

Jerzy KOWALCZYK**

PROCESY UWADNIANIA FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Zbadano zależności pomiędzy stopniem uwodnienia fosfogipsu poapatytowego a jego poprzednią obróbką fizykochemiczną. Określono przemianę fosfogipsu półwodzianowego w odmianę dwuwodną-gips, w zależności od najważniejszych parametrów tego procesu tj. stężenia kwasu siarkowego i zawartości fosforanów.

1. Wstęp

Przedmiotem badań jest fosfogips poapatytowy-odpad z procesu produkcji kwasu fosforowego w Z.Ch. "Wizów". Odpad ten prócz podstawowego składnika-półwodnego siarczanu wapnia, zawiera znaczne ilości domieszek sprawiające, iż wykorzystanie go do produkcji gipsu wiążącego jest niemożliwe bez uprzedniego ich całkowitego lub częściowego usunięcia. W tabeli 1 podano średni skład fosfogipsu poapatytowego. Z tabeli wynika, że szczególnie istotnymi domieszkami są: fosforany, fluorki i pierwiastki ziem rzadkich. Najcenniejszym składnikiem są pierwiastki ziem rzadkich, których odzyskiwaniu poświęcono szereg prac [Kijkowska, 1988, 1988, 1989; Praca Zbiorowa, 1988]. Mniej uwagi poświęcono roli fosforanów, mimo iż ich zawartość jest znaczna i istotnie wpływa na proces odzysku ziem rzadkich i utylizacji fosfogipsu.

Fosforany zawarte w fosfogipsie występują w dwu postaciach: fosforany łatwo rozpuszczalne (wolny kwas fosforowy oraz fosforany metali i ziem alkalicznych) i fosforany trudno rozpuszczalne (fosforany metali ciężkich i nieprzereagowany apatyt) [Osiecka, 1980]. Fosforany łatwo rozpuszczalne mogą być wydzielone z fosfogipsu poprzez szybkie ich odmywanie wodą lub ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, a ich usunięcie nie powoduje zmiany składu fizycznego fosfogipsu. Usunięcie trudno rozpuszczalnych fosforanów wymaga zmiany składu fizycznego fosfogipsu tj. przemiany półwodzianu siarczanu wapnia w dwuwodzian.

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,
Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Proces ten przebiega w wodzie i w roztworach soli bądź kwasów mineralnych. Zachodzi wówczas odmycie fosforanów metali ciężkich oraz powstanie dwuwodnego siarczanu wapnia (gipsu). Procesy odmywania zanieczyszczeń wodą są podstawą wszystkich stosowanych przemysłowo technologii utylizacji fosfogipsów [Osiecka, 1980]. W przypadku fosfogipsu poapatytowego sposób ten nie jest skuteczny ze względu na zawarte w nim metale ziem rzadkich. Dla usunięcia ich z fosfogipsu potrzebnym jest użycie roztworu kwasu mineralnego o odpowiednim stężeniu. Zachodzi wówczas wymywanie fosforanów trudno i łatwo rozpuszczalnych oraz soli ziem rzadkich [Kijkowska, 1989].

Ocenę skuteczności odmywania fosforanów z fosfogipsu poapatytowego można oprzeć na zawartości wody w uwodnionym siarczanie wapnia. Ze stechiometrii wynika, że czysty dwuwodny siarczan wapnia zawiera 20,9% wody hydratacyjnej, zaś półwodny siarczan wapnia 6,9% wody. W zależności od czystości wyjściowego półwodzianu oraz składu roztworu uwadniającego otrzymywany z niego produkt może mieć ilość wody zawartą w zakresie pomiędzy 6,9% a 20,9% wody hydratacyjnej.

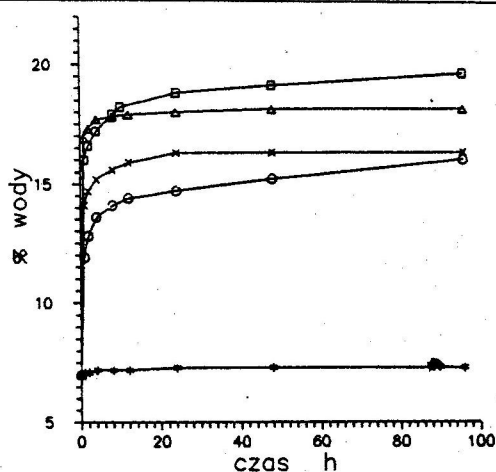
Celem tej pracy było zbadanie wpływu fosforanów trudno i łatwo rozpuszczalnych zawartych w fosfogipsie poapatytowym z Z.Ch.Wizów na proces uwadniania fosfogipsu w roztworach kwasu siarkowego.

2. Uwadnianie surowego fosfogipsu

Pobrana próbka surowego fosfogipsu poapatytowego (z taśmy transportującej fosfogips na hałdę) poddawana była procesowi uwadniania w wodzie i w roztworach kwasu siarkowego o stężeniu od 1% do 45%. Stosowany stosunek faz, ciekłej do stałej, jak 5 do 1, temperatura pokojowa. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1. Uwadnianie najszybciej przebiega w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego od 5 do 15%. W wodzie proces uwadniania zachodzi bardzo wolno i nie osiąga takiego uwodnienia jak w przypadku kwasu rozcieńczonego. W kwasie siarkowym o stężeniu 45% uwadnianie fosfogipsu nie zachodzi.

3. Uwadnianie fosfogipsu oczyszczonego

Pobraną próbkę surowego fosfogipsu odmyto od rozpuszczalnych fosforanów stosując dwukrotną ekstrakcję acetonem. Oczyszczony w ten sposób fosfogips poddano procesowi uwadniania w wodzie i w roztworach kwasu siarkowego o stężeniu od 1% do 45%. Stosowany stosunek fazy ciekłej do stałej, jak 5 do 1, temperatura pokojowa. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Najwyższy stopień uwodnienia uzyskuje się w czystej wodzie, jednak szybkość uwadniania jest mniejsza niż w rozcieńczonych kwasach. W kwasie siarkowym o stężeniu 45% uwadnianie fosfogipsu nie zachodzi.



Rys.1. Uwadnianie surowego fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Fig.1. Hydration of the raw apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Tabela 1

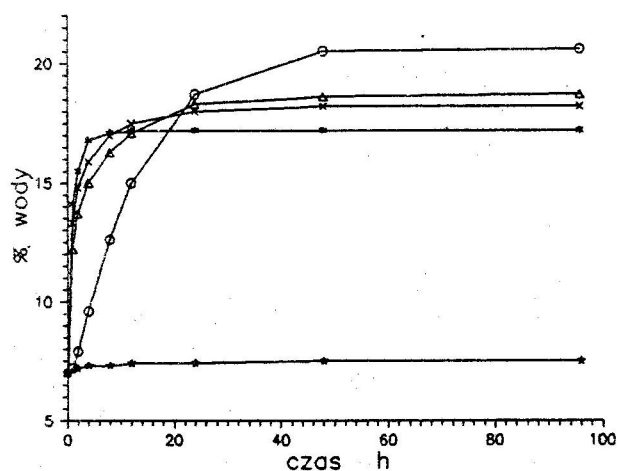
Skład chemiczny (%) fosfogipsu poapatytowego z Z.Ch. Wizów [Kijkowska, 1999].

Składnik	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	FeO	Ln ₂ O ₃	F	H ₂ O
(%)	29,6	42,3	1,9	0,2	0,55	0,6	24
Typowe odchylenia składu (%)			0,9- 6,9		0,3- 0,6		18- 30

4. Zawartość fosforanów w uwadnianym fosfogipsie

W próbkach fosfogipsu przed i po procesie uwadniania oznaczono zawartość fosforanów, a wyniki przedstawiono w tabeli 2. Z przedstawionych danych wynika, że w procesie uwadniania surowego i wstępnie oczyszczonego acetonem fosfogipsu zachodzi znaczne usunięcie fosforanów z fosfogipsu. Czystość otrzymanego gipsu jest znacznie większa w przypadku uwadniania fosfogipsu wstępnie oczyszczonego od fosforanów rozpuszczalnych. Zastosowanie 2% roztworu kwasu siarkowego jako czynnika ługującego pozwala na usunięcie ponad 90% fosforanów. Proces oczyszczania surowego fosfogipsu nie jest łatwy i jest

niemożliwym w jednorazowej operacji uwadniania otrzymanie odpowiednio czystego gipsu, zawierającego poniżej 0,1% fosforanów [Osiecka, 1980].



Rys. 2. Uwadnianie oczyszczonego fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Fig. 2. Hydration of the purified apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

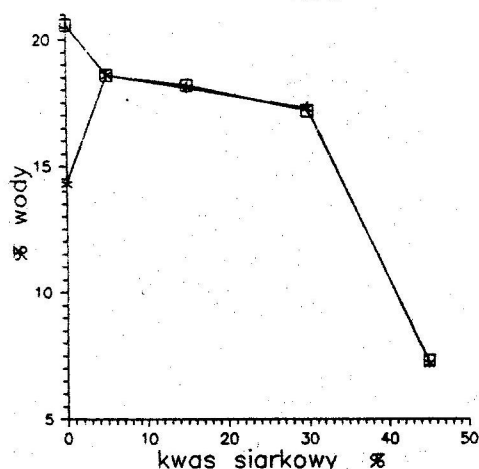
Tabela 2

Zawartość (%) P₂O₅ w fosfogipsie po ługowaniu roztworami kwasu siarkowego.

Rodzaj fosfogipsu	Stężenie kwasu siarkowego					
	H ₂ O	1%	2%	5%	10%	20%
Surowy (6,5 % P ₂ O ₅)	0,98	0,91	0,87	0,47	0,43	0,42
Oczyszczony (1,15 % P ₂ O ₅)	0,47	0,18	0,13	0,12	0,10	0,11

5. Podsumowanie i dyskusja wyników

Na rysunku 3 przedstawiono graniczne wielkości stopnia uwodnienia surowego i wstępnie oczyszczonego acetonem fosfogipsu poapatytowego uzyskane w roztworach kwasu siarkowego i w wodzie. Różnice w osiągniętej wielkości uwodnienia występują w zakresie niskich stężeń kwasu siarkowego, t.j. w zakresie od 0 do 5%. Powyżej tego stężenia nie ma większych różnic w stopniu uwodnienia, niezależnie od czystości uwadnianego fosfogipsu. Ponadto, jak to wynika z tabeli 2, przy niskich stężeniach kwasu siarkowego zawartość fosforanów w otrzymanym uwodnionym



Rys.3. Wpływ zawartości fosforanów na proces uwadniania fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego. 1-6,5% P_2O_5 , 2-1,15% P_2O_5 .

Fig.3. Effect of phosphates concentration on the hydration process of apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions. 1-6.5% P_2O_5 , 2-1.15% P_2O_5 .

fosfogipsie jest znacznie mniejsza w przypadku uwadniania fosfogipsu wstępnie oczyszczonego. Dlatego dla uzyskania dwuwodnego gipsu o dużej czystości z fosfogipsu poapatytowego należy stosować dwuetapowy proces oczyszczania:

I-odmywanie łatwo rozpuszczalnych fosforanów.

II-lugowanie pozostałej części fosforanów rozcieńczonymi roztworami kwasu siarkowego.

Prowadzony w ten sposób proces zapewnia otrzymanie dwuwodnego siarczanu wapnia o dużej czystości, umożliwiające użycie go do otrzymywania materiałów wiążących. Ponadto w drugim etapie procesu oczyszczania fosfogipsu poapatytowego zachodzi wyługowywanie związków ziem rzadkich i możliwe jest odzyskanie ich wcześniej opracowanymi metodami [Kijkowska, 1988, Praca Zbiorowa, 1988].

6. Literatura

- Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., (1988), Izolowanie pierwiastków ziem rzadkich z fosfogipsu-produktu odpadowego w technologii kwasu fosforowego produkowanego z koncentratu apatytowego Kola, Cz.I i II, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia, 119, s.295-303 i 305-313.

- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Mikołajczyk T., (1989), Podstawy procesów bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Nr 59/M28/, s. 1-48.
- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., (1988), Fosfogips apatytowy-surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Praca zbiorowa, (1988), Ziemia rzadkie w fosfogipsach pochodzenia apatytowego, Monografia 74, Politechnika Krakowska, s. 1-136.
- Osiecka E., (1980), Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane, Arkady, Warszawa.

Abstract

- Kowalczyk J., 1991. The hydration of apatite phosphogypsum, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 193-198.

The role of physicochemical treatment of the apatite phosphogypsum on its hydration processing is discussed. The dependence of the hemihydrate to dihydrate (gypsum) transition on the phosphates concentration in phosphogypsum and used sulphuric acid concentration is shown.

СОДЕРЖАНИЕ

- КОВАЛЬЧИК Е., 1991. Процесс гидратации апатитного фосфогипса. Физикохимические процессы обогащения. 24. 193-198.

Исследовано влияние физикохимической обработки апатитного фосфогипса на процесс его гидратации. Представлена зависимость процесса полугидрат-гидрат перехода от количества фосфатов в фосфогипсе концентраций примененной серной кислоты.