

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291441** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.03.29

(51) Int. Cl. *C01B 25/30* (2006.01)
B01D 9/02 (2006.01)
C01D 13/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.06.09

(54) **СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛИЯ И
ФОСФАТОВ НАТРИЯ**

(96) 2022000044 (RU) 2022.06.09

(71) Заявитель:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ДЖИЭСЭМ КЕМИКЭЛ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Генкин Михаил Владимирович,
Генкин Владислав Михайлович (RU)**

(74) Представитель:
**Ловцов С.В., Левчук Д.В., Вилесов
А.С., Стукалова В.В., Коптева Т.В.,
Гавриков К.В., Ясинский С.Я. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия, которые могут быть использованы в качестве удобрений, пищевых добавок, в медицине и микробиологии. Способ непрерывного получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия, включающий следующие этапы: а) получение раствора, содержащего фосфаты калия и фосфатов натрия путем взаимодействия карбонатов калия и карбонатов натрия с фосфорной кислотой в водной среде; б) кристаллизация полученного раствора путем его охлаждения в первом кристаллизаторе до температуры 0-15°C с получением кристаллов фосфата калия и маточного раствора, пересыщенного по фосфату натрия; в) кристаллизация маточного раствора, полученного на этапе (б), во втором кристаллизаторе путем его охлаждения во втором кристаллизаторе до температуры 0-15°C с получением кристаллов фосфата натрия и маточного раствора, при этом в процессе кристаллизации на этапе (в) в маточный раствор, полученный на этапе (б), добавляют фосфат натрия в виде твердой соли; г) направление маточного раствора, полученного на стадии (в), на этап (а); д) сушку кристаллизованных солей фосфата калия и фосфата натрия, при этом, кристаллизованные соли, полученные на этапах (б) и (в), отмывают водой в пульсационной колонне. Изобретение позволяет уменьшить энергозатратность процесса, уменьшить потери продукта на стадии отмывки, получить фосфаты калия и фосфаты натрия высокой чистоты, исключает образование жидких отходов и необходимость их утилизации.

A1

202291441

202291441

A1

СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛИЯ И ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия, которые могут быть использованы в качестве удобрения, пищевых добавок, в медицине и микробиологии.

Уровень техники

В настоящее время известно несколько способов получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия. Так из патента РФ RU2105713 известен способ получения очищенного монокалийфосфата, в котором осуществляют кристаллизацию монокалийфосфата из реакционной смеси поташа и фосфорной кислоты путем упаривания раствора, с последующей перекристаллизацией монокалийфосфата. Недостатками данного способа являются отсутствие стадии отчистки от нерастворимых примесей, испарение большого количества воды на стадии перекристаллизации, отходы в виде оставшегося не упаренного маточного раствора, требующие их переработки или утилизации.

Из документа SU1782935 известен способ получения монокалийфосфата, в котором монокалийфосфат получают путем взаимодействия фосфорной кислоты и поташа с последующей кристаллизацией монокалийфосфата вместе с примесями - фосфатами других металлов. Чистый монокалийфосфат кристаллизуют из полученного маточного раствора при его охлаждении. Недостатками данного способа является то, что значительная часть конечного продукта имеет низкую степень чистоты и он может быть использован только в качестве удобрения. Еще одним недостатком данного способа является наличие отходов в виде маточного раствора, из которого при последующей переработке кристаллизуют монокалийфосфат.

Из патента РФ RU2162440 известен способ получения натрия фосфорнокислого однозамещенного двухводного, включающий нейтрализацию фосфорной кислоты натрийсодержащим реагентом, упаривание, фильтрацию для отделения примесей, кристаллизацию и отделение товарного продукта от маточного раствора, где в качестве натрийсодержащего реагента используют едкий натр, нейтрализацию ведут при исходном молярном соотношении едкого натра и фосфорной кислоты, равном (0,95 - 1,0):1, насыщенный раствор перед кристаллизацией выдерживают в течение 100-130 минут с последующей фильтрацией, а кристаллизацию ведут при охлаждении до 5 – 19 °С. Недостатком способа является необходимость упаривания раствора перед его кристаллизацией и проведения фильтрации для удаления примесей.

Ближайшим аналогом изобретения является способ получения монокалийфосфата, раскрытый в патенте РФ RU2164494 включающий нейтрализацию соединения калия фосфорной кислотой при повышенной температуре с последующей кристаллизацией продукта. В качестве соединения калия берут карбонат калия и нейтрализуют его стехиометрической нормой экстракционной фосфорной кислоты до pH 3,5 - 4,5 при 80 - 89°C, полученную смесь разделяют фильтрацией при 70 - 80°C, выпавший осадок выводят из процесса, а из раствора кристаллизуют продукт при охлаждении его до 15 – 20 °С. Недостатком способа является необходимость проведения фильтрации от примесей, а также невозможность получения фосфатов калия и натрия высокой чистоты в одном процессе.

Краткое раскрытие изобретения

Целью создания изобретения является разработка способа непрерывного получения фосфатов калия и фосфатов натрия, в котором получают фосфаты калия и фосфаты натрия, не содержащие примесей.

Техническим результатом изобретения является уменьшение энергозатратности процесса, уменьшение потерь продукта на стадии отмывки, получение фосфатов калия и фосфатов натрия высокой чистоты, а также отсутствие жидких отходов и необходимости их утилизации.

Качество фосфатов калия тем лучше, чем меньше в нем примесей, в частности фосфатов натрия.

Заявленный способ включает очистку фосфатов калия и фосфатов натрия от примесей и основан на способности фосфата натрия, находящегося в растворе, оставаться пересыщенным.

Способ непрерывного получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия включает следующие этапы:

а) получение раствора, содержащего фосфаты калия и фосфаты натрия путем взаимодействия карбонатов калия и натрия с фосфорной кислотой в водной среде;

б) кристаллизацию полученного раствора путем его охлаждения в первом кристаллизаторе с получением кристаллов фосфата калия и маточного раствора, пересыщенного по фосфату натрия;

в) кристаллизацию маточного раствора, полученного на этапе (б), во втором кристаллизаторе путем его охлаждения во втором кристаллизаторе с получением кристаллов фосфата натрия, и маточного раствора, при этом в процессе кристаллизации на этапе (в) в маточный раствор, полученный на этапе (б) добавляют фосфат натрия в виде твердой соли;

г) направление маточного раствора, полученного на стадии (в) на этап (а);

д) сушку кристаллизованных солей фосфата калия и фосфата натрия, при этом, кристаллизованные соли, полученные на этапах (б) и (в) отмывают водой в пульсационной колонне.

Для интенсификации процесса кристаллизации, в процессе кристаллизации на этапе (в) в маточный раствор, полученный на этапе (б) добавляют фосфат натрия в виде твердой соли в количестве, по меньшей мере 0,005% от массы раствора.

Добавление твердой соли фосфата натрия необходимо только при запуске непрерывного процесса. В дальнейшем протекании непрерывного процесса кристаллы уже будут присутствовать в растворе.

Для получения раствора фосфатов калия и фосфатов натрия также можно растворить готовые соли фосфатов калия и фосфатов натрия в воде при температуре 50-80 °С.

Охлаждение растворов в кристаллизаторе на этапах (б) и (в) ведут до температуры 0-15 °С, при этом во избежание кристаллизации монокалийфосфата во втором кристаллизаторе, во втором кристаллизаторе рекомендуется поддерживать температуру на 1-2 °С выше температуры в первом кристаллизаторе.

Кристаллизованные соли, полученные на этапах (б) и (в) отмывают водой в пульсационной колонне.

Полученные кристаллизованные соли сушат и направляют на упаковку.

Ввиду того, что способом, согласно изобретению, получают кристаллизованные фосфаты калия и фосфаты натрия высокой чистоты, для их отмывки на пульсационной колонне требуется количество воды, по меньшей мере, в десять раз меньше по массе, чем количество кристаллизованного продукта, что позволяет сэкономить количество воды, необходимой для промывки.

Предпочтительными фосфатами калия и фосфатами натрия, получаемыми данным способом, являются монокалийфосфат и моносодийфосфат.

Подробное раскрытие изобретения

Раствор фосфатов калия и фосфатов натрия получают в реакторе или емкости, оснащенной подогревом и перемешивающим устройством. Температура в реакторе контролируется термопарой. Для получения раствора в реактор подается смесь фосфатов калия и фосфатов натрия, или поташ и фосфорная кислота в мольном соотношении 1:1 и вода в количестве, по меньшей мере, 38% от массы раствора.

Полученный раствор из реактора подается в первый кристаллизатор.

Первый кристаллизатор оснащен средством охлаждения и перемешивающим устройством. Температура в кристаллизаторе контролируется термопарой. Раствор охлаждают до температуры 0-15 °С в результате чего образуются кристаллы фосфата калия. В ходе непрерывного процесса кристаллизации образовавшиеся кристаллы фосфата калия заполняют кристаллизатор на 25%, образуя взвешенный кипящий слой.

В нижней части первого кристаллизатора установлена стеклянная пульсационная колонна. Колонна оснащена турбинами, изменяющими направление потока поочередно по и против часовой стрелки, пульсации внутри колонны создает пульсатор, герметично присоединенный к пульсационной колонне снизу. В нижнюю часть пульсационной колонны подается чистая промывная вода. Такая конструкция отмывочной пульсационной колонны позволяет очистить кристаллы целевого продукта от маточного раствора и нерастворимых примесей малым количеством воды. Для отмывки соли требуется количество воды в десять раз меньше по массе, чем масса получаемого продукта.

Степень очистки получаемого продукта зависит от количества насадок пульсационной колонны.

Первый кристаллизатор соединен со вторым кристаллизатором соединением, посредством которого во второй кристаллизатор подается маточный раствор, насыщенный по монокалийфосфату и пересыщенный по монанатрийфосфату.

Конструкция второго кристаллизатора аналогична конструкции первого кристаллизатора.

Второй кристаллизатор оснащен средством охлаждения и перемешивающим устройством. Температура во втором кристаллизаторе контролируется термопарой. Раствор охлаждают до температуры 0-15 °С в результате чего образуются кристаллы фосфата натрия.

Во избежание кристаллизации монокалийфосфата во втором кристаллизаторе, во втором кристаллизаторе рекомендуется поддерживать температуру на 1-2 °С выше температуры в первом кристаллизаторе.

В ходе непрерывного процесса кристаллизации образовавшиеся кристаллы фосфата натрия заполняют кристаллизатор по меньшей мере на 25%, образуя взвешенный кипящий слой.

Добавление во второй кристаллизатор твердой соли фосфата натрия способствует тому, что пресыщение раствора по фосфату натрия, подаваемого из первого кристаллизатора во второй снимается, при этом выделяется двухводный кристаллогидрат монанатрийфосфата.

В нижней части второго кристаллизатора установлена стеклянная пульсационная колонна. Колонна оснащена турбинами, изменяющими направление потока поочередно по и против часовой стрелки, пульсации внутри колонны создает пульсатор, герметично присоединенный к пульсационной колонне снизу. В нижнюю часть пульсационной колонны

подается чистая промывная вода. В результате промывки кристаллов в пульсационной колонне продукт отчищается от примесей, как растворимых, так и нерастворимых. Для отмывки соли требуется количество воды в десять раз меньше по массе, чем масса получаемого продукта.

Второй кристаллизатор соединен с реактором соединением, посредством которого в реактор подается маточный раствор, оставшийся после кристаллизации фосфата натрия во втором кристаллизаторе. Маточный раствор из второго кристаллизатора подается в реактор с использованием насоса.

В результате получили продукты, высокой чистоты, в частности: монокалийфосфат (KH_2PO_4) с чистой более 99,9%, содержащий примесь моносодийфосфата (NaH_2PO_4) не более чем 0,1% и моносодийфосфат (NaH_2PO_4) с чистой более 99%, содержащий примесь монокалийфосфата (KH_2PO_4) не более чем 0,9%.

Устройство для непрерывного получения фосфатов калия и фосфатов натрия показано на фиг. 1, где элементы устройства имеют следующие обозначения:

- 1 – реактор для растворения солей;
- 2 – второй кристаллизатор;
- 3 – вторая пульсационная колонна;
- 4 – первый кристаллизатор;
- 5 – первая пульсационная колонна;
- 6 – емкость для фосфорной кислоты;
- 7 – емкость для карбонатов калия;
- 8 – емкость для карбонатов натрия;
- 9, 10 – аппараты виброкипящего слоя.

Осуществление изобретения

Пример 1.

Для получения маточного раствора в реактор (1) заполненный дистиллированной водой, из емкости (6) подают фосфорную кислоту и одновременно подают смесь карбонатов калия и натрия из емкостей (7) и (8), соответственно, в мольном соотношении $\text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 2:1$. Расход смеси карбонатов калия и натрия - 0,5 кг/ч.

Температура полученного маточного раствора составляла 50 °С.

Из реактора (1) маточный раствор подают в первый кристаллизатор (4), где раствор охлаждают до температуры 13 °С. В процессе охлаждения выпадают кристаллы

монокалийфосфата, которые под действием силы тяжести, попадают в отмывочную первую пульсационную колонну (5).

Отмывку соли осуществляю водой с расходом 25 мл/час.

После стадии отмывки кристаллы монокалийфосфата сушат в аппарате виброкипящего слоя (9) и подают на упаковку.

Во второй кристаллизатор (2) заранее подают кристаллический двухводный моносодийфосфат ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 1,5 г.

Из первого кристаллизатора (4), маточный раствор подают во второй кристаллизатор (2), где раствор охлаждают до 15 °С и из пресыщенного раствора, на затравке из кристаллов двухводного моносодийфосфата, выпадает кристаллический двухводный моносодийфосфат. Полученные кристаллы под действием силы тяжести, попадают в отмывочную вторую пульсационную колонну (3).

Отмывку соли осуществляю водой с расходом 25 мл/час.

После стадии отмывки кристаллы сушат в аппарате виброкипящего слоя (10) и подают на упаковку.

Маточный раствор, оставшийся после кристаллизации во втором кристаллизаторе (2) через перелив самотеком поступает в реактор (1).

В результате получили соль монокалийфосфата чистотой 99,9% и соль моносодийфосфата с чистотой 99,1%.

Пример 2.

Для получения маточного раствора монокалийфосфат и моносодийфосфат растворяют в тридцатилитровой емкости (1) с дистиллированной водой при комнатной температуре при следующих соотношениях компонентов в мас. %: 7 % KH_2PO_4 , 34% NaH_2PO_4 и 59% H_2O . Расход исходных солей – 0,5 кг/ч. Чистота исходных солей 98% по массе основного вещества.

Температура полученного маточного раствора составляет 80 °С.

Из реактора (1) маточный раствор подают в первый кристаллизатор (4), где раствор охлаждают до температуры 0 °С в процессе охлаждения выпадают кристаллы монокалийфосфата. полученные кристаллы под действием силы тяжести, попадают в отмывочную первую пульсационную колонну (5).

Отмывку соли осуществляю водой с расходом 25 мл/час.

После стадии отмывки кристаллы сушат в аппарате виброкипящего слоя (9) и подают на упаковку.

Во второй кристаллизатор (2) заранее подают кристаллический двухводный моонатрийфосфат ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 1,5 г.

Из первого кристаллизатора (4) маточный раствор подают во второй кристаллизатор (2), где раствор охлаждают до 2 °С из пресыщенного раствора, на затравке 2-водного моонатрийфосфата, выпадал 2-водный моонатрийфосфат. Выросшие кристаллы под действием силы тяжести, попадают в отмывочную вторую пульсационную колонну (3).

После стадии отмывки кристаллы сушат в аппарате виброкипящего слоя (10) и подают на упаковку.

Маточный раствор, оставшийся после кристаллизации во втором кристаллизаторе (2) через перелив самотеком поступает в реактор (1).

В результате получили соль многокалийфосфата чистотой 99,9% и соль моонатрийфосфата с чистотой 99,2%

Пример 3.

Для получения маточного раствора в реактор (1), заполненный дистиллированной водой подают фосфорную кислоту и одновременно подают смесь карбонатов калия и натрия в мольном соотношении $\text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 2:1$. Расход смеси - 0,5 кг/ч.

Температура полученного маточного раствора составляла 50 °С.

Из реактора (1) ч маточный раствор подают в первый кристаллизатор (4), где раствор охлаждают до температуры 8 °С. В процессе охлаждения выпадают кристаллы многокалийфосфата, которые под действием силы тяжести, попадают в отмывочную первую пульсационную колонну (5).

После стадии отмывки кристаллы сушат в аппарате виброкипящего слоя (9) и подают на упаковку.

Во второй кристаллизатор (2) заранее подают кристаллический двухводный моонатрийфосфат ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 1 г.

Из первого кристаллизатора (4) маточный раствор подают во второй кристаллизатор (2) где раствор охлаждают до 10 °С и из пресыщенного раствора, на затравке из кристаллов двухводного моонатрийфосфата, выпадал кристаллический двухводный моонатрийфосфат. Полученные кристаллы под действием силы тяжести, попадали в отмывочную вторую пульсационную колонну (3).

После стадии отмывки кристаллы сушат в аппарате виброкипящего слоя (10) и подают на упаковку.

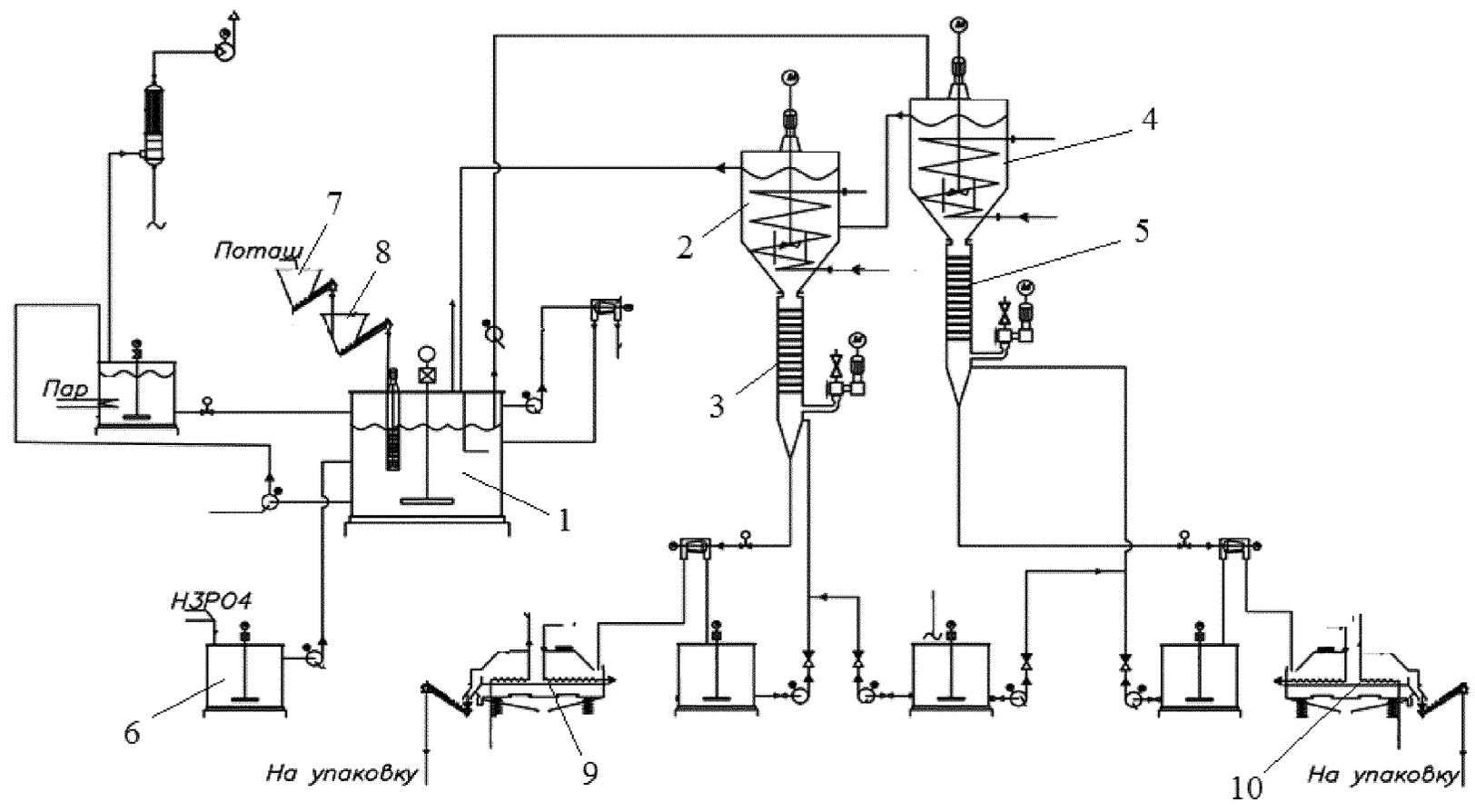
Маточный, оставшийся после кристаллизации во втором кристаллизаторе (2) раствор через перелив самотеком поступает в реактор (1).

В результате получили соль многокалийфосфата чистотой 99,9% и соль моносодийфосфата с чистотой 99,1%.

Из полученных данных следует, что способ, согласно заявленному изобретению позволяет получить фосфаты калия и фосфаты натрия высокой чистоты, исключить необходимость переработки и/или утилизации отходов, а также уменьшить энергозатратность процесса.

Формула

1. Способ непрерывного получения очищенных фосфатов калия и фосфатов натрия, включающий следующие этапы:
 - а) получение раствора, содержащего фосфаты калия и фосфатов натрия путем взаимодействия карбонатов калия и карбонатов натрия с фосфорной кислотой в водной среде;
 - б) кристаллизация полученного раствора путем его охлаждения в первом кристаллизаторе до температуры 0-15 °С с получением кристаллов фосфата калия и маточного раствора, пересыщенного по фосфату натрия;
 - в) кристаллизация маточного раствора, полученного на этапе (б), во втором кристаллизаторе путем его охлаждения во втором кристаллизаторе до температуры 0-15 °С с получением кристаллов фосфата натрия, и маточного раствора, при этом в процессе кристаллизации на этапе (в) в маточный раствор, полученный на этапе (б) добавляют фосфат натрия в виде твердой соли;
 - г) направление маточного раствора, полученного на стадии (в) на этап (а);
 - д) сушку кристаллизованных солей фосфата калия и фосфата натрия, при этом, кристаллизованные соли, полученные на этапах (б) и (в) отмывают водой в пульсационной колонне.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предпочтительными фосфатами калия и натрия, получаемыми данным способом, являются монокалийфосфат и моносодийфосфат.
3. Способ по п. 3, отличающийся тем, что во втором кристаллизаторе поддерживают температуру на 1-2 °С выше температуры в первом кристаллизаторе.
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на этапе (в) кристаллы моносодийфосфата добавляют в количестве, по меньшей мере 0,005% от массы раствора.
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количество воды для отмывки солей, полученных на этапах (б) и (в), по меньшей мере, в десять раз меньше по массе, чем количество кристаллизованного продукта.



Фиг. 1

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:
202291441

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
C01B 25/30 (2006.01)
B01D 9/02 (2006.01)
C01D 13/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:
Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C01B 25/16, 25/26-25/46, C01D 43/00, C05B 7/00, 11/10, B01D 19/00-19/04

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, ЕРОQUE Net, Reaxys, Google

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	CN 103771380 B (KUNMING CHUAN JINNUO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 29.06.2016	1-5
A	RU 2164494 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "БУЙСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД") 27.03.2001	1-5
A	RU 2340549 C1 (НИКАНДРОВ МИХАИЛ ИГОРЕВИЧ и др.) 10.12.2008	1-5
A	SU 1133230 A1 (ДЕНЗАНОВ Г. А. и др.) 07.01.1985	1-5
A	CN 107311134 A (LUFENG TIANBAO PHOSPHORUS CHEMICAL CO LTD) 03.11.2017	1-5

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:
«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"Р" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 08 декабря 2022 (08.12.2022)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы



Документ подписан
электронной подписью

Сертификат: 1653480328483
Владелец: С.Н.Аверкиев С.
Действителен: 25.05.2022-25.05.2023

С.Е. Аверкиев