



⑳ Numer zgłoszenia: 309933

⑤① IntCl<sup>6</sup>:  
B09B 3/00

㉑ Data zgłoszenia: 07.08.1995

⑤④ Sposób przerobu odpadów, zawierających fluorek wapniowy

④③ Zgłoszenie ogłoszono:  
17.02.1997 BUP 04/97

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
28.04.2000 WUP 04/00

⑦③ Uprawniony z patentu:  
Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice, PL

⑦② Twórcy wynalazku:  
Zygmunt Kowalski, Cieszyn, PL  
Zygmunt Drzymała, Kraków, PL  
Michał Piwowarski, Gliwice, PL  
Andrzej Paszek, Gliwice, PL

⑤⑦ Sposób przerobu odpadów, zawierających fluorek wapniowy, **znamienny tym**, że szlam z produkcji fosforanów wapniowych, zawierający co najmniej 1% wagowych Na i 3% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w przeliczeniu na suchą masę praży się w temperaturze 700-900°C w ciągu 1-2 godzin, zawierając do procesu prażenia produkt o granulacji poniżej 15 mm.

## Sposób przerobu odpadów, zawierających fluorek wapniowy

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu odpadów, zawierających fluorek wapniowy, **znamienny tym**, że szlam z produkcji fosforanów wapniowych, zawierający co najmniej 1% wagowych Na i 3% wagowych  $P_2O_5$  w przeliczeniu na suchą masę praży się w temperaturze 700-900°C w ciągu 1-2 godzin, zwracając do procesu prażenia produkt o granulacji poniżej 15 mm.

\* \* \*

W procesie otrzymywania fosforanu paszowego metodą termiczną, powstaje odpad, fluorek wapniowy w ilości około 80 kg suchej masy na 1 t produktu. Szlamy fluorkowe występują u producentów fosforanów paszowych w całej Europie.

Odpady zawierają przeciętnie 40-50% wagowych wody, oraz w przeliczeniu na suchą masę 65-80% wagowych fluorku wapniowego, 10-20% wagowych węglanu wapniowego, 4-7% wagowych fosforanów w przeliczeniu na  $P_2O_5$ , oraz 1,5-2,0% wagowych związków sodu w przeliczeniu na Na.

Szlam po wydobyciu ze stanów składowisk jest obecnie suszony, aby obniżyć zawartość wilgoci do 13-18% wagowych, po czym wykorzystywany jest on jako topnik w przemyśle cementowym.

Prowadzono także prace, mające na celu zastosowanie fluorku wapniowego do produkcji materiałów budowlanych. Otrzymane materiały budowlane, zawierające nawet do 40% wagowych szlamów, charakteryzowały się dużą wytrzymałością mechaniczną i wysoką mrozoodpornością. Uzyskano atesty Instytutu Techniki Budowlanej i Państwowego Zakładu Higieny, co pozwoliło na przygotowanie produkcji w skali przemysłowej (Archiwum Ochrony Środowiska nr 3-4/1994).

Opracowane i wdrożone częściowo rozwiązania nie były jednak wystarczające do pełnej utylizacji szlamów, zawierających fluorek wapniowy. W związku z tym pojawiła się koncepcja zastosowania fluorku wapniowego do produkcji syntetycznego fluorytu - zamiennika fluorytu naturalnego importowanego przez przemysł hutniczy.

Fluoryt syntetyczny, aby mógł zastąpić fluoryt naturalny powinien: zawierać do 1% wagowych wilgoci, co najmniej 90% wagowych  $CaF_2$ , składać się z ziaren większych niż 15 mm charakteryzujących się wytrzymałością mechaniczną zbliżoną do wytrzymałości mechanicznej kęsów fluorytu naturalnego, siłą ściskającą powodującą rozkruszenie większą niż 200 N, ciężarem właściwym pozornym większym od 2 g/cm<sup>3</sup>, a ciężarem właściwym rzeczywistym większym niż 2,9 g/cm<sup>3</sup>.

Istota sposobu przerobu odpadów, zawierających fluorek wapniowy według wynalazku polega na tym, że szlam z produkcji fosforanów wapniowych, zawierający co najmniej 1% wagowych Na i 3% wagowych  $P_2O_5$  w przeliczeniu na suchą masę praży się w temperaturze 700-900°C w ciągu 1-2 godzin, zwracając do procesu prażenia produkt o granulacji poniżej 15 mm.

Otrzymanie zamiennika fluorytu naturalnego ze szlamów, zawierających odpad okazało się możliwe dzięki niespodziewanemu stwierdzeniu, że spiekając odpadowe szlamy w ściśle określonych warunkach temperaturowych tj. 700-900°C można otrzymać produkt, zawierający ponad 50% frakcji ziarnowej większej od 15 mm i wytrzymałości mechanicznej porównywalnej z kęsami fluorytu naturalnego. Badania wykazały, że niezależnie od temperatury spiekania bardzo istotną jest zawartość w szlamie jonów sodowych (co najmniej 1% wag. Na) i fosforowych (co najmniej 3% wag.  $P_2O_5$ ). Sam proces spiekania może być przy tym prowadzony w klasycznych piecach czy to stacjonarnych czy też obrotowych, a podziarno mniejsze od 15 mm można

oddzielić na typowych sitach i zawrócić ponownie do procesu, lub też przeznaczyć do innych celów jak np. do wytwarzania cementu, gdzie może być stosowane jako topnik.

Rozwiązanie, według wynalazku, jest bardzo efektywne pod względem ekonomicznym i ekologicznym, stwarzając możliwość zastąpienia importowanego fluorytu naturalnego znacznie tańszym produktem krajowym, wytwarzanym z odpadu, oraz umożliwiając docelową likwidację w ciągu kilkunastu lat, zgromadzonych składowisk odpadów.

Sposób według wynalazku przedstawiono bliżej w przykładach.

**P r z y k ł a d I.** 20 g szlamów zawierających 45% wagowych wilgoci, 49,5% wagowych  $\text{CaF}_2$ , 1% wagowych Na i 4% wagowych  $\text{P}_2\text{O}_5$  prażono w piecu stacjonarnym w temp.  $700^\circ\text{C}$  w ciągu 2 godzin otrzymano 11 g produktu, zawierającego 46% ziaren wielkości powyżej 15 mm i średniej sile nacisku rozkruszającej ziarno 278 N. Ziarna zawierały 90% wagowych  $\text{CaF}_2$  i 0,2% wagowych wilgoci.

**P r z y k ł a d II.** 2 kg szlamów zawierających 40% wagowych wilgoci i, 53% wagowych  $\text{CaF}_2$ , 1,5% wagowych Na i 5% wagowych  $\text{P}_2\text{O}_5$  prażono w doświadczalnym piecu obrotowym przez 1 godzinę w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ . Otrzymano 1,56 kg produktu, zawierającego 42% frakcji powyżej 15 mm i średniej sile nacisku rozkruszającej ziarno 725 N. Ziarna zawierały 88% wagowych  $\text{CaF}_2$  i 0,1% wagowych wilgoci.