

Sposób przetwarzania odpadów fosfogipsowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania odpadów fosfogipsowych do postaci przydatnej szczególnie jako surowiec do wytwarzania materiałów stosowanych w budownictwie oraz jako obciążnik do farb i emalii lub wypełniacz do żywic syntetycznych, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób bezodpadowy przez wygrzewanie z jednoczesnym mieszaniem, przy czym wygrzewanie prowadzi się od temperatury otoczenia, utrzymując gradient temperatury 0,05-0,33 deg/s do usunięcia zawartości grup siarczanowych SO_4^{-2} poniżej 0,23% masowych, oznaczanych w temperaturze otoczenia dowolną metodą ilościową.

2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces wygrzewania prowadzi się przy gradiencie temperatury 0,10-0,26 deg/s, przy czym po osiągnięciu kolejno przedziałów temperatur 380-390 K, następnie 550-560 K i ewentualnie 600-610 K, w tych przedziałach temperaturowych prowadzi się wygrzewanie izotermiczne przez 5-12 minut.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że proces wygrzewania prowadzi się w złożu fluidalnym.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania odpadów fosfogipsowych do postaci przydatnej szczególnie jako surowiec do wytwarzania materiałów stosowanych w budownictwie oraz jako obciążnik farb i emalii.

Znany jest powszechnie problem z wciąż narastającymi ilościami odpadów fosfogipsowych, powstających w procesie otrzymywania kwasu fosforowego. Zapotrzebowanie na kwas fosforowy, stanowiący niezbędny substrat przy wytwarzaniu nawozów fosforowych lub związków fosforanowych, szeroko stosowanych w przemyśle kosmetycznym i środkach czystości, powoduje, iż przetwarzając najbardziej dostępny surowiec, jakim są fosforyty jednocześnie wytwarza się ogromne ilości odpadów, zwanych potocznie fosfogipsami lub fosfogipsami, mających bardzo kwaśny odczyn, pH rzędu 2-2,5 w przypadku stosowania metody zwanej mokrą lub nadal wyraźnie kwaśny, pH rzędu 3-3,5 w przypadku metody półhydratowej. Odpady te, niezależnie od metody wytwarzania kwasu fosforowego zawierają głównie w 65-77% masowych siarczanu wapnia, ponadto 20-37% masowych wody łącznie, krystalicznej i niezwiązanej chemicznie oraz związku fosforu, fluoru, chloru, pierwiastki ziem rzadkich i inne, zależnie od miejsca wydobywania surowca fosforonośnego. Taka różnorodność związków chemicznych, nawet jeśli część ich występuje w niewielkich ilościach oraz wyraźnie kwaśny odczyn, mimo pozornego podobieństwa do gipsu, jak na to wskazuje sama nazwa, praktycznie uniemożliwiają bez uprzedniej obróbki, wykorzystywanie tych odpadów w ilościach znaczących, co przy wciąż powiększającej się ich ilości na całym świecie, stwarza coraz poważniejsze zagrożenie ekologiczne.

Znane są próby utylizowania odpadów fosfogipsowych. Znane jest z polskiego patentu nr 152 954 wykorzystywanie niewielkich ilości surowych odpadów fosfogipsowych jako meneralizatorów w masach ceramicznych.

Znany jest też z polskiego opisu patentowego nr 158 532 sposób otrzymywania wodoodpornych, gipsopochodnych kruszyw i innych materiałów budowlanych, w których jako jeden z komponentów do przygotowania zaczynu materiału wykorzystuje się w ilości ograniczonej do 20% masowych fosfogips. Jak łatwo zauważyć nie są to ilości mogące znacząco wpływać na zagospodarowanie odpadów fosfogipsowych.

Znane są także metody odzyskiwania z odpadów fosfogipsowych pierwiastków ziem rzadkich, jak to opisano w polskich opisach patentowych o nr 129 444 i 163 042, ale sposoby te nie mają wpływu na rozwiązanie problemu odpadów fosfogipsowych, ponieważ w wyniku

zastosowania tych sposobów nadal pozostają niemal niezmienione ilości odpadów pierwotnych.

Według polskiego zgłoszenia patentowego P. 285 994 dla otrzymania cementu anhydrytowego, odpady fosfogipsowe miesza się do ujednorodnienia z siarczanami i/lub chlorkami metali, po czym całość poddaje się dehydratacji w środowisku o $\text{pH} > 7,5$ w parze nasyconej, utrzymując ciśnienie 0,2-1,2 MPa, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 400-490 K w czasie 1,5-12 godzin, po czym całość suszy się i rozdrabnia oraz dodaje znane aktywatory wiązania. Według polskiego zgłoszenia patentowego P. 290 377 otrzymywanie spoiw anhydrytowych polega na spastykowaniu surowych odpadów fosfogipsowych, które następnie wypala się w temperaturach 1015 K, 1115 K i 1270 K przez 1 godzinę, po czym chłodzi do temperatury pokojowej i rozdrabnia. Według polskiego opisu patentowego nr 163 643 można wytwarzać gipsy z odpadowego fosfogipsu najpierw dodając do tych odpadów niewielkie ilości - poniżej 1% masowego - również odpadowego siarczanu żelazawego, a następnie prażąc całość z wapnem palonym i chlorkiem baru w temperaturze 450-500 K. Znane są także z literatury fachowej metody wytwarzania spoiw, materiałów oraz izolacji budowlanych z zastosowaniem odpadów fosfogipsowych, przy czym odpady te wcześniej są poddawane obróbce suchej lub mokrej dla unieszkodliwienia występujących w nich fosforanów, związków sodu, fluoru, tak by procesy dehydratacji i krystalizacji gipsu mogły przebiegać bez zakłóceń. W metodach mokrych zużycie wody dochodzi nawet do 10 ton na 1 tonę odpadu fosfogipsowego, zaś w przypadku metod zwanych suchymi koniecznym jest stosowanie znaczących ilości dodatków w postaci wapna palonego lub mączki wapiennej. Niedogodnością tych metod jest to, iż jak na to wskazują dane literaturowe, materiały budowlane zawierające tak obrobione odpady fosfogipsowe cechuje wysoki stopień nasiąkliwości.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 108 676 sposób przetwarzania odpadów fosfogipsowych na kredę i siarczan amonowy przez wymuszenie cyrkulacji między produktami procesu i zawiesiną reagentów, jak odpadowy fosfogips, amoniak, dwutlenek węgla, przy czym proces prowadzi się w obecności co najmniej 10% masowych węglanu wapnia dla utrzymania pH w granicach 7,5-8. Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr 119 292 sposób oczyszczania fosfogipsu z zastosowaniem ozonu dla uzyskania stopnia białości fosfogipsu do 75%, tak by stało się możliwe wykorzystywanie go w procesach bielenia papieru.

Istotną niedogodnością wyżej wymienionych, znanych sposobów jest to, iż są to sposoby wysoce czaso- i energochłonne, niejednokrotnie wymagające bardzo dużego zużycia wody oraz powodujące powstawanie innych, również szkodliwych dla środowiska odpadów.

Znane jest także z polskiego opisu patentowego nr 170 069 i polskich zgłoszeń patentowych P. 299 472, P. 2994 473 i P. 303 058 otrzymywanie mas ceramiczopodobnych o bardzo dobrych własnościach mechanicznych i wysokiej odporności chemicznej. W sposobach tych stosuje się jako wypełniacz nieorganiczny odpady fosfogipsowe uprzednio wygrzewane przez co najmniej 1 godzinę w temperaturze nie niższej od 430-440 K.

Nieoczekiwanie okazało się, iż można utylizować, niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania kwasu fosforowego, powstałe odpady fosfogipsowe w sposób bezodpadowy, poprzez wygrzewanie do przetworzenia ich w surowiec mogący stanowić zwłaszcza wartościowy składnik materiałów budowlanych, mas wykorzystywanych do wypełniania i stabilizowania wyczerpanych wyrobisk górniczych, a także jako obciążnik do farb i emalii bądź wypełniacz żywic syntetycznych.

Sposób przetwarzania odpadów fosfogipsowych do postaci przydatnej szczególnie jako surowiec do wytwarzania materiałów stosowanych w budownictwie oraz jako obciążnik do farb i emalii, według wynalazku polega na tym, że proces zachodzi w sposób bezodpadowy przez wygrzewanie z jednoczesnym mieszaniem, przy czym wygrzewanie prowadzi się od temperatury otoczenia, utrzymując gradient temperatury 0,05-0,33 deg/s, do uzyskania zawartości grup siarczanowych SO_4^{2-} poniżej 0,23% masowych, oznaczanych w temperaturze pokojowej dowolną metodą ilościową, przy czym proces wygrzewania prowadzi się korzystnie w złożu fluidalnym.

Odmiana sposobu przetwarzania odpadów fosfogipsowych według wynalazku polega na tym, że proces wygrzewania prowadzi się przy gradiencie temperatury 0,10-0,26 deg/s, przy

czym po osiągnięciu kolejno przedziałów temperatur 380-390 K, następnie 550-560 K i ewentualnie 600-610 K, w przedziałach tych prowadzi się wygrzewanie izotermiczne przez 5-12 minut, przy czym proces prowadzi się korzystnie w złożu fluidalnym.

Przetwarzanie odpadów fosfogipsowych, według wynalazku przez wygrzewanie w narastającej temperaturze, zwłaszcza w złożu fluidalnym, w wyniku postępującej dehydratacji i analizy termicznej umożliwia, jak można sądzić, powstawanie bardziej złożonych i jednocześnie uporządkowanych struktur quasi - kompleksowych, głównie bezwodnych soli i tlenków, zwłaszcza wapnia, ale i pierwiastków ziem rzadkich oraz śladowo fosforu. Proces przetwarzania jest prowadzony wyłącznie na sucho, a nie jak to dotychczas zwykle stosowano - metodami mokrymi czyli przez wielostopniowe przemywanie lub mieszanymi, czyli najpierw przez wielokrotne przemywanie, a następnie suszenie lub prażenie przemytych odpadów w temperaturach nawet powyżej 700 K.

Z prowadzonych badań wynika, iż odpady fosfogipsowe przetworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane nawet w ilości do 30% zamiast cementu w produkcji mas betonowych o niższej wytrzymałości, bez zmiany własności użytkowych tych mas. Dzięki temu można zmniejszyć wykorzystywanie zasobów naturalnych, stosowanych w produkcji cementu i jednocześnie zagospodarować znaczące ilości odpadów fosfogipsowych, zalegających obecnie zupełnie bezużytecznie i degradujących środowisko.

Ponadto w odróżnieniu od surowych odpadów fosfogipsowych, przetworzone odpady fosfogipsowe, bez jakiegokolwiek zagrożenia dla środowiska naturalnego można wykorzystywać jako masy wypełniająco - stabilizujące do wypełniania przestrzeni podziemnych, pozostałych po wyczerpanych wyrobiskach górniczych.

Można także przypuszczać, iż obecność pierwiastków ziem rzadkich występujących w surowych odpadach fosfogipsowych, pozostawionych w całości w przetworzonych odpadach, może wpływać korzystnie na powstawanie quasi - kompleksów o dość stabilnej i uporządkowanej strukturze, a to z kolei wpływa dodatnio na możliwość wykorzystywania przetworzonych odpadów jako obciążników farb i emalii, mas szpachlowych, bądź jako wypełniacz żywic syntetycznych, gdzie istotny wpływ na cechy użytkowe produktu ma jego struktura.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony, bez ograniczania zakresu stosowania, w poniżej zamieszczonych przykładach.

P r z y k ł a d I. Surowe odpady fosfogipsowe o zawartości 0,48% masowych grup SO_4^{-2} , oznaczonych analizą wagową przy stosowaniu reakcji strąceniowej BaCl_2 ; w ilości 110 kg, o temperaturze 298 K, w kolumnie fluidyzacyjnej przeprowadzono w stan fluidalny i poddawano wygrzewaniu przy średnio narastającej temperaturze złoża 0,14 deg/s. Po około 25 minutach wygrzewania pobrano próbkę 10 g i po schłodzeniu w hermetycznym pojemniku do temperatury 294 K, metodą jak uprzednio, poddano badaniu na zawartość grup SO_4^{-2} . Próbkę wykazała zawartość 0,17% masowych grup SO_4^{-2} . Zakończono proces otrzymując 84,3 kg przetworzonych odpadów fosfogipsowych.

P r z y k ł a d II. Do mieszalnika wprowadzono 2 kg wody, następnie dodawano porcjami 10 kg anhydrytu, po czym dodano jako przyspieszacz wiązania chlorek sodu w ilości 0,2 kg i jako substancję spieniającą fosforan jednosodowy w ilości 0,04 kg. Po wymieszaniu do całości dodano 5 kg wypełniacza zaprawy w postaci drobnoziarnistego piasku. Po ponownym wymieszaniu masę odlano do oznakowanych form w postaci graniastosłupów o wymiarach 4 x 4 x 16 cm. Postępując jak wyżej opisano, zamiast anhydrytu zastosowano odpowiadającą ilość przetworzonych odpadów fosfogipsowych, otrzymanych w przykładzie I i otrzymaną masę wylano do oznakowanych form o wymiarach jak wyżej. Również postępując jak wyżej, przygotowano masę, w której całą ilość anhydrytu zastąpiono surowymi odpadami fosfogipsowymi w ilości przeliczonej na suchą masę i także odlano do stosownie oznakowanych form. Po 28 dniach przechowywania z zachowaniem warunków według normy PN-85/B-04500 wykonano badania wytrzymałości na ściskanie dla wszystkich prób. Średnia wytrzymałość na ściskanie w przypadku stosowania anhydrytu wynosiła 11,18 MPa, w przypadku zastosowania przetworzonych odpadów fosfogipsowych - średnio 10,83 MPa, a w przypadku zastosowania surowych odpadów fosfogipsowych średnio wynosiła jedynie 1,24 MPa.

P r z y k ł a d III. Do roztworu zawierającego 3,8 kg wody i 0,012 kg boraksu, porcjami wprowadzono 7 kg gipsu budowlanego i masę po wymieszaniu wylano do prostopadłościennych, odpowiednio oznakowanych form, o wymiarach 4 x 4 x 16 cm. Po zakończeniu wiązania i rozformowaniu, elementy poddano suszeniu w temperaturze 328 K. Postępując jak wyżej, przygotowano masy, w których zamiast gipsu budowlanego zastosowano odpowiednio przetworzony odpad fosfogipsowy otrzymany w przykładzie I oraz surowe odpady fosfogipsowe, użyte w przykładzie I i otrzymane masy również wylano do stosownie oznaczonych form. Wiązanie masy zawierającej przetworzone odpady fosfogipsowe nastąpiło w czasie porównywalnym z czasem wiązania mas zawierających gips budowlany, zaś wiązanie masy, w której zastosowano surowe odpady fosfogipsowe nastąpiło po zauważalnie dłuższym czasie. Elementy wykonane z mas zawierających przetworzone odpady fosfogipsowe i surowe odpady fosfogipsowe suszono w temperaturze 328 K, przy czym te ostatnie suszono dłużej około 10 minut. Po 28 dniach sezonowania wszystkie elementy poddano badaniom wytrzymałościowym na ściskanie. Elementy z gipsu budowlanego wykazały średnią wytrzymałość na ściskanie 21,7 MPa, elementy z przetworzonych odpadów fosfogipsowych średnio - 19,93 MPa, zaś wszystkie elementy zawierające w swym składzie surowe odpady fosfogipsowe charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie poniżej 4 MPa.

P r z y k ł a d IV. Przygotowano masę o łącznej objętości 10 dm³, zawierającą 3 kg wody, 6 kg cementu 250 oraz uzupełniającą ilość piasku i wylano do odpowiednio oznaczonych form. Następnie przygotowano masę, w której 1,8 kg cementu zastąpiono przetworzonymi odpadami fosfogipsowymi otrzymanymi w przykładzie I, po czym masę tę wylano do oznakowanych form. Po 28 dniach sezonowania wszystkie elementy poddano badaniom. Średnia wytrzymałość na ściskanie elementów zawierających tylko cement wyniosła 55,1 MPa, przy średniej nasiąkliwości 12,9%, zaś w elementach, w których 30% masowych cementu zastąpiono przetworzonymi odpadami fosfogipsowymi, średnia wytrzymałość na ściskanie wyniosła 51,6 MPa, przy średniej nasiąkliwości 11,85%.

P r z y k ł a d V. Surowe odpady fosfogipsowe o zawartości 0,47% masowych grup siarczanowych SO₄⁻², oznaczanych w temperaturze 293 K, przez dodanie roztworu chromianu baru w kwasie solnym i po dalszym postępowaniu, miareczkowaniem tiosiarczanem sodu w obecności skrobi; w ilości 100 kg, o temperaturze 293 K w kolumnie fluidyzacyjnej przeprowadzono w stan fluidalny i poddawano wygrzewaniu przy narastającej średnio temperaturze 0,1 deg/s, po czym utrzymywano w temperaturze około 288 K przez 7 minut, po czym wygrzewano dalej przy średnim gradiencie temperatury 0,12 deg/s utrzymując następnie w temperaturze około 560 K przez 5 minut. Próbkę analizowaną metodą jak wyżej wykazała zawartość 0,158% masowych grup SO₄⁻². Z kolumny odebrano 35 kg przetworzonych odpadów. Pozostałą część poddawano dalszemu wygrzewaniu przy średnim gradiencie temperatury 0,23 deg/s oraz wygrzewaniu izotermicznemu w temperaturze około 610 K, przez 10 minut. Otrzymano 41,3 kg przetworzonych odpadów fosfogipsowych o zawartości 0,087% masowych grup SO₄⁻², oznaczanych metodą jak wcześniej opisano.

P r z y k ł a d VI. Przetworzone odpady fosfogipsowe z przykładu V, o zawartości 0,158% grup SO₄⁻²; w ilości 6 kg wymieszano z 4 kg wody. Otrzymano masę nadającą się do transportu pneumatycznego, przydatną do wypełniania pustych przestrzeni w wyrobiskach górniczych.

P r z y k ł a d VII. Do ujednorodnionej wcześniej kompozycji zawierającej 5,5 kg żywicy alkidowej 65-60 firmy OILCHEM, 1,5 kg bieli tytanowej, 1,5 kg oleju słonecznikowego, 0,92 kg etanolu, przy mieszaniu ciągłym, wprowadzono 0,5 kg przetworzonych odpadów fosfogipsowych, o zawartości 0,087% grup SO₄⁻², otrzymanych w przykładzie V. Następnie nadal mieszając dodano 0,5 kg 10% roztworu naftenianu kobaltu. Otrzymaną farbą pokryto, przy użyciu pędzla, duże ubytki na obudowie osłon tokarki, uzyskując po 24 godzinach połykliwą warstwę o grubości 85 μm, zaś po 7 dniach pokrycie osiągnęło pełne walory użytkowe.

Przeprowadzone, zgodnie z normą PN-76/C-81521, badania wykazały iż nasiąkliwość powłoki wynosi 0,52%.

P r z y k ł a d VIII. Przygotowano kompozycję zawierającą 1,75 kg żywicy z przykładu VII, 0,35 kg bieli tytanowej, 0,2 kg oleju słonecznikowego, 0,68 kg ksylenu oraz 1 kg wodorotlen-

ku glinu; po czym dodano 1,2 kg przetworzonych odpadów fosfogipsowych o zawartości 0,087% masowych grup SO_4^{-2} , otrzymanych w przykładzie V i całość wymieszano do pełnego ujednorodnienia, otrzymując bardzo gęstą, matową, niepalną farbę ftalową, przydatną również jako masa szpachlowa uzupełniająca ubytki większe niż odpryskowe uszkodzenia pokrytej powierzchni. Naniesioną powłokę, po 7 dniach poddano badaniom - nasiąkliwość powłoki wynosiła 0,84% masowych.