



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170679**

(13) **B**

(51) **Int Cl^s C 01 B 25/234**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	862574	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	25.06.86	søknadsnummer	
(24) Løpedag	25.06.86	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	29.12.86	(30) Prioritet	26.06.85, DE, 3522822
(44) Utlegningsdato	10.08.92		

(71) Patentsøker	Hoechst Aktiengesellschaft, D-6230 Frankfurt/Main 80, DE
(72) Oppfinner	Günther Schimmel, Erfstadt, DE
	Reinhard Gradl, Erfstadt, DE
	Friedrich Kolkmann, Brühl, DE
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for behandling av tungmetallholdige rester fra rensing av råfosforsyrer**

(56) **Anførte publikasjoner** NO utl.skrift nr 156685, DE off.skrift nr 3246415, US patent nr 4452768, 4466948, 4503016.

(57) **Sammendrag** De ved tungmetallfjerning fra fosforsyrer ved hjelp av dialkylditiofosforsyreestere og adsorpsjonsmiddel dannede tungmetallholdige residuer opparbeides til et økologisk ufarlig faststoff samt et tungmetallkonsentrat. Adskillelsen til faststoff og tungmetallkonsentrat foregår suksessivt mekanisk og kjemisk. Derved er rekkefølgen av begge trinn omvekselbar.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for behandling, spesielt oppkonsentrering, av tungmetallholdige rester som fremkommer ved den ekstraktive rensing av råfosforsyrer med dialkylditiofosforsyreester og et
5 adsorpsjonsmiddel.

Fjerningen av tungmetaller, spesielt kadmium, fra fosforsyrer blir av økologiske grunner stadig viktigere, for via de av fosforsyre fremstilte følgeprodukter, spesielt mineral-
10 gjødninger, kan tungmetallene komme den menneskelige næringskjede til gode.

Det er allerede foreslått forskjellige prosesser der råfosforsyre behandles ved bruk av en dialkylditiofosforsyreester i kombinasjon med et eller flere finfordelte
15 partikkelformige adsorpsjonsmidler og der det til slutt oppnås fosforsyre, i det vesentlige fri for tungmetaller (se EP 0 085 344 A2, EP 0 099 514 A1, DE 32 12 675 A1).

20 Derved fremkommer en tungmetallholdig rest, blant annet som filterkaker, som kan ha en meget forskjellig sammensetning som avhenger av følgende parametre:

- 1) innhold av råsyrens organiske forurensninger,
- 25 2) råsyrens tungmetallinnhold,
- 3) mengden av anvendt dialkylditiofosforsyreester,
- 4) type og mengde av adsorpsjonsmidlet og
- 5) vaskingsgrad av filterkaken og dermed mengde av vedhengende fosforsyre.

30 Den mengdemessige sammensetning av slike rester kan svinge innen vide grenser og avhenger av på hvilken måte råfosforsyrerensingen gjennomføres.

35 Således får man for eksempel rester med relativt høye innhold av tungmetaller og organisk materiale, når man ekstraherer råsyren med ufortynnet dialkylditiofosforsyreester, derefter,

etter separering av den tungmetallholdige esterfase, blander fosforsyren, for fjerning av mindre rester av ekstraksjonsmiddel, med en tilsvarende liten mengde av adsorbsjonsmiddel, filtrerer og blander den dannede filterkake med den på
5 forhånd separerte esterfase, hvorved det oppstår en relativt fast blanding.

Oppfinnelsens oppgave var å finne en fremgangsmåte for opparbeiding av slike og andre tungmetallholdige rester, som
10 rent generelt fremkommer ved den ekstraktive rensing av råfosforsyrer med dialkylditiofosforsyreestere i forbindelse med adsorpsjonsmidler, idet disse rester i det vesentlige består av disse estere og adsorpsjonsmidler. Fremfor alt var hensikten å separere såvel de i restene inneholdte tung-
15 metaller og å konsentrere dem for å anvende dem på økonomisk måte ved metallgjenvinning eller å deponere dem i spesialavfallsdeponie under anvendelse av lite stuerom, som også å resirkulere de øvrige restkomponenter fra råfosforsyrens rensningsfremgangsmåte.

20 Overraskende ble det funnet at denne oppgave lar seg løse når man foretar en oppdeling av restene i deres vesentlige bestanddeler.

25 I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for behandling av en tungmetallholdig rest som oppnås ved rensing av råfosforsyre ved hjelp av ekstrahering i et ekstraheringsrensetrinn under anvendelse av en dialkylditiofosforsyreester i kombinasjon med et adsorbsjonsmiddel, hvorved resten i det vesentlige består av adsorbsjonsmiddel
30 og den nevnte ester inneholder tungmetaller som er estrahert fra fosforsyre, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at tungmetallene utvinnes ved behandling av resten med et oksydasjonsmiddel inntil esteren er fjernet, hvorved en
35 vannholdig dispersjon av adsorbsjonsmidlet dannes i den samtidig dannede saltoppløsning, det separerte adsorbsjonsmiddel kasseres eller føres tilbake til ekstraherings-

rensetrinnet, saltene fjernes fra oppløsningen ved å dampe inn oppløsningen eller ved å nøytralisere saltoppløsningen og separere de dannede tungmetalloksyder eller -hydroksyder fra denne.

5 For dette formål muliggjør oppfinnelsen to veier A og B.

Vei A tar sikte på at resten suspenderes i vann under dannelsen av en flytende vandig fase, organisk fase og fast
10 fase bestående av adsorbsjonsmidlet. Derefter blir adsorbsjonsmidlet

- 1) enten separert fra suspensjonen før separering av de to flytende faser fra hverandre eller
- 2) den organiske fase separeres fra de til sammen tre faser
15 som oppnås og adsorpsjonsmidlet separeres derefter fra den gjenværende vandige fase. Derefter blir, i operasjonstrinn 3, den vandige fase oppnådd som under 1 eller 2, i form av fortynnet fosforsyre, resirkulert til råfosforsyre-ekstraheringsrensetrinnet og den organiske fase bestående
20 av tungmetallholdig dialkylditiofosforsyreester blir enten

- a) direkte benyttet som sådan, det vil si for metallurgiske formål, eller
- b) omdannet ved termolyse eller oksydasjon til et tungmetall-
25 konsentrat eller
- c) blandet med en liten mengde pulverformig faststoff og omgjort til et lett håndterbart fast produkt.

Vei B tar sikte på at resten

- 30 1) behandles så lenge det er nødvendig for å destruere tungmetall/dialkylditiofosforsyreesterkomplekset med et oksydasjonsmiddel, hvilket kan benyttes i form av en vandig oppløsning, og for at adsorbsjonsmidlet skal separeres fra den oppnådde vandige saltoppløsning. Hvis
35 ønskelig eller nødvendig er det
- 2) mulig at saltkonsentrasjonen i den vandige saltoppløsning inneholdende fritt adsorbsjonsmiddel kan økes ved

sirkulering under fjerning av bare en andel derav mens forbrukt oksydasjonsmiddel samtidig erstattes. Et trinn 3) gir til slutt tungmetallhydroksyder eller -salter som kan gjenvinnes ved nøytralisering eller fordamping av saltoppløsningen som separeres eller fjernes.

Til slutt blir under C adsorpsjonsmidlet, separert som under A eller B, deponert som et økologisk sikkert materiale eller resirkulert til råfosforsyreekstraheringsrensetrinnet.

Den oksydative opparbeiding av den organiske fase kan utføres med ethvert tilstrekkelig sterkt oksydasjonsmiddel som er i stand til å spalte tungmetall-tioester-komplekser, for eksempel med salpetersyre, klor, hypokloritt, klorat eller også peroksoforbindelser.

I det følgende skal grunntanken og fordelene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen igjen sammenfattes:

De ved tungmetallfjerningen fra fosforsyrer ved hjelp av dialkylditiofosforsyreestere og adsorpsjonsmiddel dannede tungmetallholdige filterslam skal opparbeides til et økologisk ufarlig faststoff samt et tungmetallkonsentrat.

Derved kan hovedmengden av den opprinnelige tungmetallkake oppnås som ufarlig deponeringsprodukt eller som et resirkulerbart råstoff og separeres. Tungmetallkonsentratet kan på grunn av det høye metallinnhold anvendes som råstoff i den metallproduserende industri.

Separeringen i faststoff og tungmetallkonsentrat foregår suksessivt mekanisk og kjemisk. Derved er rekkefølgen av begge trinn skiftbar.

Enten foregår det først en mekanisk separering i adsorbent og tungmetalldel med efterfølgende kjemisk opparbeiding av dette eller det foregår i første rekke en oksydativ kjemisk

behandling av original-filterkaken med etterfølgende mekanisk separering, for eksempel filtrering. Derefter kan det eventuelt følge et fellings- og oppkonsentreringstrinn.

5 Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler. Alle %-angivelser er å forstå som vekt-%.

Eksempel 1 (oksydering med klor)

10 500 g av en filterkake (3,3 % P_2P_5 , 6,8 % C_{org} , 0,06 % Cd, 0,05 % Cu, 0,07 % Zn) som stammer fra avmetallisering av Florida-råsyre (30 % P_2O_5) under tilsetning av per litt deigdannes med 250 g vann og gassbehandles under intens omrøring 5 timer ved 80°C med klorgass, som innføres over en fritte. Etter avkjøling til romtemperatur filtreres fast-
15 stoffet fra væsken.

Det oppstår 320 g praktisk talt tungmetallfri filterkake med 10,5 % C_{org} -innhold samt 485 g filtrat, hvori de samlede tungmetaller samt fosfat er oppløst (2,6 % P_2O_5 , 0,06 g C_{org} ,
20 0,06 % Cd, 0,05 % Cu, 0,07 % Zn, 11,- % Cl^-).

Eksempel 2 (Felling og oppkonsentrering)

25 200 g av filtratet fra eksempel 1 nøytraliseres med 50 %-ig natronlut til pH 9, idet tungmetallene faller ut som hydroksyder henholdsvis fosfater. Det filtreres varmt og vaskes med 10 ml vann. Den ved 80°C tørkede filterkake veier 29,4 g og inneholder 0,41 % Cd og 0,34 % Cu. Filtratet, en fortynnet dinatriumfosfatoppløsning, kan resirkuleres til råfosforsyren.

30

Eksempel 3 (Oksydasjon med salpetersyre)

35 500 g av en vasket filterkake (5,9 % P_2O_5 , 11,4 % C_{org} , 0,15 % Cd, 0,22 % Cu) oppnådd ved avmetallisering av Marokko-råsyre (50 % P_2O_5) under tilsetning av per litt, omrøres med 1500 g salpetersyre (15 vekt-% HNO_3) i 1,5 timer ved 40°C.

Man får 229 g tungmetallfri filterkake med et C_{org} -innhold på 24,1 % samt 1750 g filtrat, hvor de samlede tungmetaller samt fosfat er oppløst (1,6 % P_2O_5 , 0,05 % C_{org} , 0,042 % Cd, 0,062 % Cu).

5 Eksempel 4 (Felling og oppkonsentrering)

500 g av dette filtrat nøytraliseres med 50 %-ig natronlut til pH 8,5 og grøten filtreres varm over et trykkfilter. Filtratet er tungmetallfritt (< 1 ppm Cu, < 1 ppm Cd).

10 Det oppnås 52 g fuktig filterkake. Efter tørking ved 80°C blir det dessuten igjen 11 g tørr kake med 1,9 % Cd og 2,8 % Cu.

15 Eksempel 5 (Faseskilling)

200 g av en filterkake som stammer fra en avmetallisering av fosforsyre under anvendelse av perlitt, omrøres intenst med 200 g vann ved 50°C 2 timer. Derefter lar man det avsette seg. Det danner seg en trefaseblanding av øvre sort, organisk fase, en midlere vandig fase samt en fast fase.

25 Den organiske fase fjernes (24,6 g) og blandingen av fortynnet vandig fosforsyre og perlitt separeres ved filtrering. Man får 112 g filterkake (45 % vedheftende vann) samt 262 g vandig fase med 4,3 % P_2O_5 .

30 Den fjernede organiske fase inneholder 3,3 % Cu samt 2,4 % Cd. Filterkaken er praktisk talt tungmetallfri og kan igjen anvendes til kadmiumfjerning fra fosforsyre. Tynnfosforsyre-filtratet kan tilbakeføres til råfosforsyren.

Eksempel 6 (Oksydasjon av organisk fase)

35 20 g av en ifølge eksempel 5 separert tungmetallholdig fosforsyretioester-fase (3,3 % Cu, 2,4 % Cd) omrøres intenst med 10 g 20 %-ig salpetersyre en time ved romtemperatur.

Det oppstår en tofaseblanding, bestående av 17,5 g av en tungmetallfri organisk fase samt 12,3 g av en vandig fase, hvori de samlede tungmetaller er oppløst (5,3 % Cu, 3,9 % Cd).

Ved utfelling med lut kan det fra dette fremstilles et tungmetallhydroksyd-konsentrat.

Eksempel 7 (Termolyse av organisk fase)

20 g av den organiske fase som også ble anvendt i eksempel 6, oppvarmes i en skål i muffelovn langsomt til 400°C og holdes i to timer ved denne temperatur.

Det blir tilbake en rest på 3,8 g som inneholder 17,4 % Cu og 12,5 % Cd.

Eksempel 8 (Fastgjøring av organisk fase)

20 g av den organiske fase fra eksempel 6 knaes med forskjellige pulverformede faste stoffer inntil det oppstår en smuldrende fast masse. Følgende stoffer og mengder ble anvendt:

Stoff	Mengde	Innhold i sluttproduktet	
		% Cu	% Cd
Kalkhydrat	37,4 g	1,1	0,8
Pulver-aktivkull	8,8 g	2,3	1,7
Perlitt	9,1 g	2,3	1,6

På tilsvarende måte kan en tungmetallholdig organisk fase, oppnådd ved ekstrahering av fosforsyre med ren dialkylditiofosforsyreester, gjøres fast.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for behandling av en tungmetallholdig rest som oppnås ved rensing av råfosforsyre ved hjelp av ekstrahering i et ekstraheringsrensetrinn under anvendelse av en dialkylditiofosforsyreester i kombinasjon med et adsorbsjonsmiddel, hvorved resten i det vesentlige består av adsorbsjonsmiddel og den nevnte ester inneholder tungmetaller som er estrahert fra fosforsyre, . k a r a k t e r i s e r t v e d a t
10 tungmetallene utvinnes ved behandling av resten med et oksydasjonsmiddel inntil esteren er fjernet, hvorved en vannholdig dispersjon av adsorbsjonsmidlet dannes i den samtidig dannede saltoppløsning, det separerte adsorbsjonsmiddel kasseres eller føres tilbake til ekstraheringsrensetrinn
15 et, saltene fjernes fra oppløsningen ved å dampe inn oppløsningen eller ved å nøytralisere saltoppløsningen og separere de dannede tungmetalloksyder eller -hydroksyder fra denne.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t man som oksydasjonsmiddel anvender klor, salpetersyre, hypokloritt, klorat eller en peroksoforbindelse.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den omfatter følgende trinn:

30 a) gjenvinning av et tungmetallholdig slam som biprodukt fra fremgangsmåten for rensing av fosforsyre hvorved det tungmetallholdige slam omfatter adsorpsjonsmidlet og tungmetall/dialkylditiofosforsyreester-komplekset,

b) å utvinne et tungmetallkonsentrat fra slammet ved:

- behandling av slammet med en vandig oppløsning av et oksydasjonsmiddel inn til esterdelen av komplekset er destruert, hvorved en vandig blanding av oppløste tungmetallsalter og frie faste adsorbsjonsmidler dannes,
 - separering av adsorbsjonsmidlet fra blandingen, og
 - omdanning av den vandige saltoppløsning til et tungmetallkonsentrat ved fordamping av vann fra oppløsningen eller ved å omdanne tungmetallsaltet til i det vesentlige uoppløselige oksyder eller hydrok-
- syder og å separere oksydene eller hydroksydene fra vannet.