



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C (45) Patentti myönnetty - Patent beviljats
Patent beviljats 18.05.1988
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 01B 25/238, C 01F 11/46

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871866
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.04.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.10.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
29.04.86 NL 8601100	

(71) Hakija - Sökande

1. Stamicarbon B.V., Mijweg 1, Geleen, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Spijker, Ruud, Rousselstraat 20, Heemskerk, Netherlands, (NL)
2. Tjioe, Tjay Tjien, Rivierweg 72, Cappel aan de IJssel, Netherlands, (NL)
3. Witkamp, Geert Jan, Choorstraat 39a, Delft, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä olennaisesti kadmiumvapaan kalsiumsulfaatin valmistamiseksi sekä menetelmän mukaan valmistettu kalsiumsulfaatti
Förfarande för framställning av kalciumsulfat innehållande praktiskt taget ingen kadmium och kalciumsulfat framställd med detta förfarande

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Olennaisesti kadmiumvapaata kalsiumsulfaattia tuotetaan valmistamalla fosforihappoa sisältävä nesteväliaine, joka prosessi käsittää kadmiumia sisältävän fosfaattikiven hajotuksen mineraalipolla ja ainakin osan fosfaattikivestä peräisin olevasta kalsiumista erottamisen fosforihappoa sisältävästä nesteväliaineesta sulfaatti-ioneja sisältävän liuoksen avulla suoritettun saostuksen jälkeen kalsiumsulfaatin muodossa, jossa prosessissa halogeeni-ioneja on läsnä pitoisuudessa 50 - 20000 ppm erotettavan kalsiumsulfaatin saostuksen aikana.

Så gott som kadmiumfritt kalciumsulfat produceras genom att bereda ett fosforsyra innehållande flytande medium, varvid processen består av att fördela kadmium innehållande fosfatsten med en mineralisyra, och av att avskilja åtminstone en del av kalciumet, som härstammar från fosfatstenen, ur det fosforsyra innehållande mediet med hjälp av en sulfatjoner innehållande lösning i form av kalciumsulfat efter förslagen utfällning, i vilken process halogener är närvarande i en mängd av 50 - 20000 ppm under utfällningen av kalciumsulfat, som skall tillvaratas.

Menetelmä olennaisesti kadmiumvapaan kalsiumsulfaatin valmistamiseksi sekä menetelmän mukaan valmistettu kalsiumsulfaatti

Keksinnön kohteena on menetelmä olennaisesti kadmiumvapaan sulfaatin valmistamiseksi valmistamalla fosforihappoa sisältävä nesteväliaine, joka menetelmä käsittää kadmiumia sisältävän fosfaattikivilajin hajottamisen mineraalihapolla sekä ainakin osan fosfaattikivessä olleesta kalsiumista erottamisen fosforihappoa sisältävästä nesteväliaineesta sulfaatti-ioneja sisältävän liuoksen avulla suoritetun saostuksen jälkeen, erottamisen ollessa aikaansaatu kalsiumsulfaatin muodossa halogeeni-ionien läsnäollessa.

Patenttijulkaisussa EP-A 116 988 on selostettu menetelmä raskaiden metallien poistamiseksi monokalsiumfosfaattiliuoksesta, joka on saatu esihajotustietä, jossa menetelmässä fosfaattikivi hajotetaan rikkihapon ja fosforihapon avulla, lisäämällä ennen kalsiumsulfaatin saostamista ditiokarbamaattia ja erottamalla muodostuneet kadmiumkompleksit. On mainittu, että kadmiumsaanto suurenee lisättäessä esim. suolaamuodostavia jodidi- tai bromidi-ioneja monokalsiumfosfaattiliuokseen.

Käytännössä on kuitenkin usein esiintynyt ongelmia, lisättävien ditiokarbamaattien ollessa epästabiileja korkeissa lämpötiloissa ja happamissa olosuhteissa. Lisäksi fosfaattikiven hajotus esihajotustietä on olennainen selostetussa menetelmässä.

Tämä keksintö aikaansaa yksinkertaisen menetelmän, joka tuottaa olennaisesti kadmiumvapaata kalsiumsulfaattia sivutuotteena, jota voidaan käyttää missä tahansa prosessissa, jossa fosfaattikivi hajotetaan mineraalihapolla, ja joka ei aiheuta yllämainittuja ongelmia.

Keksinnön mukaan tämä tavoite saavutetaan siten, että halogeeni-ioneja on läsnä pitoisuudessa 50-20 000 ppm erotettavan kalsiumsulfaatin saostuksen aikana.

Yllättäen on todettu, että kun halogeeni-ioneja on läsnä kalsiumsulfaatin saostuksen aikana, kadmiumia ei olennaisesti liity sakkaan, vaan se pysyy fosforihappoa sisältävässä nesteväliaineessa, niin että saadaan olennaisesti kadmiumvapaata kalsiumsulfaattia. Esihajotus ei ole välttämätön, ja ditiokarbamaattien käyttö on myös tarpeeton.

Niinpä fosfaattikiven sisältämä kadmium tulee olennaisesti kokonaan päätymään fosforihappoa sisältävään nesteväliaineeseen. Pienen kadmiumpitoisuuden omaavan fosforihapon valmistus voidaan toteuttaa käyttämällä tunnettuja menettelytapoja, kuten esim. neste/neste-uutosta. Eurooppalaisesta patenttijulkaisusta EP-A 194 630 sekä patenttijulkaisusta DE 3 327 394 tunnetaan esimerkkejä pienen kadmiumpitoisuuden omaavien fosforihappoliuosten valmistamisesta fosforihappoa sisältävästä tuotteesta, joka on saatu käyttäen märkää fosforihappoprosessia, käyttämällä neste/neste-uutosta suurimolekyylisten amiinien halogeenisuolojen kanssa. On todettu, että suuri halogeenipitoisuus käsiteltävässä fosforihappoliuoksessa nopeuttaa uutosprosessia ja yksinkertaistaa regenerointiprosessia.

Lisäksi on todettu, että halogeenien läsnäollessa kadmium voidaan helposti poistaa fosforihappoa sisältävästä tuotteesta käyttämällä anioninvaihtimia. Tämän menetelmän lisäetuna on, ettei tarvitse lisätä mitään ylimääräisiä halogeeneja kadmiumin poistamiseksi haposta.

Halogeeni-ioneja voidaan saada lisäämällä niitä tuottavaa aineesta, esim. halogeenivetyä kuten HCl, HBr ja HI, tai näiden alkali- tai maa-alkalisuoloja. Tehokkuus vähenee järjestyksessä jodidi, bromidi, kloridi, ja niinpä lisättävien ionien määrä lisääntyy samassa järjestyksessä. Muut tekijät, jotka ovat tärkeitä määrittettäessä lisättävien halogeenien määrää, ovat ionien hapettuvuus tietyissä olosuhteissa sekä määrä, johon saakka halogeenit voivat muodostaa komplekseja fosfaattikivessä olevien muiden epäpuhtauksien kanssa. Yleensä halogeeni-ionien pitoisuus liuoksessa tulee olemaan 50-20 000 ppm, mutta jodidi-

ioneja käytettäessä niiden pitoisuuden liuoksessa pitää sopivimmin olla 50-5000 ppm, kun taas pitoisuuden pitää olla välillä 200-20 000 ppm bromidi- tai kloridi-ioneja käytettäessä.

Tätä menetelmää voidaan periaatteessa käyttää missä tahansa määrässä fosforihappoprosessissa, esim. sellaisessa, jossa fosfaattikivi hajotetaan käyttämällä mineraalihappoa, kuten typpihappoa, fosforihappoa, rikkihappoa tai piifluorivetyhappoa tai näiden happojen seosta. Joka tapauksessa halogeeniyhdisteen lisäämisen on tapahduttava ennen poistettavan kalsiumsulfaatin saostamista. Jos rikkihapon ja fosforihapon seosta käytetään fosfaattikiven hajottamiseen, halogeeni-ioneja tuottava aineos lisätään hajotuksen aikana tai ennen sitä. Jos hajotus suoritetaan fosforihapon avulla, mainittu aineos voidaan lisätä sekä hajotuksen aikana että monokalsiumfosfaattiliuokseen.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää myös ns. hemihydraatti-fosforihapon valmistusprosessissa. Tässä prosessissa fosfaattikivi hajotetaan rikkihappoa sisältävällä liuoksella prosessin olosuhteissa, aikaansaaden liukenemattoman kalsiumsulfaatti-hemihydraatin muodostumisen. Tätä seuraa uudelleenkiteyttäminen kalsiumsulfaatti-dihydraatiksi muuttamalla prosessin olosuhteita. Tässä prosessissa on sen vuoksi välttämätöntä lisätä halogeeniyhdisteet ennen uudelleenkiteytystä.

Kyseistä menetelmää voidaan käyttää myös nitrofosfaattiprosesseissa, joissa fosfaattikivi hajotetaan typpihappoa sisältävällä liuoksella aikaansaaden nitrofosfaattiliuos ja joissa sen jälkeen fosfaattikivestä peräisin olevat kalsiumionit saostetaan ja erotetaan kipsin muodossa sulfaatti-ioneja käyttäen. Näissä prosesseissa kadmiumin kipsiin liittyminen on jo olennaisesti pienempi verrattuna märkiin fosforihappoprosesseihin.

Yleensä vastaavissa prosesseissa, joissa ei käytetä kyseistä keksintöä, kalsiumsulfaattiin liittyneen kadmiumin määrä tulee olemaan jo 5-50 kertaa pienempi nitrofosfaattiprosesseissa kuin märissä fosforihappoprosesseissa. Kadmiumin liittymistä voidaan

edelleen vähentää käyttämällä kyseistä menetelmää. Halogeeni-ioneja tuottava ainesos voidaan lisätä sekä hajotuksen aikana että nitrofosfaattiliuokseen nitrofosfaattiprosesseissa.

Keksintöä selitetään nyt seuraavien esimerkkien yhteydessä, kuitenkin rajoittumatta niihin.

Esimerkki 1

Kalsiumsulfaatti-hemihydraatin puoliannoksen kiteytysprosessissa 20 g kalsiumsulfaatti-hemihydraatin siemenkiteitä suspendoitiin lämpötilassa 90°C 200 grammaan 69 % fosforihappoliuosta, jolla oli vaadittu rikkihappopitoisuus. Monokalsiumfosfaatti (MCP)-liuosta, joka sisälsi 3,2 paino-% yhdistettä CaO, sekä rikkihappo/fosforihappoliuosta, jossa oli 19 paino-% rikkihappoa ja 51 paino-% fosforihappoa, lisättiin samanaikaisesti reaktioastiaan käyttäen muuttumattomia syöttönopeuksia. MCP-liuos sisälsi myös KI-lisäaineen. MCP-liuosta lisättiin nopeudella 8,4 ml minuutissa, kun taas rikkihappo/fosforihappoliuosta annosteltiin nopeudella 4,2 ml minuutissa. Sekä MCP-liuos että rikkihappo/fosforihappoliuos sisälsivät kadmiumia. Pitoisuudet asetettiin sellaisiksi, että nestefaasilla kiteytymässä oli seuraava koostumus: 69 paino-% fosforihappoa, 3 paino-% rikkihappoa, 0,11 paino-% yhdistettä KI ja 36 ppm kadmiumia. Kalsiumsulfaatti-hemihydraattikiteiden kadmiumpitoisuus, siemenmateriaalin suhteen suoritettua korjauksen jälkeen, oli 4 ppm.

Vertailuesimerkki I

Esimerkin 1 mukainen prosessi toistettiin lisäämättä kaliumjodidia MCP-liuokseen. Siemenmateriaalin suhteen suoritettua korjauksen jälkeen hemihydraattikiteiden kadmiumpitoisuuden todettiin olevan nyt 27 ppm.

Esimerkki 2

Laboratoriolaitteistossa hemihydraattiprosessin puoliannossimulointia varten hämmennyksen alaisena olevaan reaktioastiaan, jonka nimellistilavuus oli 3 l, lisättiin samanaikaisesti

seuraavat reagoivat aineet: 1,5 kg/h jauhettua fosfaattikiveä (seos, jossa oli 45 osaa Marokon fosfaattia ja 55 osaa Israelin fosfaattia), 1,8 kg/h 75 % H_2SO_4 -liuosta sekä 3,7 kg/h laimennettua teknistä laatua olevaa fosforihappoliuosta, joka sisälsi noin 20 % oksidia P_2O_5 . Noin 17 minuuttia kestäneen lisäysvaiheen jälkeen reaktorin sisältöä pidettiin lämpötilassa 90-100°C 30 minuutin ajan perusteellisesti hämmennettynä, käyttäen jäähdytys/kuumennuskierukkaa, joka oli yhdistetty termostaattikylpyyn painekierrolla. Tämän vaiheen päätyttyä reaktioseokseen lisättiin 19 g 35 paino-% HCl -liuosta. Kalsiumsulfaatti-hemihydraattisuspension lämpötila muutettiin sen jälkeen arvoon 68°C. Tämän vaiheen aikana suspensio pestiin ja siihen lisättiin kuivattua teknistä laatua olevaa kipsiä siemenmateriaaliksi (5 % kipsin kokonaistuotosta). Sen jälkeen suspensio jäähdytettiin asteittain lämpötilasta 68°C lämpötiloihin 64, 59,5 ja 55°C käyttäen yhtä suuria aikavälejä (kaikkiaan 17,5 tuntia). Tämän päätyttyä osa muodostuneesta kalsiumsulfaattidihydraatista suodatettiin erilleen, pestiin ja kuivattiin. Kalsiumsulfaattidihydraattikiteiden kadmiumpitoisuus oli 0,7 ppm.

Vertailuesimerkki II

Esimerkin 2 mukainen prosessi toistettiin, mutta lisäämättä kloorivetyä reaktioseokseen. Kalsiumsulfaatti-dihydraattikiteiden kadmiumpitoisuus oli 1,7 ppm.

Esimerkki 3

Jatkuvassa kalsiumsulfaatti-hemihydraatin kiteytysprosessissa 3,8 g/min 95 % rikkihappoa (huoneenlämpötilassa) ja 33,7 g/min MCP-liuosta (55 paino-%) fosforihappoa, 3,6 paino-% kalsiumioneja, 30 ppm kadmiumioneja sekä ammoniumhalogeeneja erilaisina pitoisuuksina (kuten on esitetty taulukossa 1) yhdistettiin lämpötilassa 95°C kaksoisseinäisessä lasiastiassa, jonka tehokas tilavuus oli 1 litra ja joka pidettiin lämpötilassa n. 95°C. Virtaukset säädettiin siten että reaktioneste sisälsi aina muutamia painoprosentteja sulfaattia. Näissä olosuhteissa reaktori sisälsi n. 11 paino-% kalsiumsulfaatti-hemihydraattia.

Hämmennysteho oli 1 W/l. Reaktioutilavuus säilytettiin arvossa 1 litra juoksuttamalla jatkuvasti pois reaktorin sisältöä. Keskimääräinen viipymisaika reaktorissa oli 40 minuuttia. Kalsiumsulfaatti-hemihydraatin kadmiumpitoisuus eri halogeenipitoisuuksilla on esitetty taulukossa 1.

Vertailuesimerkki III

Esimerkin 3 mukainen prosessi toistettiin, reaktionesteen sulfaattipitoisuuden ollessa aina vastaava, mutta nyt käyttäen halogeeneja sisältämätöntä MCP-liuosta. Tulokset on esitetty taulukossa 1. Taulukossa 1 esitetty vähenemiskerroin laskettiin halogeenilisäystä käyttäen liittyneen kadmiumpitoisuuden ja ilman halogeenilisäystä liittyneen kadmiumpitoisuuden suhteena.

Taulukko 1

Halogeeni- lisäys	ppm kadmiumia liittynyt kalsium- sulfaattiin		Vähennemis- kerroin
	halogeenin kanssa	ilman halogeenia	
90 ppm I	5,2	8,1	0,7
150 ppm I	4,5	7,5	0,6
1000 ppm Br	3,0	7,5	0,4
300 ppm Cl	5,2	8,1	0,6

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olennaisesti kadmiumvapaan kalsiumsulfaatin valmistamiseksi valmistamalla fosforihappoa sisältävä nesteväliaine, menetelmän käsittäessä kadmiumia sisältävän fosfaattikiven hajotuksen mineraalihakolla ja ainakin osan fosfaattikivestä peräisin olevasta kalsiumista erottamisen fosforihappoa sisältävästä nesteväliaineesta sulfaatti-ioneja sisältävän liuoksen avulla suoritettun saostuksen jälkeen, erotuksen tapahtuessa kalsiumsulfaatin muodossa halogeeni-ionien läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että halogeeni-ioneja on läsnä pitoisuudessa 50-20 000 ppm erotettavan kalsiumsulfaatin saostuksen aikana.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloori- tai bromi-ioneja on erotettavan kalsiumsulfaatin saostuksen aikana läsnä pitoisuudessa 200-20 000 ppm, laskettuna kloridina tai bromidina hapon suhteen.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jodi-ioneja on erotettavan kalsiumsulfaatin saostuksen aikana läsnä pitoisuudessa 50-5000 ppm, laskettuna jodidina hapon suhteen.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogeeni-ioneja tuottava aineeseos lisätään ennen hajotusta tai sen jälkeen.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalsiumia sisältävä fosfaattikivi hajotetaan rikkihapon ja fosforihapon seoksella, niin että fosfaattikivestä peräisin olevat kalsiumionit saostuvat kalsiumsulfaatti-hemihydraatin muodossa, että muodostunut sakka kiteytetään uudelleen kalsiumsulfaatti-dihydraatiksi, joka erotetaan fosforihappoa sisältävästä nesteväliaineesta, ja että halogeeni-ioneja tuottava aineeseos lisätään ennen uudelleenkiteytystä, kalsiumsulfaatti-dihydraatiksi.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfaattikivi hajotetaan fosforihapolla, niin että muodostuu monokalsiumfosfaattia sisältävä liuos, ja että halogeeni-ioneja tuottava ainesos lisätään monokalsiumfosfaattia sisältävään liuokseen.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfaattikivi hajotetaan typpihappoa sisältävällä liuoksella, niin että muodostuu nitrofosfaattiliuos, ja että halogeeni-ioneja tuottava ainesos lisätään nitrofosfaattiliuokseen.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforihappoa sisältävässä nesteväliaineessa oleva kadmium poistetaan anioninvaihtimen avulla.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av huvudsakligen kadmiumfritt kalciumsulfat genom att bereda ett vätskemedium innehållande fosforsyra, vilket förfarande omfattar sönderdelning av kadmiumhaltig fosfatsten med mineralsyra och separering av åtminstone en del av kalciumet som härstammar från fosfatstenen från vätskemediet innehållande fosforsyra efter en utfällning utförd med en lösning innehållande sulfationer, varvid separationen sker i form av kalciumsulfat i närvaro av halogenjoner, k ä n n e t e c k n a t av att halogenjonerna är närvarande i en halt på 50-20 000 ppm under utfällningen av kalciumsulfatet som skall separeras.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att klor- eller bromjoner är närvarande under utfällningen av kalciumsulfatet som skall separeras, i en halt på 200-20 000 ppm beräknad som klorid eller bromid i avseende å syran.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att jodjoner är närvarande under utfällningen av

kalciumsulfaten som skall separeras, i en halt på 50-5000 ppm, beräknad som jodid i avseende å syran.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n - n e t e c k n a t av att en ämneskomposition som producerar halogenjoner tillförs före sönderdelningen eller efter densamma.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n - n e t e c k n a t av att den kalciumhaltiga fosfatstenen sönderdelas med en blandning av svavelsyra och fosforsyra, så att kalciumjonerna som härstammar från fosfatstenen utfälls i form av kalciumsulfat-hemihydrat, att den bildade fällningen återkristalliseras till kalciumsulfat-dihydrat, som separeras från vätskemediet innehållande fosforsyra, och att ämnesblandningen som producerar halogenjoner tillförs före återkristalliseringen till kalciumsulfat-dihydrat.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n - n e t e c k n a t av att fosfatstenen sönderdelas med fosforsyra, så att det bildas en lösning innehållande monokalciumfosfat, och att ämneskompositionen producerande halogenjoner tillförs till lösningen innehållande monokalciumfosfat.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n - n e t e c k n a t av att fosfatstenen sönderdelas med en lösning innehållande salpetersyra, så att det bildas en nitrofosfatlösning, och att ämneskompositionen producerande halogenjoner tillförs nitrofosfatlösningen.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n - n e t e c k n a t av att kadmiumet i vätskemediet innehållande fosforsyra avlägsnas med en anjonbytare.