



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259784

(11) B₁

(51) Int. Cl.^A
C 01 F 17/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 09 86
(21) PV 6615-86.R

(40) Zveřejněno 15 03 88
(45) Vydáno 10.05.89

(75)
Autor vynálezu

ŠVEHLA JOSEF RNDr.,
NOVÁK JAROMÍR prom. chem., CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
BROUL MIROSLAV ing. CSc., NEŠTĚMICE,
LOUČKA TOMÁŠ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob získávání koncentráту fosforečnanů vzácných zemin

Separace vzácných zemin při výrobě fosforečnanů z extrakční kyseliny fosforečné se dosáhne tak, že se extrakční kyselina fosforečná z 5 až 80 % předneutralizuje do prvního stupně, vzniklý kal se oddělí a zpracovává dále jako koncentrát fosforečnanů vzácných zemin. Před předneutralizací lze v extrakční kyselině fosforečné rozpustit 0,05 až 3 tuny kalů z dřívě prováděné neutralizace. Množství vápnofosu je vztaženo na 10 tun kyseliny fosforečné.

Vynález se týká způsobu získávání koncentráту fosforečnanů vzácných zemin při výrobě fosforečnanů.

Apatity a fosfority zpracovávané na extrakční kyselinu fosforečnou či na NPK hnojivo obsahují vedle fosforu ještě řadu dalších sloučenin, mezi nimi i sloučeniny vzácných zemin. Apatity různých lokalit obsahují v přepočteném stavu 0,5 až 1 % hmot. oxidů vzácných zemin, fosfority převážně o řád méně. Při výrobě NPK hnojiv metodou vymražování nitrosulfátovou a nitrofosforečnou se apatit rozkládá vždy nejprve kyselinou dusičnou. Z čirých břechek vznikající jako mezaproduct při výrobě NPK hnojiv lze izolovat fosforečnanový koncentrát vzácných zemin. Postup je založen na skutečnosti, že při neutralizaci čiré břechky nejprve vypadávají fosforečnany vzácných zemin. Ty se samostatně oddělí a dále zpracovávají dle potřeby na jednotlivé vzácné zeminy, zatímco břecha po oddělení vzácných zemin se dále zpracovává obvyklými technologiemi na NPK hnojivo.

Při rozkladu fosforečné suroviny kyselinou sírovou vzniká extrakční kyselina fosforečná a síran vápenatý, tzv. fosfosádra. Z původního obsahu vzácných zemin ve fosforečné surovině přejde do extrakční kyseliny fosforečné 20 až 40 %. V závislosti na obsahu vzácných zemin v fosforečné surovině a stupni přechodu vzácných zemin do kyseliny je v extrakční

kyselině v přepočtu 0,1 až 25 % oxidů vzácných zemin.

Při dalším zpracování extrakční kyseliny fosforečné na fosforečné sole vzniká neutralizační kal, tzv. vápnofos, do něhož se koncentruje veškerý obsah vzácných zemin z kyseliny fosforečné. Jeho obsah ve vápnofosu závisí na obsahu vzácných zemin ve výchozí kyselině fosforečné a na stupni neutralizace. Při neutralizaci do druhého stupně je obsah oxidů vzácných zemin ve vápnofosu od 1 do 3,7 % hmot.

Zatímco při separaci vzácných zemin z apatitu při výrobě NPK hnojiv přecházejí vzácné zeminy do vymražené břečky téměř kvantitativně, při výrobě kyseliny fosforečné se značná část vzácných zemin ztrácí ve fosfosádře. Separace vzácných zemin, které zůstávají v extrakční kyselině fosforečné, by vzhledem k jejich nízké koncentraci byla při použití výše zmíněných postupů neefektivní. Stávající postupy neumožňují izolaci vzácných zemin z vápnofosu, který je deponován na skládkách.

Řešením úkolu izolace vzácných zemin při výrobě extrakční kyseliny fosforečné a fosforečnanů se jeví způsob získávání koncentráту fosforečnanů vzácných zemin při výrobě fosforečnanů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že extrakční kyselina fosforečná se z 5 až 80 % předneutralizuje do prvního stupně, vzniklý kal se oddělí od roztoku předneutralizované kyseliny fosforečné a zpracovává dále jako koncentrát fosforečnanů vzácných zemin. Před předneutralizací lze v extrakční kyselině fosforečné rozpustit 0,05 až 3 tuny kalů (vápnofosu) z dříve prováděné neutralizace kyseliny fosforečné, například z hald, vztaženo na 10 t kyseliny fosforečné.

Způsob podle vynálezu umožňuje získat koncentrát obsahující 4 až 10 % oxidů vzácných zemin a v případě přídavku vápnofosu až 9 až 16 % oxidů vzácných zemin bez narušení vlastní technologie či úpravy výroby fosforečnanů. Jinak řečeno předkládaný způsob řeší získávání těch vzácných zemin, které se při stávajícím způsobu výroby kyseliny fosforečné, resp. jejich solí, nevyužívají a odvázejí se s vápnofosem jako odpad na skládku. Výhodou navrženého způsobu je, že nevyžaduje žádné další pomocné látky, nezvyšuje spotřebu stávajících surovin a není vázán na výrobu jen jedné fosforečné sole.

Vynález je založen na předběžném vzniku jen části vápnofosu provedením předneutralizace do prvního stupně jen z 5 až 80 %, neboť fosforečnany vzácných zemin se vylučují přednostně. Koncentrace vzácných zemin ve vápnofosu při normální výrobě fosforečnanů je poměrně nízká a předneutralizací se zvýší na 4 až 10 % obsahu oxidů vzácných zemin. Jediná úprava technologie výroby fosforečnanů spočívá v tom, že po předneutralizaci se oddělí vyloučený kal a místo dnes skladované kyseliny fosforečné se skladuje předneutralizovaná kyselina fosforečná. V další fázi přepracování na fosforečné sole se jenom sníží množství louhu k neutralizaci o množství použité při předneutralizaci.

Postup izolace koncentráту fosforečnanů vzácných zemin sestává z těchto dílčích operací: kontinuální výroba kyseliny fosforečné, kontinuální předneutralizace, kontinuální zahušťování suspenze fosforečnanů vzácných zemin a diskontinuální filtrace zahuštěné suspenze na tlakovém filtru. Je možné i diskontinuální řešení předneutralizace a zahušťování suspenze na libovolném vhodném typu filtru.

V závodech vyrábějících extrakční kyselinu fosforečnou a fosforečné sole jsou k dispozici náplavové haldy neutralizačního kalu vápnofosu. Vzhledem k jeho obsahu vzácných zemin je vhodné tyto rovněž získávat. K tomu účelu se vápnofos rozpustí v extrakční kyselině fosforečné v prvním míchaném neutralizátoru předneutralizační linky. Po jeho rozpuštění se provede předneutralizace této o vzácné zeminy obohacené kyseliny fosforečné, přičemž se vysráží fosforečnany vzácných zemin, které se oddělí. V dalším průběhu zpracování předneutralizované kyseliny fosforečné na fosforečné sole se vápnofos, rozpuštěný v kyselině fosforečné, před předneutralizací znovu vysráží spolu s vápnofosem z použité kyseliny fosforečné a obsah vzácných zemin se zvýší na 9 až 16 % hmot. vyjádřeno ve formě oxidů. O volbě neutralizačního činidla (kationtu) rozhoduje požadavek na složení fosforečné sole.

Příklad 1

Na kontinuální výrobu kyseliny fosforečné z Kola apatitu navazuje kontinuální předneutralizace této kyseliny 20 % z celkového množství hydroxidu sodného, potřebného k neutralizaci kyseliny fosforečné do prvního stupně. Vyloučený kal se kontinuálně zahušťuje a odfiltruje na tlakovém filtru. Takto se získá koncentrát fosforečnanů vzácných zemin obsahující v přepočtu 8 % oxidů vzácných zemin.

Příklad 2

Extrakční kyselina fosforečná se vyrábí kontinuálním způsobem rozkladem Kola apatitu kyselinou sírovou. V takto

připravené kyselině fosforečné se kontinuálně rozpouští neutralizační kal z deponia vápnofosu z dřívějších let. Po rozpuštění vápnofosu se kyselina fosforečná kontinuálně předneutralizovává 20 % hydroxidu sodného potřebného k neutralizaci kyseliny fosforečné do prvního stupně. Při obohacení kyseliny fosforečné před předneutralizací o 0,5 tuny vápnofosu na 10 t kyseliny fosforečné se množství vyloučeného kalu fosforečnanů vzácných zemin při předneutralizaci zvýšilo jen nepatrně, obsah oxidů vzácných zemin v tomto kalu (koncentrátu) se zvýšil na 13 % hmot., vyjádřeno v oxidech.

P Ř E D M Ě T

V Y N Á L E Z U

1. Způsob získávání koncentráту fosforečnanů vzácných zemin při výrobě fosforečnanů, vyznačený tím, že extrakční kyselina fosforečná se předneutralizuje z 5 až 80 % do prvního stupně, vzniklý kal se oddělí od roztoku předneutralizované kyseliny fosforečné a zpracovává dále jako koncentrát fosforečnanu vzácných zemin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že před předneutralizací se v kyselině fosforečné rozpustí 0,05 až 3 tuny kalů z dříve prováděné neutralizace kyseliny fosforečné, například hald, vztaženo na 10 t kyseliny fosforečné.