetaan kalsiumfosfaatin saostamiseksi välille noin 3 - 5, ja saostunut kalsiumfosfaatti eroitetaan.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa uutosnesteen pH nostetaan noin 2,2:ksi; noin 2,8:ksi; ja sitten välille noin 3 - 5.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa uutoshappo sisältää noin 0,386 tonnia suolahappoa, noin 1,55 tonnia rikkihappoa ja noin 13,25 tonnia vettä tonnia kohden fosfaattimineraalipitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 :a.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa uutoshappo sisältää noin 0,666 tonnia typpihappoa, noin 1,55 tonnia rikkihappoa ja noin 13,25 tonnia vettä tonnia kohden fosfaattimineraali-pitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 :a.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa uutoshappo, joka sisältää noin 0,750 moolia suolahappoa, 1,125 moolia rikkihappoa ja 52,29 moolia vettä, on kosketuksissa fosfaattipitoisen raaka-aineen kanssa suuruusluokaltaan suhteessa noin 15,2 tonnia happoa tonnia kohden fosfaattipitoisen raaka-aineen sisältämää P_2O_5 :a.

7. Menetelmä arvokkaan fosfaattiosan talteenottamiseksi uuttamalla kemiallisesti fosfaattimineraali-pitoisesta lähtöaineesta, johon menetelmään sisältyvät seuraavat vaiheet:

(1) muodostetaan vesipitoinen uutoshapposeos, jossa on rikkihappoa ja happoa, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat oleellisina suolahappo ja typpihappo, suunnilleen suhteessa noin 3/4 moolia toista happoa, noin 1 1/8 moolia rikkihappoa ja noin 52 1/3 moolia vettä;

(2) uutoshappoa sekoitetaan murskatun fosfaattimineraalipitoisen lähtöaineen kanssa suhteissa noin 13,7 - 16,7 tonnia uutoshappoa tonnia

kohden fosforimineraali-pitoisen lähtöaineen sisältämää P_2O_5 :a;

(3) poistetaan fosforihappo-uutosnestettä, joka sisältää noin 5 - 7 % P_2O_5 :a;

(4) saostaen asteettain ja konsentroiden uutosnesteen pH nostetaan epäpuhtauksien saostamiseksi välille noin 2 - 3, ja saostuneet epäpuhtaudet eroitetaan; ja sen jälkeen uutosnesteen pH nostetaan kalsiumfosfaatin saostamiseksi välille noin 3 - 5, ja saostunut kalsiumfosfaatti eroitetaan.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa uutoshappo sisältää noin 0,750 moolia suolahappoa, noin 1,125 moolia rikkihappoa ja noin 52,29 moolia vettä.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa uutoshappo sisältää noin 0,0216 - 0,0292 tonnia suolahappoa, noin 0,0869 - 0,1175 tonnia rikkihappoa ja noin 0,7415 - 1,0033 tonnia vettä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, jossa suhteet ovat 0,254 tonnia suolahappoa, 0,1022 tonnia rikkihappoa ja 0,8724 tonnia vettä.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa uutoshapon ollessa kosketuksissa fosfaattipitoisen lähtöaineen kanssa lämpötila on noin 100 - 140 °F.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, jossa lämpötila pidetään välillä noin 120 - 135 °F, jolloin muodostuu suodatusapuaineena toimivaa kipsiä.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, johon sisältyy lisävaiheena suodatusapuaineena toimivan kipsin eroittaminen ja talteenottaminen.

14. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa, ensimmäisessä saostusvaiheessa, pH nostetaan epäpuhtauksien saostamiseksi noin 2,2:ksi, johon vaiheeseen sisältyy rauta- ja aluminium-epäpuhtauksien eroittamisvaihe; sitten pH nostetaan fluoridi-epäpuhtauksien saostamiseksi noin 2,8:ksi, johon vaiheeseen sisältyy fluoridi-epäpuhtauksien eroittamisvaihe.

15. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, johon sisältyy lisävaiheena fosfaattipitoisen mineraalisen lähtöaineen esikostutus osalla uutosnestesuodosta, jossa on noin 5 - 7 % P_2O_5 :a.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, johon sisältyy lisävaiheena esikostutetun fosfaattipitoisen raaka-aineen ja päällä olevan kerroksen eroittaminen; ja päällä olleen nesteen osan lisääminen uutosnesteeseen saostettaessa ja konsentroitaessa asteettain uutosnestettä.

17. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, johon sisältyy lisävaiheena uutoshapposeoksen ennalleen saattamiseksi riittävien rikkihappomäärän,

uutoshapon toisen happo-osan liukoisen suolamäärän ja vesimäärän lisääminen kalsiumfosfaatin saostamisen ja eroittamisen jälkeen saatuun suodokseen; ja käsitellyn suodoksen yhtäjaksoinen palauttaminen kosketuksiin lisätävän fosforipitoisen mineraali-lähtöaineen kanssa.

18. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa fosfaattipitoisen lähtöaine on louhittua fosfaattimalmia.

19. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa fosfaattipitoinen lähtöaine on fosfaattikiveä.

Patentkrav:

1. Förfarande för kemiskt lakande av fosfatvärden ur fosfatmineralhaltigt material, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar stegen för:

(1) kontaktande av fosfatmaterialet med en lakningssyra innehållande ca. 6 ekvivalenter syra och ca. 1 mol kalcium per mol P_2O_5 i det fosfatmineralhaltiga materialet; och

(2) avtappande av en fosforsyra-lakningslut innehållande ca. 5-7% P_2O_5 .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det inkluderar ytterligare steg för:

(1) höjande av pH-värdet i lakningsluten till ca. 2-3 för utfällande av orenheter, och separerande av de utfällda orenheterna; och

(2) höjande av pH-värdet i lakningsluten till ca. 3-5 för utfällande av kalciumfosfat, och separerande av det utfällda kalciumfosfatet.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav att pH-värdet i lakningsluten höjs till ungefär 2.2; till ungefär 2.8; och sedan till ca. 3-5.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att lakningssyran omfattar ca. 0,386 ton saltsyra, ca. 1,55 ton svavelsyra och ca. 13,25 ton vatten per ton P_2O_5 i det fosfatmineralhaltiga materialet.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att lakningssyran omfattar ca. 0,666 ton salpetersyra, ca. 1,55 ton svavelsyra och ca. 13,25 ton vatten per ton P_2O_5 i det fosfatmineralhaltiga materialet.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att en lakningssyra omfattande proportionerna ca. 0.750 mol saltsyra, 1,125 mol svavelsyra och 52,29 mol vatten kontaktar fosfatmaterialet med en hastighet av ca. 15,2 ton per ton P_2O_5 i fosfatmaterialet.

7. Förfarande för återvinande av fosfatvärden genom kemisk lakning från ett fosfatmoneralhaltigt utgångsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar stegen för:

(1) bildande av en vattenhaltig lakningssyrablandning av svavelsyra och en syra vald från gruppen bestående väsentligen av saltsyra och salpetersyra, i ungefärliga proportioner av ca. 3/4 mol av den andra syran, ca. 1 1/8 mol svavelsyra och ca. 52 1/3 mol vatten;

(2) blandande av lakningssyran med krossat fosfatmineralhaltigt utgångsmaterial i ungefärliga proportioner av ca. 13,7-16,7 ton lakningssyra per ton P_2O_5 i det fosfatmineralhaltiga utgångsmaterialet;

(3) avtappande av en fosforsyralakningslut innehållande 5-7% P_2O_5 ;

(4) i en stegvis utförd utfällning och koncentration, höjande av pH-värdet i lakningsluten till ca. 2-3 för utfällande av orenheter, och separerande av orenheterna; och sedan höjande av pH-värdet i lakningsluten till ca. 3-5 för utfällande av kalciumfosfat, och separerande av det utfällda kalciumfosfatet.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att lakningssyran innehåller proportionerna ca. 0,750 mol saltsyra ca. 1,125 mol svavelsyra och ca. 52,29 mol vatten.

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att lakningssyran innehåller ca. 0,0216-0,0292 ton saltsyra, ca. 0,0869-0,1175 ton svavelsyra och ca. 0,7414-1,0033 ton vatten.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att proportionerna är 0,245 ton saltsyra, 0,1022 ton svavelsyra och 0,8724 ton vatten.

11. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid kontaktandet av lakningssyran med fosfatutgångsmaterialet är temperaturen ca. 36,6-71°C.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen hålls vid ca. 49-57°C, varigenom produceras ett filtreringen underlättande gips.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att det inkluderar ett ytterligare steg för separerande och tillvaratagande av gipset som underlättar filtreringen.

14. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att i det första utfällningssteget höjs pH-värdet till ungefär 2,2 för utfällande av orenheter, och inkluderar även steget för separerande av järn- och aluminiumorenheter; sedan höjs pH-värdet till ungefär 2,8 för utfällande av fluoridorenheter, och inkluderar steget för separerande av fluoridorenheter.

15. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det inkluderar ett ytterligare steg för förvätande av det fosfatmineralhaltiga utgångsmaterialet med en del av lakningsluftfiltratet innehållande ca. 5-7% P_2O_5 .

16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att det inkluderar de ytterligare stegen för separerande av det förvätta fosfatmaterialet och den överliggande vätskan; och ledande av en del av den överliggande vätskan till lakningsluten i den stegvis skeende utfällningen och koncentrationen av lakningsluten.

17. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det inkluderar de ytterligare stegen för tillsättande av till-

räckligt med svavelsyra, lösligt salt av den andra syrabeståndsdelen i lakningssyran, och vatten till filtratet som enhållits vid utfällandet och separerandet av kalciumfosfatet, för återupprättande av lakningssyrblandningen; och kontinuerligt återcirkulerande av det behandlade filtratet för kontaktande av ytterligare fosformineralhaltigt utgångsmaterial.

18. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fosforhaltiga utgångsmaterialet är bruten fosfatmalm.

19. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fosfathaltiga utgångsmaterialet är fosfatbergart.

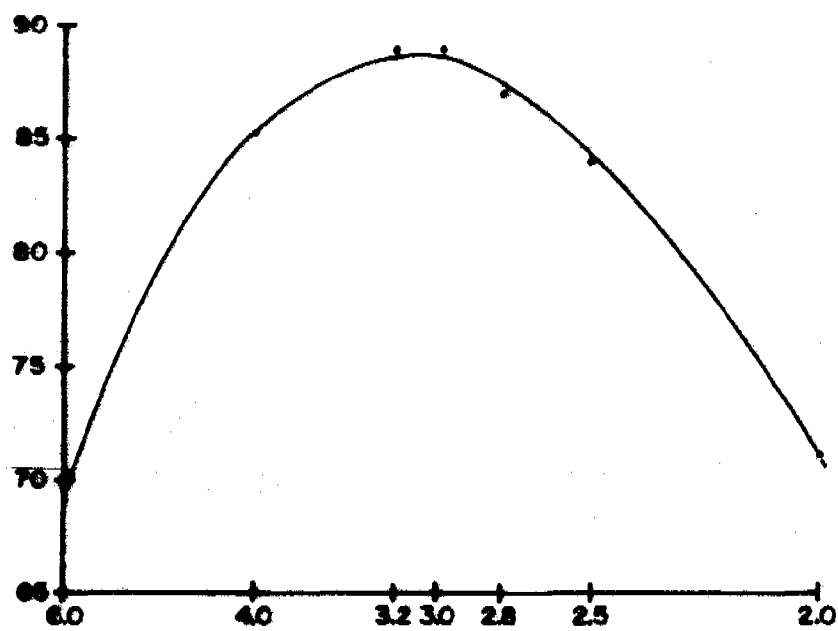


Fig. 1

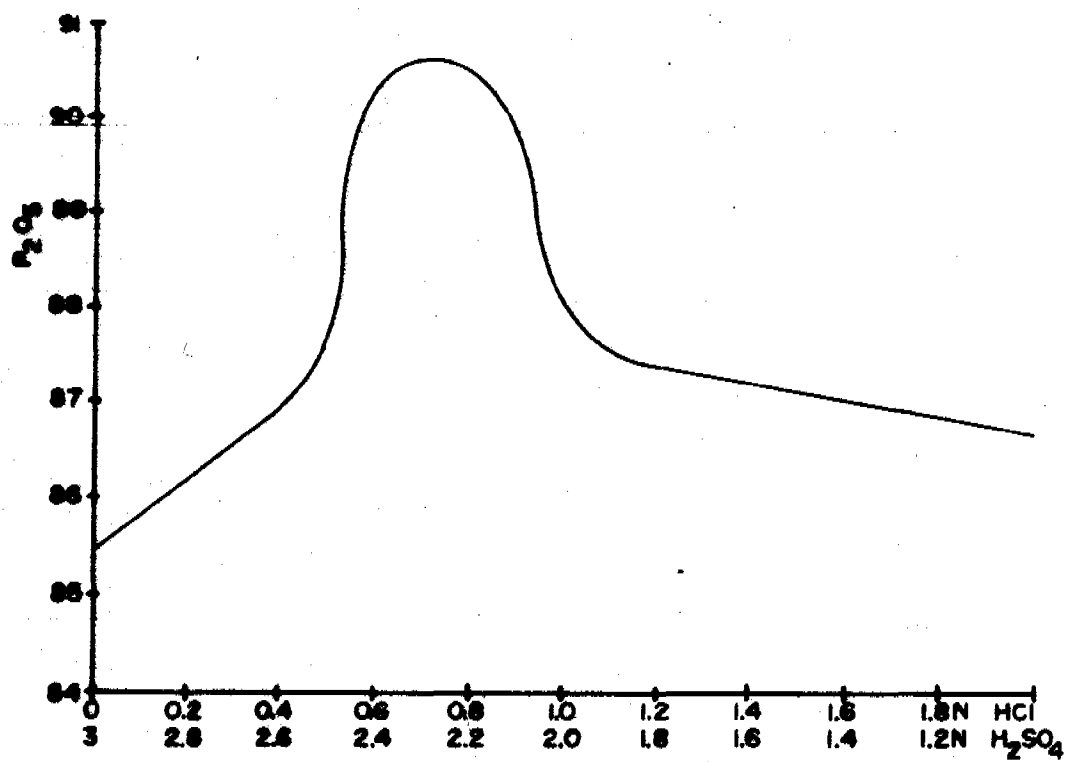


Fig. 2

