

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491274 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.08.08

(51) Int. Cl. C01B 25/32 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.11.25

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА ИЗ ИСТОЧНИКА ФОСФАТОВ

(31) 21217678.8

(72) Изобретатель:

(32) 2021.12.24

Анри Тома, Те Тибо (BE)

(33) EP

(74) Представитель:

(86) PCT/EP2022/083260

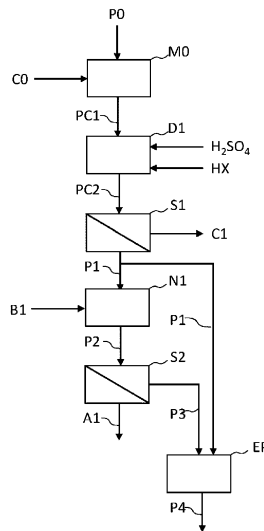
Нилова М.И. (RU)

(87) WO 2023/117298 2023.06.29

(71) Заявитель:

ПРАЙОН (BE)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения фосфатсодержащего продукта из источника (P0) фосфатов, при этом способ включает следующие стадии: подачу в один или несколько реакторов исходного материала (PC1), содержащего фосфаты в количествах по меньшей мере 5 вес.% P₂O₅ и кальций в количествах по меньшей мере 0,7 вес.% CaO, расщепление исходного материала (PC1) с применением раствора (L) для расщепления в одном или нескольких реакторах, при этом раствор (L) для расщепления представляет собой водный раствор серной кислоты (H₂SO₄) и минеральных кислот (HX) в отношении (H⁺(SA)/H⁺(L), составляющем от 2 до 75%, где H⁺(SA) и H⁺(L) представляют собой молярное содержание H⁺, полученного из серной кислоты и раствора (L) для расщепления соответственно, добавляют к исходному материалу (PC1) с образованием подверженной расщеплению суспензии (PC2) в таких количествах, что молярное отношение H⁺(L)/Ca составляет от 0,8 до 1,95, при этом Ca представляет собой молярное содержание кальция, присутствующего в подверженной расщеплению суспензии (PC2), и разделение подверженной расщеплению суспензии (PC2) на, с одной стороны, водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов и, с другой стороны, первую фазу (C1) в виде твердого вещества.



A1

202491274

202491274

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА ИЗ ИСТОЧНИКА ФОСФАТОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

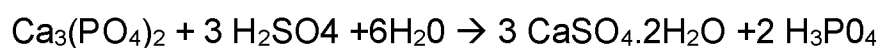
[0001] Настоящее изобретение относится к способу получения
5 фосфатсодержащего продукта из источника (P0) фосфатов. Источник
фосфатов может предусматривать фосфорсодержащие руды или золу
различного происхождения, промышленного или местного. В настоящем
изобретении улучшено фильтрование после расщепления исходного
материала, полученного из источника фосфатов, и предотвращены потери
10 P_2O_5 в осадке с $CaSO_4 \cdot nH_2O$ при сохранении приемлемой эффективности.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Источники фосфатов могут быть получены из руды, обычно
содержащей апатит, или из золы при прокаливании отходов, костей
животных и т. п. Данные источники фосфатов содержат многочисленные
15 другие компоненты, которые необходимо отделить, чтобы достичь уровней
чистоты, требуемых для соответствующих конечных видов применения.
Для этого исходный материал, полученный из источника фосфатов, на
первой стадии может быть подвергнут расщеплению в растворе для
расщепления, чтобы солиubilизировать фосфат-ионы и сохранить как
20 можно больше других компонентов в нерастворимом состоянии. За
стадией расщепления часто следует стадия отделения, чтобы отделить
твердый остаток, состоящий в основном из нерастворимых компонентов,
от жидкого фильтрата, содержащего растворенные фосфаты. Выбор
условий, применяемых на данной первой стадии, включая состав раствора
25 для расщепления, продолжительность расщепления, температуру, pH и
т. д., часто является компромиссом между обеспечением того, чтобы все
фосфаты, присутствующие в исходном материале, действительно были
солиubilизированы и присутствовали в жидком фильтрате после
отделения, и предотвращением как можно большего количества других

компонентов от солюбилизации и, чтобы они, таким образом, оставались в твердом остатке. Если расщепление является слишком медленным, фосфаты могут оставаться в исходном материале в нерастворимой форме, а если, напротив, расщепление является слишком быстрым, многие примеси также будут растворены и захвачены вместе с фосфатами в жидкий фильтрат.

[0003] Большинство руд и видов золы содержат определенные количества CaO и/или сульфатов (SO_4^{2-}). Нежелательный кальций может быть осажден в виде сульфатов кальция ($= \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) за счет добавления серной кислоты ($= \text{H}_2\text{SO}_4$). Однако расщепление исходного материала только серной кислотой может негативно сказаться на эффективности способа и может произойти соосаждение фосфатов кальция. В частности, добавление серной кислоты вводит сульфат-ионы (SO_4^{2-}), которые необходимо удалить, и в некоторых случаях может потребоваться добавление ионов Ca^{2+} для осаждения сульфатов кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с различными степенями гидратации (т. е. $n = 0-2$). Если сульфаты кальция соосаждаются со значительными количествами P_2O_5 , выход фосфатов соответственно снижается, так как они не могут быть легко диссоциированы после соосаждения. При реакции фосфатов кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) с серной кислотой (H_2SO_4) образуется больше сульфатов кальция, чем фосфорной кислоты, т. е. больше побочных продуктов, чем конечных.



[0004] Расщепление исходного материала с серной кислотой может также привести к образованию полугидрата или ангидрида сульфата кальция. Полугидрат сульфата кальция ($= \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) склонен к регидратации и затвердению с образованием дигидратного гипса ($= \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который может заблокировать производственную линию, что приводит к дополнительным затратам либо за счет остановки производства на время, либо за счет необходимого для разблокировки и очистки оборудования, либо за счет

включения запасных частей оборудования для переключения производства через запасные части. Ангидрид ($= \text{CaSO}_4$) трудно поддается фильтрованию, что препятствует разделению жидкой и твердой фаз.

5 **[0005]** В данной области техники применяют растворы для расщепления, содержащие только хлористоводородную кислоту ($= \text{HCl}$). HCl характеризуется существенным недостатком, связанным с введением в систему хлора (Cl^-), который запрещен для многих видов применения. Поскольку HCl является сильной кислотой, оборудование, такое как
10 реакторы, резервуары, бочки, трубы, должно быть изготовлено из соответствующих устойчивых материалов, что соответственно увеличивает стоимость производственной линии. Наконец, HCl осуществляет растворение компонентов с образованием растворимых солей без образования осадка, так что все, что растворено из исходного
15 материала, присутствует в жидком фильтрате вместе с фосфатами.

[0006] Фосфорную кислоту ($= \text{H}_3\text{PO}_4$) также широко применяют в растворах для расщепления. Как и HCl , H_3PO_4 осуществляет растворение компонентов с образованием растворимых солей без образования осадка, так что все, что растворено из исходного материала, присутствует в
20 жидком фильтрате вместе с фосфатами. Фосфорная кислота является более слабой кислотой, чем H_2SO_4 или HCl , обсуждавшиеся выше, что может привести к растворению только части фосфатов, присутствующих в исходном материале.

[0007] В EP3066048 предлагается сначала подвергнуть золу
25 расщеплению фосфорной кислотой и/или азотной кислотой, отделить твердое вещество от жидкого фильтрата и на отдельной стадии осуществить реакцию жидкого фильтрата с серной кислотой ($= \text{H}_2\text{SO}_4$) для осаждения сульфатов кальция ($= \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Подобным образом, в EP3296258 описан аналогичный способ в две стадии (или больше).
30 Данные способы требуют двух последовательных расщеплений, что

требует тяжелых установок, различных реагентов и более длительного времени.

[0008] В данной области техники существует необходимость в простом и надежном способе эффективного извлечения фосфатов из исходного материала, содержащего определенные количества нежелательного CaO. В настоящем изобретении предлагается такой простой способ, который обеспечивает возможность осаждения нежелательного кальция в виде сульфата кальция без снижения эффективности способа. Таким образом, последующее разделение путем стадии фильтрования облегчается благодаря наличию в твердом веществе кристаллизованных соединений. Эти и другие преимущества настоящего изобретения объясняются более подробно в следующих разделах.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0009] Цели настоящего изобретения были достигнуты с применением способа получения фосфатсодержащего продукта из источника (P0) фосфатов, при этом способ включает следующие стадии:

- подачу в один или несколько реакторов по меньшей мере одного исходного материала (PC1), полученного из источника (P0) фосфатов, причем по меньшей мере один исходный материал содержит необходимое количество фосфатов в пересчете на эквивалентные количества P_2O_5 (= вес. % P_2O_5), составляющее по меньшей мере 5 вес. % P_2O_5 , и необходимое количество кальция в пересчете на эквивалентные количества CaO (= вес. % CaO), составляющее по меньшей мере 0,7 вес. % CaO,
- стадию (D1) расщепления, на которой осуществляют расщепление по меньшей мере одного исходного материала (PC1) с применением раствора (L) для расщепления в одном или нескольких реакторах, где раствор (L) для расщепления

- представляет собой водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и одной или нескольких минеральных кислот (HX), при этом отношение ($H^+(SA) / H^+(L)$) мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты ($= H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) составляет от 2 до 75%,
- добавляют к по меньшей мере одному исходному материалу (PC1) в таких количествах, чтобы обеспечить молярное отношение ($H^+(L) / Ca$) общего количества ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) к общему количеству атомов Ca ($= Ca$), присутствующих как в растворе (L) для расщепления, так и в по меньшей мере одном исходном материале (PC1), составляющее от 0,8 до 1,95 (т. е. $H^+(L) / Ca = 0,8 - 1,95$), с образованием подверженной расщеплению суспензии (PC2), содержащей водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов, содержащий ионы фосфата и первую фазу (C1) в виде твердого вещества, содержащую сульфат кальция и примеси,
- где стадию (D1) расщепления осуществляют при температуре ниже $100^\circ C$, и она характеризуется продолжительностью менее 180 мин.,
- стадию (S1) разделения, на которой осуществляют разделение подверженной расщеплению суспензии (PC2), с одной стороны, на водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов и, с другой стороны, на первую фазу (C1) в виде твердого вещества.
- [0010]** В предпочтительном варианте осуществления источник (P0) фосфатов в виде твердого вещества либо
- содержит кальций в количестве, соответствующем по меньшей мере необходимому количеству кальция, и, таким образом, образует по меньшей мере один исходный материал (PC1) (т. е. $PC1 = P0$), либо
 - содержит меньше кальция относительно необходимого количества, и по меньшей мере один исходный материал (PC1) образуется на **стадии (M0) образования исходного материала** за счет добавления соединения (C0) кальция к источнику (P0) фосфатов с образованием по меньшей мере

одного исходного материала (PC1) с необходимыми количествами кальция (т. е. $PC1 \subset P0 + C0$), где соединение кальция выбрано из

○ производных извести, включая негашеную известь, гашеную известь, измельченную известь, известковое молоко, тонкоизмельченный

5 известняк в виде чистого продукта или в виде остатка,

○ карбоната кальция,

○ солей в виде фосфатов кальция (моно-; ди-; три-),

○ каолина,

○ гидроксида кальция,

10 ○ сульфата кальция,

○ фторида кальция,

⊖ второго источника (P02) фосфатов, содержащего кальций,

○ водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов,

○ фосфорной кислоты или

15 ○ их смеси.

[0011] Одна или несколько минеральных кислот (HX) могут быть выбраны из хлористоводородной кислоты, фосфорной кислоты, фторкремниевой кислоты, фтористоводородной кислоты, водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, промывочного фильтрата остатка или их

20 комбинации и предпочтительно предусматривают хлористоводородную кислоту, более предпочтительно только хлористоводородную кислоту.

[0012] В предпочтительном варианте осуществления часть водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов подвергают рециркуляции на стадии (D1) расщепления в качестве компонента

25 раствора для расщепления или источника кальция, где часть водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, подвергаемая рециркуляции, предпочтительно составляет от 1 до 50%, более предпочтительно от 5 до 30%, наиболее предпочтительно от 10 до 20%.

[0013] По меньшей мере один исходный материал (PC1) может

30 содержать фосфаты в количествах, составляющих от 10 до 50 вес. %

P_2O_5 , предпочтительно от 12 до 45 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 14 до 40 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 15 до 38 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 18 до 35 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 19 до 30 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 20 до 27,5 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 22,5 до 25 вес. % P_2O_5 .

[0014] По меньшей мере один исходный материал (PC1) может содержать гидроксиапатит и/или фторапатит в количествах, составляющих от 4 вес. % до 91,5 вес. %, предпочтительно от 10 до 90 вес. %, более предпочтительно от 15 до 85 вес. % P_2O_5 , наиболее предпочтительно от 20 до 75 вес. %, предпочтительно от 40 до 60 вес. %.

[0015] Происхождение источника (P0) фосфатов может быть выбрано из одного или нескольких из следующих:

- фосфорсодержащей руды,
- фосфатных солей,
- видов золы, предпочтительно золы из одного или нескольких из прокаленных осадков сточных вод, костей, навоза.

[0016] Источник (P0) фосфатов может быть применен отдельно или смешан со вторым источником (P02) фосфатов отличного происхождения, чем источник фосфатов, где смешивание осуществляют либо перед подачей в один или несколько реакторов, либо в одном или нескольких реакторах.

[0017] Преимуществом настоящего изобретения является то, что стадия (D1) расщепления может происходить при атмосферном давлении и при температуре ниже $100^{\circ}C$, и даже ниже $70^{\circ}C$, предпочтительно от $30^{\circ}C$ до $65^{\circ}C$; более предпочтительно от $40^{\circ}C$ до $60^{\circ}C$; еще более предпочтительно от $45^{\circ}C$ до $50^{\circ}C$. Стадия (D1) расщепления характеризуется продолжительностью менее 180 мин., предпочтительно менее 90 мин., более предпочтительно менее 60 мин., более предпочтительно менее 45 мин., и где продолжительность

предпочтительно составляет по меньшей мере 5 мин., более предпочтительно по меньшей мере 10 мин.

[0018] Суммарная концентрация серной кислоты и одной или нескольких минеральных кислот в растворе (L) для расщепления предпочтительно составляет менее 20 вес. %, предпочтительно менее 15 вес. %, более предпочтительно менее 10 вес. % и предпочтительно составляет по меньшей мере 2%, более предпочтительно по меньшей мере 5%. Отношение ($H^+(SA) / H^+(L)$) мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты ($= H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) предпочтительно составляет от 5% до 70%, предпочтительно от 7% до 60%, более предпочтительно от 10% до 50%, более предпочтительно от 12% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30%, наиболее предпочтительно от 18% до 25%.

[0019] На стадии (D1) расщепления молярное отношение ($H^+(L) / Ca$) ионов H^+ ($H^+(L)$) в растворе (L) для расщепления к количеству атомов кальция как в растворе для расщепления, так и по меньшей мере в одном исходном материале (PC1) может составлять от 1,3 до 1,9, предпочтительно от 1,7 до 1,8, более предпочтительно от 1,5 до 1,6.

[0020] Способ может включать дополнительную стадию, на которой водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов подвергают нейтрализации на стадии (N1) нейтрализации с образованием фосфата дикальция (DCP), где стадию (N1) нейтрализации осуществляют в присутствии источника кальция (B1) с достижением значения pH, предпочтительно составляющего от 3 до 6, при этом источник кальция (B1) выбран из

- производных извести, включая негашеную известь, гашеную известь, измельченную известь, известковое молоко,
- карбоната кальция или тонкоизмельченного известняка,
- гидроксида кальция,

- фосфата кальция или
- их смеси.

[0021] Полученный таким образом DCP может быть дополнительно подвергнут обработке с получением

- 5
- удобрения, предпочтительно типа фосфата моноаммония (MAP), фосфата диаммония (DAP), азотно-калийно-фосфорного удобрения (NPK-удобрение),
 - корма для животных,
 - продуктов квалификации «для пищевой продукции»,
- 10
- фосфорной кислоты квалификации «для продажи», или очищенной фосфорной кислоты, или фосфорной кислоты квалификации «техническая».

[0022] В предпочтительном варианте осуществления в один или несколько реакторов подают:

- 15
- раствор для расщепления, полученный путем смешивания водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) и водного раствора одной или нескольких минеральных кислот (HX) перед подачей в один или несколько реакторов, или
- сначала водный раствор серной кислоты (H_2SO_4), а затем водный
- 20
- раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX),
 - сначала водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX), а затем водный раствор серной кислоты (H_2SO_4).

[0023] . При значительных количествах примесей способ более эффективен, если как можно больше P_2O_5 , содержащегося в исходном

25

материале, будет растворено в подверженной расщеплению суспензии (PC2), и как можно меньше останется нерастворенным и войдет в состав первой фазы (C1) в виде твердого вещества после стадии (S1) разделения. Количественно это может быть определено по коэффициенту потерь P_2O_5 ($m(P_2O_5)_{C1} / m(P_2O_5)_{PC1}$), представленному отношением общей

30

массы фосфора ($m(P_2O_5)_{C1}$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе фосфора ($m(P_2O_5)_{PC1}$) в исходном материале (PC1).

Например, коэффициент потерь P_2O_5 может предпочтительно составлять от 1% до 30%, предпочтительно от 1,5% до 25%, более предпочтительно от 2% до 20%, более предпочтительно от 2,5% до 15%, наиболее предпочтительно от 3% до 10%, наиболее предпочтительно от 5% до 8%,
5 наиболее предпочтительно от 6% до 7 %.

[0024] Эффективность способа также зависит от количества примесей, отличных от CaO, которые могут быть отделены от подверженной расщеплению суспензии (PC2). В ходе реакции CaO с H_2SO_4 в осадок выпадают сульфаты кальция, которые отделяют от подверженной
10 расщеплению суспензии (PC2) на стадии (S1) разделения. Чем ниже доля сульфата кальция в осадке (= первая фаза (C1) в виде твердого вещества), тем большее количество примесей, отличных от CaO, было отделено от подверженной расщеплению суспензии (PC2). Количественно это может быть определено с помощью весового отношения сульфата
15 кальция ($m(CaSO_4) / m(C1)$), представленного отношением общей массы ($m(CaSO_4) CaSO_4 \cdot nH_2O$ (при $n = 0-2$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе ($m(C1)$) первой фазы (C1) в виде твердого вещества. Низкое значение весового отношения сульфата кальция свидетельствует о большом количестве примесей, отличных от CaO, в
20 осадке. Например, весовое отношение сульфата кальция может составлять менее 97 вес. %, предпочтительно составляет от 5 вес. % до 90 вес. %, от 10 вес. % до 85 вес. %, от 15 вес. % до 75 вес. %, более предпочтительно от 50 вес. % до 70 вес. %.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

25 **[0025]** На данных фигурах:

На **фиг. 1** показаны стадии способа по настоящему изобретению в его самом широком объеме.

На **фиг. 2** показаны стадии способа согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 3 показаны стадии способа согласно другому предпочтительному варианту осуществления.

На фиг. 4 показаны стадии способа согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления.

5 На фиг. 5 показан график, отображающий время фильтрования и потери P_2O_5 в зависимости от отношения $H^+(SA) / H^+(L)$.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ.

[0026] Как показано на фигуре 1, способ по настоящему изобретению для получения фосфатсодержащего продукта из источника (P0) фосфатов
10 включает следующие стадии.

[0027] В один или несколько реакторов подают по меньшей мере один исходный материал (PC1), полученный из источника (P0) фосфатов. По меньшей мере один исходный материал (PC1) содержит:

- необходимое количество фосфатов в пересчете на эквивалентные количества P_2O_5 (= вес. % P_2O_5), составляющее по меньшей мере 5 вес. % P_2O_5 , и
- необходимое количество кальция в пересчете на эквивалентные количества CaO (= вес. % CaO), составляющее по меньшей мере 0,7 вес. % CaO.

20 [0028] На стадии (D1) расщепления по меньшей мере один исходный материал (PC1) подвергают расщеплению с применением раствора (L) для расщепления в одном или нескольких реакторах. Раствор (L) для расщепления представляет собой водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и одной или нескольких минеральных кислот (HX), где отношение
25 $(H^+(SA) / H^+(L))$ мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты (= $H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления (= $H^+(L)$) составляет от 2 до 75%.

[0029] Раствор (L) для расщепления добавляют к по меньшей мере

одному исходному материалу (PC1) в таких количествах, чтобы обеспечить молярное отношение ($H^+(L) / Ca$) общего количества ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) к общему количеству атомов Ca ($= Ca$), присутствующих как в растворе (L) для расщепления, так и в меньшей мере одном исходном материале (PC1), составляющее от 0,8 до 1,95 (т. е. $H^+(L) / Ca = 0,8 - 1,95$), с образованием подверженной расщеплению суспензии (PC2), содержащей водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов, содержащий ионы фосфата и первую фазу (C1) в виде твердого вещества, содержащую сульфат кальция и примеси.

[0030] На стадии (S1) разделения подверженную расщеплению суспензию (PC2) разделяют, с одной стороны, на водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов (= фильтрат) и, с другой стороны, первую фазу (C1) в виде твердого вещества (= остаток).

[0031] В предпочтительном варианте осуществления первую фазу (C1) в виде твердого вещества промывают водой (противоточная или прямоточная промывка) перед хранением или применением.

ИСТОЧНИК (P0) ФОСФАТОВ И ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ (PC1)

[0032] Источником (P0) фосфатов может быть руда или горная порода, содержащая, в частности, фосфат кальция в форме апатита (и его производных, включая фтор-, хлор-, гидроксиапатит) или фосфата трикальция или фосфата дикальция. Это может быть фосфатная соль, такая как соли в виде фосфата аммония, соли в виде фосфата натрия, соли в виде фосфата алюминия, соли в виде фосфата железа, соли в виде фосфатов алюминия и железа, струвит или смесь солей и т. п., или это может быть фосфатсодержащая зола, полученная путем прокаливании на установке прокаливании отходов фосфатсодержащих осадков сточных вод, биоразлагаемых отходов, биоотходов и/или отходов животных, в частности, костей животных. Данный источник (P0) фосфатов может быть

применен отдельно или смешан со вторым источником фосфатов или несколькими источниками (P02) фосфатов другого(-их) происхождения(-й). Смешивание может происходить либо перед подачей источников (P0, P02) фосфатов в один или несколько реакторов, либо в одном или нескольких
5 реакторах.

[0033] В одном варианте осуществления источник (P0) фосфатов содержит кальций в количестве, соответствующем по меньшей мере необходимому количеству кальция. Обычно это может иметь место, если источником фосфатов является фосфорсодержащая руда. В этом случае
10 источник (P0) фосфатов образует по меньшей мере один исходный материал (PC1) и его не нужно обрабатывать добавлением какого-либо источника кальция (т. е. PC1 = P0).

[0034] В альтернативном варианте осуществления источник (P0) фосфатов содержит меньше необходимого количества кальция. Это
15 может иметь место при применении золы, в зависимости от ее происхождения, а также с солями аммония или натрия. В этих случаях по меньшей мере один исходный материал (PC1) образуется на **стадии (M0) образования исходного материала**, проиллюстрированном на фигурах 2-4, за счет добавления соединения (C0) кальция к источнику (P0)
20 фосфатов с образованием по меньшей мере одного исходного материала (PC1) с необходимыми количествами кальция (т. е. PC1 \subset P0 + C0). Соединение кальция может быть выбрано из

- производных извести, включая негашеную известь, гашеную известь, измельченную известь, известковое молоко, тонкоизмельченный
25 известняк в виде чистого продукта или в виде остатка,
- карбоната кальция,
- фосфатов кальция (моно-, ди-, три-),
- каолина,
- гидроксида кальция,

- сульфата кальция,
 - фторида кальция,
 - второго источника (P02) фосфатов, содержащего кальций,
 - водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов или
- 5 • их смеси.

[0035] В качестве альтернативы или одновременно часть водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов может быть подвергнута рециркуляции на стадии (D1) расщепления в качестве компонента раствора для расщепления или источника кальция. Часть водного

10 раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, подвергаемая рециркуляции, предпочтительно составляет от 1 до 50 вес. %, более предпочтительно от 5 до 30 вес. %, наиболее предпочтительно от 10 до 20 вес. %.

[0036] В качестве альтернативы или одновременно все количество промывочного фильтрата или часть промывочного фильтрата первой

15 фазы в виде твердого вещества может быть подвергнуто рециркуляции на стадии (D1) расщепления в качестве компонента раствора для расщепления или источника кальция. Часть промывочного фильтрата, подвергаемая рециркуляции, предпочтительно составляет от 1 до

20 75 вес. %, более предпочтительно от 5 до 50 вес. %, более предпочтительно от 10 до 30 вес. %, наиболее предпочтительно от 15 до 20 вес. %.

[0037] Независимо от происхождения кальция по меньшей мере один исходный материал (PC1) содержит кальций в количествах,

25 предпочтительно составляющих от 0,7 вес. % до 60 вес. % CaO, более предпочтительно от 1 до 57,5 вес. % CaO, более предпочтительно от 1,5 до 55 вес. % CaO, более предпочтительно от 2 до 52,5 вес. % CaO, более предпочтительно от 3 до 50 вес. % CaO, более предпочтительно от 6 до 47,5 вес. % CaO, более предпочтительно от 10 до 45 вес. % CaO, более

30 предпочтительно от 15 до 35 вес. % CaO и наиболее предпочтительно от

17,5 до 30 вес. % CaO.

[0038] По меньшей мере один исходный материал (PC1) может содержать общее количество фосфатов в виде P_2O_5 , предпочтительно составляющее от 10 до 50 вес. % P_2O_5 , предпочтительно от 12 до 45 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 14 до 40 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 15 до 38 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 18 до 35 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 19 до 30 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 20 до 27,5 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 22,5 до 25 вес. % P_2O_5 .

СТАДИЯ (D1) РАСЩЕПЛЕНИЯ И РАСТВОР (L) ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ

[0039] Раствор (L) для расщепления, который применяют на стадии (D1) расщепления, должен содержать серную кислоту (H_2SO_4) и одну или несколько минеральных кислот (HX). Серная кислота присутствует в таком количестве, что отношение ($H^+(SA) / H^+(L)$) мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты ($= H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) составляет от 2% до 75%, предпочтительно от 5% до 70%, предпочтительно от 7% до 60%, более предпочтительно от 10% до 50%, более предпочтительно от 12% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30%, наиболее предпочтительно от 18% до 25%.

[0040] Серная кислота может представлять собой чистую или остаточную, т. е. образовываться в промывочных установках или в ходе рутинных производственных или эксплуатационных операций в таких отраслях, как металлургия, пищевая промышленность, фармацевтика, химическая промышленность и, в частности, при производстве серной кислоты или производстве фосфорной кислоты.

[0041] Одна или несколько минеральных кислот (HX) могут быть выбраны из хлористоводородной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты, фторкремниевой кислоты, фтористоводородной кислоты, водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, промывочного

фильтрата первой фазы (C1) в виде твердого вещества или их комбинации.

[0042] Одна или несколько минеральных кислот могут быть получены из водных растворов кислого хлорида кальция. Например, водная фаза (A1),
5 получаемая в результате стадии (S2) разделения DCP, обсуждаемой более подробно далее, после осаждения фосфата дикальция (= DCP) путем нейтрализации (N1) основанием, может быть рециркулирована из той же технологической линии или из отдельной технологической линии.

[0043] Одна или несколько минеральных кислот также могут быть
10 получены из остаточного водного раствора, содержащего ионы PO_4 , образующегося в промышленности или агропромышленном комплексе, которые квалифицируются как остаточные, поскольку содержат примеси следующих типов: тяжелые металлы, флуоресцентные вещества, углерод, хлориды и т. п., или потому, что содержание P_2O_5 в этих растворах
15 слишком низкое (например, менее 20 вес. %, или менее 15 вес. %, менее 10 вес. %, предпочтительно менее 5 вес. %). Такие растворы, как правило, не могут быть применены в получении чистой фосфорной кислоты или получении чистых фосфатных солей.

[0044] Данный раствор может быть образован в промывочных установках
20 или в ходе рутинных производственных или эксплуатационных операций в таких отраслях, как металлургия, пищевая промышленность, фармацевтика, химическая промышленность и, в частности, при получении фосфатных солей или удобрений, или при получении DCP (например, с применением настоящего способа).

[0045] Одна или несколько минеральных кислот могут предусматривать
25 любую из вышеперечисленных кислот, а также любые их смеси. Однако в предпочтительном варианте осуществления минеральная кислота (HX) предусматривает хлористоводородную кислоту, предпочтительно только хлористоводородную кислоту. В альтернативном варианте осуществления

минеральная кислота (HX) предусматривает фтористоводородную кислоту, предпочтительно только фтористоводородную кислоту. В еще одном альтернативном варианте осуществления минеральная кислота (HX) предусматривает фторкремниевую кислоту и предпочтительно
5 только фторкремниевую кислоту.

[0046] Стадия (D1) расщепления может быть преимущественно проведена при атмосферном давлении. Значение температуры расщепления может быть существенно низким, так как оно составляет ниже 100°C, предпочтительно ниже 70°C, более предпочтительно от 30°C
10 до 65°C, более предпочтительно от 40°C до 60°C, более предпочтительно от 45°C до 50°C.

[0047] Стадия (D1) расщепления может происходить со значительной скоростью с продолжительностью, составляющей менее 180 мин., предпочтительно менее 90 мин., более предпочтительно менее 60 мин.,
15 более предпочтительно менее 45 мин., и где продолжительность предпочтительно составляет по меньшей мере 5 мин., более предпочтительно по меньшей мере 10 мин.

[0048] Концентрацию кислоты в растворе (L) для расщепления необходимо контролировать. Например, суммарная концентрация серной
20 кислоты и одной или нескольких минеральных кислот в растворе (L) для расщепления может составлять менее 20 вес. %, предпочтительно менее 15 вес. %, более предпочтительно менее 10 вес. %. Суммарная концентрация может составлять по меньшей мере 2%, более предпочтительно по меньшей мере 5%.

[0049] Количества кислот в растворе (L) для расщепления может относиться к количеству нежелательного кальция, подлежащего удалению
25 из системы. Например, молярное отношение ($H^+(L) / Ca$) мольного содержания H^+ , присутствующего в растворе для расщепления ($= H^+(L)$) к атомам кальция как в растворе для расщепления, так и в по меньшей мере

одном исходном материале (PC1) составляет от 1,3 до 1,9, предпочтительно от 1,7 до 1,8, более предпочтительно от 1,5 до 1,6.

[0050] Подача может производиться в один или несколько реакторов различными способами. В первом варианте осуществления раствор для расщепления получают путем смешивания водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) и водного раствора одной или нескольких минеральных кислот (HX) перед подачей в один или несколько реакторов.

[0051] В альтернативном варианте осуществления раствор для расщепления может быть получен и подвержен смешиванию в одном или нескольких реакторах. Например, сначала в один или несколько реакторов может быть подан водный раствор серной кислоты (H_2SO_4), а затем водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX). В качестве альтернативы сначала в один или несколько реакторов может быть подан водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX), а затем водный раствор серной кислоты (H_2SO_4). Наконец, водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX) могут быть поданы в один или несколько реакторов одновременно без предварительного смешивания. В другом альтернативном варианте осуществления в один реактор подают водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX) одновременно без предварительного смешивания, а подверженную расщеплению суспензию (PC2) подают в один или несколько реакторов перед разделением. Более одного реактора могут быть расположены последовательно. Исходный материал (PC1) и раствор (L) для расщепления могут быть поданы в первый реактор и, полученная таким образом суспензия может быть подвержена транспортировке из первого реактора в последующие реакторы, расположенные последовательно. Данный способ соответственно увеличивает время расщепления. В альтернативном варианте осуществления серная кислота или все или некоторые из одной или

нескольких минеральных кислот (HX) могут быть поданы в первый реактор вместе с исходным материалом, а остальные кислотные компоненты, образующие раствор для расщепления, могут быть добавлены в последующие реакторы, по мере того как суспензия перемещается из
5 одного реактора в следующий. Однако предпочтительным является введение в контакт исходного материала (PC1) со всеми компонентами раствора (L) для расщепления в первом реакторе.

[0052] Настоящее изобретение применимо к любому исходному материалу (PC1), включая исходные материалы, содержащие
10 существенные количества примесей. Для исходного материала (PC1), содержащего существенные количества примесей, является преимущественным, чтобы как можно больше P_2O_5 растворялось в водном растворе (P1) с высоким содержанием фосфатов, и как можно больше примесей не растворялось и оставалось в первой фазе (C1) в виде
15 твердого вещества, отделенной от водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов после стадии (S1) разделения.

[0053] Например, эффективность извлечения P_2O_5 из исходного материала количественно может быть определена по коэффициенту потерь P_2O_5 ($m(P_2O_5)_{C1} / m(P_2O_5)_{PC1}$), представленному отношением общей
20 массы фосфора ($m(P_2O_5)_{C1}$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе фосфора ($m(P_2O_5)_{PC1}$) в исходном материале (PC1). Коэффициент потерь P_2O_5 определяет количество P_2O_5 , которое не растворяется и остается в первой фазе (C1) в виде твердого вещества. Коэффициент потерь P_2O_5 может предпочтительно составлять от 1% до
25 30%, предпочтительно от 1,5% до 25%, более предпочтительно от 2% до 20%, наиболее предпочтительно от 2,5% до 15%, наиболее предпочтительно от 3% до 10%, наиболее предпочтительно от 5% до 8%, наиболее предпочтительно от 6% до 7%. В качестве альтернативы первая фаза (C1) в виде твердого вещества может содержать от 0,25 вес. % до
30 10 вес. % P_2O_5 , предпочтительно от 0,3 вес. % до 7 вес. % P_2O_5 , более

предпочтительно от 0,5 вес. % до 5 вес. % P_2O_5 , наиболее предпочтительно от 0,7 вес. % до 3 вес. % P_2O_5 .

[0054] Поскольку практически весь CaO , присутствующий в исходном материале, который реагирует с H_2SO_4 , выпадает в осадок в виде сульфата кальция, осадок, образующий первую фазу (C1) в виде твердого вещества, содержит существенные количества сульфатов кальция, в зависимости от количества CaO , присутствующего в исходном материале (PC1) по отношению к примесям. Отсюда следует, что исходный материал, содержащий малое количество примесей, отличных от CaO , будет образовывать осадок, содержащий высокие доли сульфатов кальция, в то время как доля сульфатов кальция в осадке уменьшается с увеличением количества примесей в исходном материале, которые успешно отделяются в первую фазу (C1) в виде твердого вещества. Доля сульфатов кальция, присутствующих в осадке (или в первой фазе (C1) в виде твердого вещества), может быть определена количественно с помощью весового отношения кальция ($m(CaSO_4) / m(C1)$), представленного отношением общей массы ($m(CaSO_4) CaSO_4 \cdot nH_2O$ (при $n = 0-2$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе ($m(C1)$) первой фазы (C1) в виде твердого вещества. Например, весовое отношение кальция ($m(CaSO_4) / m(C1)$) может составлять менее 97 вес. %, предпочтительно составляет от 5 вес. % до 90 вес. %, от 10 вес. % до 85 вес. %, от 15 вес. % до 75 вес. %, более предпочтительно от 50 вес. % до 70 вес. %.

СТАДИЯ (S1) РАЗДЕЛЕНИЯ

[0055] При расщеплении исходного материала (PC1) образуется подверженная расщеплению суспензия (PC2), содержащая водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов, содержащий ионы фосфата и первую фазу (C1) в виде твердого вещества, содержащую среди прочего сульфат кальция и примеси. Водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов должен быть отделен от первой фазы (C1) в виде

твердого вещества на стадии (S1) разделения, как показано на фигурах 1-4. Стадия (S1) разделения может быть проведена в установке для отделения выбранной из любой из установки для декантации, вакуумного ленточного фильтра, пресс-фильтра, мембранного пресс-фильтра или

5 центрифуги.

[0056] По сравнению с подверженной расщеплению суспензией из предшествующего уровня техники подверженная расщеплению суспензия (PC2), обработанная только хлористоводородной кислотой (= HCl) по настоящему изобретению, полученная согласно стадии (D1) расщепления

10 по настоящему изобретению, может быть отфильтрована быстрее и эффективнее. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, считается, что это происходит из-за присутствия в фазе (C1) в виде твердого вещества кристаллизованных твердых веществ (сульфата кальция и предпочтительно гипса), а не мелких частиц примесей, полученных на

15 стадиях расщепления из предшествующего уровня техники с, например, только HCl.

[0057] Твердая фаза (C1) может быть отброшена или подвергнута дополнительной обработке для других видов применения. В зависимости от природы источника (P0) фосфатов и количества присутствующих в нем

20 примесей водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов может быть подвергнут дополнительной обработке с получением требуемых фосфатсодержащих конечных продуктов требуемой чистоты. Например, водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов может быть подвергнут концентрированию и очистке посредством хорошо известных

25 стадий очистки фосфорной кислоты. В альтернативном варианте осуществления водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов может быть подвергнут нейтрализации на стадии (N1) нейтрализации, описанной далее.

**СТАДИЯ (N1) НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВОДНОГО РАСТВОРА (P1) С
30 ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФАТОВ**

[0058] Способ по настоящему изобретению может быть применен для получения фосфата дикальция (DCP). С этой целью способ, проиллюстрированный на фигурах 3 и 4, дополнительно включает стадию (N1) нейтрализации, на которой водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов подвергают нейтрализации при pH, достаточном для образования суспензии (P2) на основе DCP, содержащей водную фазу (A1) и фазу (P3) в виде твердого вещества с высоким содержанием DCP, содержащую DCP. Фазу (P3) в виде твердого вещества с высоким содержанием DCP отделяют от водной фазы (A1) суспензии (P2) на основе DCP на стадии (S2) разделения DCP.

[0059] Стадию (N1) нейтрализации осуществляют в присутствии источника кальция (B1) с достижением значения pH, которое предпочтительно составляет от 3 до 6. Источник кальция (B1) может быть выбран из

- производных извести, включая негашеную известь, гашеную известь, известь, известковое молоко в виде чистого продукта или в виде остатка,
- карбоната кальция или известняка,
- гидроксида кальция в виде чистого продукта или в виде остатка,
- фосфата кальция,
- их смеси.

В варианте осуществления способа, проиллюстрированного на фигуре 4, водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов или фазу (P3) в виде твердого вещества с высоким содержанием DCP подвергают дополнительной обработке на конечной стадии (EP) способа с получением конечного продукта (P4), выбранного из

- удобрения, предпочтительно типа фосфата моноаммония (MAP), фосфата диаммония (DAP), азотно-калийно-фосфорного удобрения (NPK-удобрение),
 - корма для животных,
- 5
- продукта квалификации «для пищевой продукции»,
 - фосфорной кислоты квалификации «для продажи», или очищенной фосфорной кислоты, или фосфорной кислоты квалификации «техническая».

ПРИМЕР

- 10 **[0060]** Горную породу (руды) из Марокко, обозначенную как K09, применяли в качестве источника (P0) фосфатов и в качестве исходного материала (PC1) в следующих примерах (= прим. 2-5) и сравнительных примерах (= ср. прим. 1-6). Результаты анализов выборки соединений, содержащихся в горной породе, приведены в таблице 1.
- 15 **[0061]** Образцы весом $m = 100$ г горной породы K09 подвергали расщеплению в различных растворах для расщепления, приведенных в таблице 2, в течение $t = 30$ мин. при температуре $T = 60^\circ\text{C}$. Во всех случаях концентрация кислот, как HX, так и H_2SO_4 , составляла 6 вес. %, а отношение $(\text{H}^+(\text{L}) / \text{Ca})$ общего количества ионов H^+ в растворе (L) для
- 20 расщепления ($= \text{H}^+(\text{L})$) к общему количеству атомов Ca ($= \text{Ca}$), присутствующих в горной породе (растворы (L) для расщепления не содержали каких-либо атомов Ca), равнялось 1,8.

Таблица 1. Результаты анализов выборки соединений, содержащихся в горной породе из Марокко (обозн. K09), применяемой в примерах по настоящему изобретению

25

Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5
вес. %	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %
0,35	50	0,231	0,785	29,7

[0062] Все растворы (сравнительных) примеров 1-6 состояли из серной кислоты и хлористоводородной кислоты в молярных концентрациях, приведенных в таблице 2. В таблице 2 также приведено время 5 фильтрования и потери P_2O_5 (рассчитанные на основе массы твердого вещества и P_2O_5 в твердом веществе). Потери P_2O_5 определяли на данной стадии, как значения массы P_2O_5 , утраченные в твердой фазе, разделенные на значения массы P_2O_5 , получаемые из исходных 10 материалов (в данном документе, источники фосфатов). Фильтрование проводили с применением фильтра Бюхнера, при этом все параметры фильтрования (поверхность, диаметр пор и т. п.) поддерживали постоянными.

Таблица 2. Составы растворов, и время фильтрования, и потеря P_2O_5 в (сравнительных) примерах 1-6

#	H ⁺ (SA) мол. %	H ⁺ (HCl) мол. %	Время фильтро вания с	Осадок г	P ₂ O ₅ в осадке вес. %	Потери P ₂ O ₅ вес. %
Сравнитель ный пример 1	0	100	740	27,2	2,36	2
Пример 2	6,75	93,25	54	23,05	3,5	3
Пример 3	12,5	87,5	26	28,7	3,85	4
Пример 4	25	75	35	44,2	2,4	4
Пример 5	75	25	25	115,5	2,19	9
Сравнитель ный пример 6	100	0	12	138,7	3,4	16

15 [0063] В таблице 2 приведены составы растворов, применяемых в примерах и сравнительных примерах. Растворы в сравнительном примере

1 и сравнительном примере 6 содержат только серную кислоту и только хлористоводородную кислоту соответственно и, таким образом, не соответствуют настоящему изобретению. Растворы примеров 2-5 содержат как серную кислоту, так и хлористоводородную кислоту и соответствуют настоящему изобретению.

[0064] В таблице 2 для каждого из (сравнительных) примеров 1-6 приведено время фильтрования, необходимое для разделения подверженной расщеплению суспензии (PC2), на, с одной стороны, водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов и, с другой стороны, первую фазу (C1) в виде твердого вещества. В таблице 2 также приведены значения полученных потерь P_2O_5 , который остался в первой фазе в виде твердого вещества и не растворился в водном растворе (P1) с высоким содержанием фосфатов. На фигуре 5 графически проиллюстрированы результаты, приведенные в таблице 2, показывающие время фильтрования (= черные круги, сплошная линия – левая ось ординат) и значения потерь P_2O_5 (= белые круги, пунктирная линия – правая ось ординат) в зависимости от количества серной кислоты в растворе для расщепления, выраженные через отношение $(H^+(SA) / H^+(L))$ мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты (= $H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления (= $H^+(L)$). Следует отметить, что для ясности максимальное время фильтрования на левой оси ординат установлено равным 100 с, что значительно ниже времени фильтрования, составляющего 740 с, измеренного для сравнительного примера 1.

[0065] Из таблицы 2 и фигуры 5 можно увидеть, что расщепление горной породы с применением раствора (L) для расщепления, содержащего только HCl (т. е. сравнительный пример 1 при $H^+(SA) / H^+(L) = 0$), характеризуется эффектом существенного увеличения времени фильтрования, составляющего 740 с, по сравнению с 12 с, когда раствор (L) для расщепления содержит только H_2SO_4 (т. е. сравнительный пример

6 при $H^+(SA) / H^+(L) = 100 \%$). Однако расщепление горной породы с применением раствора для расщепления, содержащего только H_2SO_4 (т. е. сравнительный пример 6 при $H^+(SA) / H^+(L) = 100\%$) увеличивает потери P_2O_5 до 16% по сравнению с 2%, когда раствор (L) для расщепления
5 содержит только HCl (т. е. сравнительный пример 1 при $H^+(SA) / H^+(L) = 0$).

[0066] При применении раствора (L) для расщепления, содержащего смесь H_2SO_4 с минеральной кислотой (HX) (в данном случае $HX = HCl$), образуется подверженная расщеплению суспензия (PC2), которая может
10 быть разделена в приемлемые для промышленного применения сроки (пример 2-5: $t = 12-35$ с) с ограниченными потерями P_2O_5 (пример 2-5: потери $P_2O_5 = 2-9$ вес. %). Данные результаты явно демонстрируют, что способ по настоящему изобретению, включающий расщепление источника фосфатов с применением раствора для расщепления, содержащего как
15 H_2SO_4 , так и минеральную кислоту (HX), присутствующих в отношении $H^+(SA) / H^+(L)$, составляющем от 2% до 75%, является явно более предпочтительным, чем растворы для расщепления, содержащие оба компонента вне заявленного диапазона соотношения. Таким образом, способ по настоящему изобретению неожиданно является более предпочтительным, чем способы из предшествующего уровня техники.

ОБОЗНАЧЕНИЕ	ОПИСАНИЕ
A1	Водная фаза (после стадии N1)
C0	Соединение кальция
C1	Первая фаза в виде твердого вещества, содержащая сульфат кальция и примеси
Ca	Общее количество атомов Ca
D1	Стадия расщепления
DCP	Фосфат дикальция
EP	Конечная стадия способа
HX	Минеральная кислота
H ⁺ (L)	Мольное содержание H ⁺ , полученного как из серной кислоты, так и из одной или нескольких минеральных кислот
H ⁺ (SA)	Мольное содержание H ⁺ , полученного из серной кислоты
M0	Стадия образования исходного материала
N1	Стадия нейтрализации
P0	Источник фосфатов
P1	Водный раствор с высоким содержанием фосфатов (после стадии S1)
P2	Суспензия на основе DCP (после стадии N1)
P3	Фаза в виде твердого вещества с высоким содержанием DCP (после стадии S2)
P4	Конечный продукт
PC1	Исходный материал
PC2	Подверженная расщеплению суспензия (после стадии D1)
S1	Стадия разделения
S2	Стадия разделения DCP

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения фосфатсодержащего продукта из источника (P0) фосфатов, при этом способ включает следующие стадии:

- подачу в один или несколько реакторов по меньшей мере одного
5 исходного материала (PC1), полученного из источника (P0) фосфатов, причем по меньшей мере один исходный материал содержит необходимое количество фосфатов в пересчете на эквивалентные количества P_2O_5 (= вес. % P_2O_5), составляющее по меньшей мере 5 вес. % P_2O_5 , и необходимое количество кальция в пересчете на эквивалентные
10 количества CaO (= вес. % CaO), составляющее по меньшей мере 0,7 вес. % CaO ,
- стадию (D1) расщепления, на которой осуществляют расщепление по меньшей мере одного исходного материала (PC1) с применением раствора (L) для расщепления в реакторе, где раствор (L) для
15 расщепления
 - представляет собой водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и одной или нескольких минеральных кислот (HX), при этом отношение ($H^+(SA) / H^+(L)$) мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты (= $H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для
20 расщепления (= $H^+(L)$) составляет от 2 до 75%,
 - добавляют к по меньшей мере одному исходному материалу (PC1) в таких количествах, чтобы обеспечить молярное отношение ($H^+(L) / Ca$) общего количества ионов H^+ в растворе (L) для расщепления (= $H^+(L)$) к общему количеству атомов Ca (= Ca), присутствующих как в растворе (L)
25 для расщепления, так и в по меньшей мере одном исходном материале (PC1), составляющее от 0,8 до 1,95 (т. е. $H^+(L) / Ca = 0,8 - 1,95$), с образованием подверженной расщеплению суспензии (PC2), содержащей водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов, содержащий ионы фосфата и первую фазу (C1) в виде твердого вещества, содержащую
30 сульфат кальция и примеси,

где стадию (D1) расщепления осуществляют при температуре ниже 100°C, и она характеризуется продолжительностью менее 180 мин.,

- стадию (S1) разделения, на которой осуществляют разделение подверженной расщеплению суспензии (PC2), с одной стороны, на водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов и, с другой стороны, на первую фазу (C1) в виде твердого вещества.

2. Способ по п. 1, где источник (P0) фосфатов в виде твердого вещества либо

- 10 • содержит кальций в количестве, соответствующем по меньшей мере необходимому количеству кальция, и, таким образом, образует по меньшей мере один исходный материал (PC1) (т. е. $PC1 = P0$), либо
 - содержит меньше кальция относительно необходимого количества, и по меньшей мере один исходный материал (PC1) образуется на стадии
- 15 (M0) образования исходного материала за счет добавления соединения (C0) кальция к источнику (P0) фосфатов с образованием по меньшей мере одного исходного материала (PC1) с необходимыми количествами кальция (т. е. $PC1 \subset P0 + C0$), где соединение кальция выбрано из
 - производных извести, включая негашеную известь, гашеную
 - 20 известь, измельченную известь, известковое молоко, тонкоизмельченный известняк,
 - карбоната кальция,
 - солей в виде фосфатов кальция (моно-; ди-; три-),
 - каолина,
 - 25 ○ гидроксида кальция,
 - сульфата кальция,
 - фторида кальция,
 - ⊖ второго источника (P02) фосфатов, содержащего кальций,
 - водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов,
 - 30 ○ фосфорной кислоты или
 - их смеси.

3. Способ по п. 1 или п. 2, где одна или несколько минеральных кислот (HX) выбраны из хлористоводородной кислоты, фосфорной кислоты, фторкремниевой кислоты, фтористоводородной кислоты, водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, промывочного фильтрата первой фазы (C1) в виде твердого вещества или их комбинации и предпочтительно предусматривают хлористоводородную кислоту, более предпочтительно только хлористоводородную кислоту.
- 5
- 10 4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где часть водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов подвергают рециркуляции на стадии (D1) расщепления в качестве компонента раствора для расщепления или источника кальция, при этом часть водного раствора (P1) с высоким содержанием фосфатов, подвергаемая рециркуляции, 15 предпочтительно составляет от 1 до 50%, более предпочтительно от 5 до 30%, наиболее предпочтительно от 10 до 20%.
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где по меньшей мере один исходный материал (PC1) содержит фосфаты в количествах, 20 составляющих от 10 до 50 вес. % P_2O_5 , предпочтительно от 12 до 45 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 14 до 40 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 15 до 38 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 18 до 35 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 19 до 30 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно от 20 до 27,5 вес. % P_2O_5 , более предпочтительно 25 от 22,5 до 25 вес. % P_2O_5 .
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где происхождение источника (P0) фосфатов выбрано из одного или нескольких из следующих:
- 30
- фосфорсодержащей руды,
 - фосфатных солей,

• видов золы, предпочтительно золы из одного или нескольких из прокаленных осадков сточных вод, костей, навоза, и где источник (P0) фосфатов применяют отдельно или смешивают со вторым источником (P02) фосфатов отличного происхождения, чем источник фосфатов, при этом смешивание осуществляют либо в реакторе, либо перед подачей источника (P0) фосфатов в реактор.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию (D1) расщепления осуществляют при атмосферном давлении и при температуре ниже 70°C, предпочтительно от 30°C до 65°C, более предпочтительно от 40°C до 60°C, более предпочтительно от 45°C до 50°C.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадия (D1) расщепления характеризуется продолжительностью менее 90 мин., предпочтительно менее 60 мин., более предпочтительно менее 45 мин., и где продолжительность предпочтительно составляет по меньшей мере 5 мин., более предпочтительно по меньшей мере 10 мин.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где суммарная концентрация серной кислоты и одной или нескольких минеральных кислот в растворе (L) для расщепления составляет менее 20 вес. %, предпочтительно менее 15 вес. %, более предпочтительно менее 10 вес. % и предпочтительно составляет по меньшей мере 2%, более предпочтительно по меньшей мере 5%.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где отношение ($H^+(SA) / H^+(L)$) мольного содержания H^+ , полученного из серной кислоты ($= H^+(SA)$), к общему мольному содержанию ионов H^+ в растворе (L) для расщепления ($= H^+(L)$) составляет от 5% до 70%, предпочтительно от 7% до 60%, более предпочтительно от 10% до 50%, более предпочтительно

от 12% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30%, наиболее предпочтительно от 18% до 25%.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на стадии (D1) расщепления молярное отношение ($H^+(L)/Ca$) ионов H^+ ($H^+(L)$) в растворе (L) для расщепления к количеству атомов кальция как в растворе для расщепления, так и в по меньшей мере одном исходном материале (PC1) составляет от 1,3 до 1,9, предпочтительно от 1,7 до 1,8, более предпочтительно от 1,5 до 1,6.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где водный раствор (P1) с высоким содержанием фосфатов подвергают нейтрализации на стадии (N1) нейтрализации с образованием фосфата дикальция (DCP), при этом стадию (N1) нейтрализации осуществляют в присутствии источника кальция (B1) с достижением значения pH, предпочтительно составляющего от 3 до 6, при этом источник кальция (B1) выбран из

- производных извести, включая негашеную известь, гашеную известь, измельченную известь, известковое молоко,
- карбоната кальция или тонкоизмельченного известняка,
- гидроксида кальция,
- фосфата кальция или
- их смеси.

13. Способ по п. 12, где DCP дополнительно подвергают обработке с получением

- удобрения, предпочтительно типа фосфата моноаммония (MAP), фосфата диаммония (DAP), азотно-калийно-фосфорного удобрения (NPK-удобрение),
- корма для животных,
- продуктов квалификации «для пищевой продукции»,

- фосфорной кислоты квалификации «для продажи», или очищенной фосфорной кислоты, или фосфорной кислоты квалификации «техническая».

5 14. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в реактор подают:

- раствор для расщепления, полученный путем смешивания водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) и водного раствора одной или нескольких минеральных кислот (HX) перед подачей в реактор; или

10 • сначала водный раствор серной кислоты (H_2SO_4), а затем водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX); или

- сначала водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX), а затем водный раствор серной кислоты (H_2SO_4); или

15 • одновременно без предварительного смешивания водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и водный раствор одной или нескольких минеральных кислот (HX).

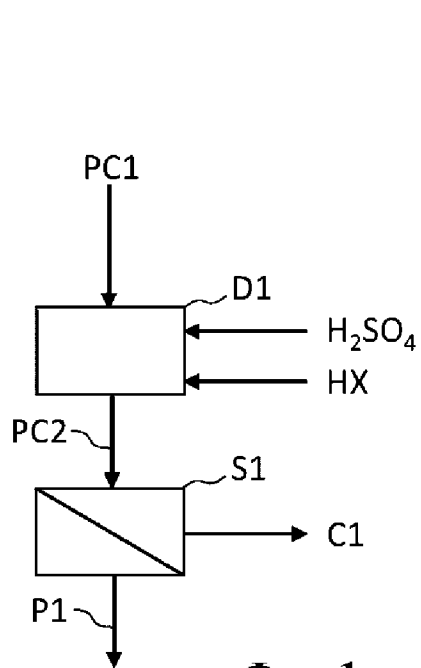
15. Способ по любому из предыдущих пунктов, где

20 • коэффициент потерь P_2O_5 ($m(P_2O_5)_{C1} / m(P_2O_5)_{PC1}$), представленный отношением общей массы фосфора ($m(P_2O_5)_{C1}$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе фосфора ($m(P_2O_5)_{PC1}$) в исходном материале (PC1), составляет от 1% до 30%, предпочтительно от 1,5% до 25%, более предпочтительно от 2% до 20%, наиболее предпочтительно от 2,5% до 15%; наиболее предпочтительно от 3% до 10%; наиболее предпочтительно от 5% до 8%, наиболее предпочтительно от 6% до 7%; и

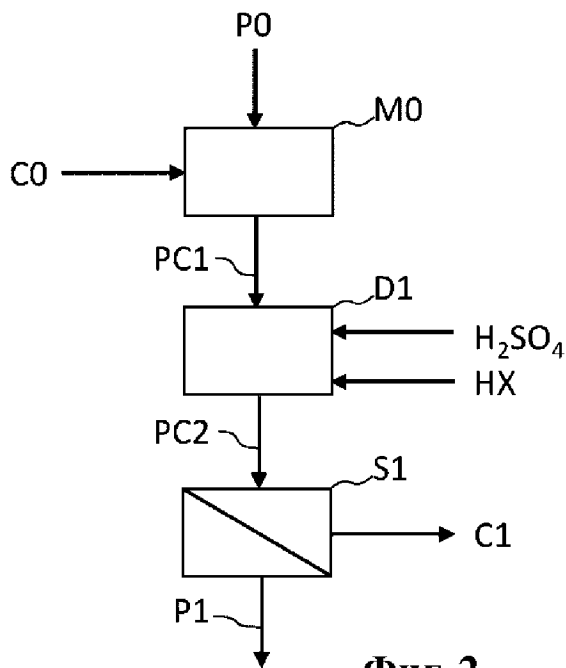
25 или

• весовое отношение кальция ($m(CaSO_4) / m(C1)$), представленное отношением общей массы ($m(CaSO_4) CaSO_4 \cdot nH_2O$ (при $n = 0-2$) в первой фазе (C1) в виде твердого вещества к общей массе ($m(C1)$) первой фазы (C1) в виде твердого вещества, составляет менее 97 вес. %, пред-
30 предпочтительно составляет от 5 вес. % до 90 вес. %, от 10 вес. % до

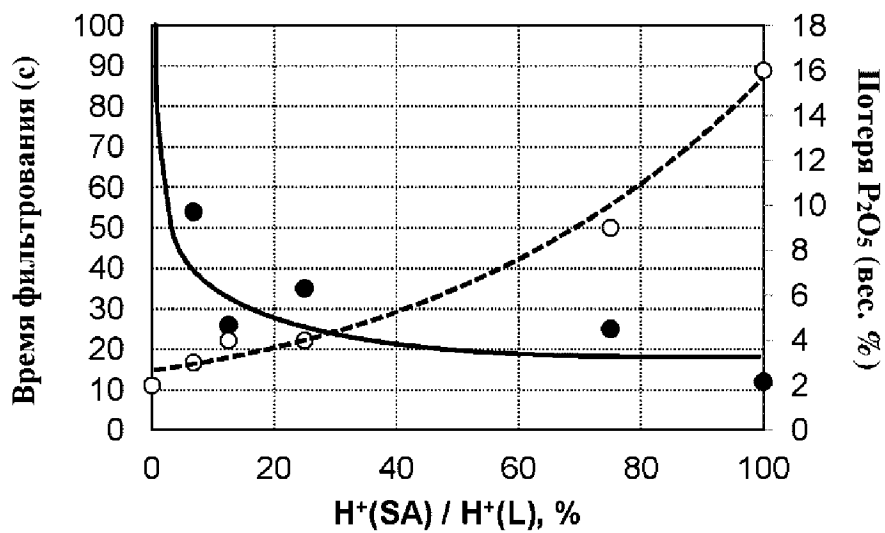
85 вес. %, от 15 вес. % до 75 вес. %, более предпочтительно от 50 вес. % до 70 вес. %.



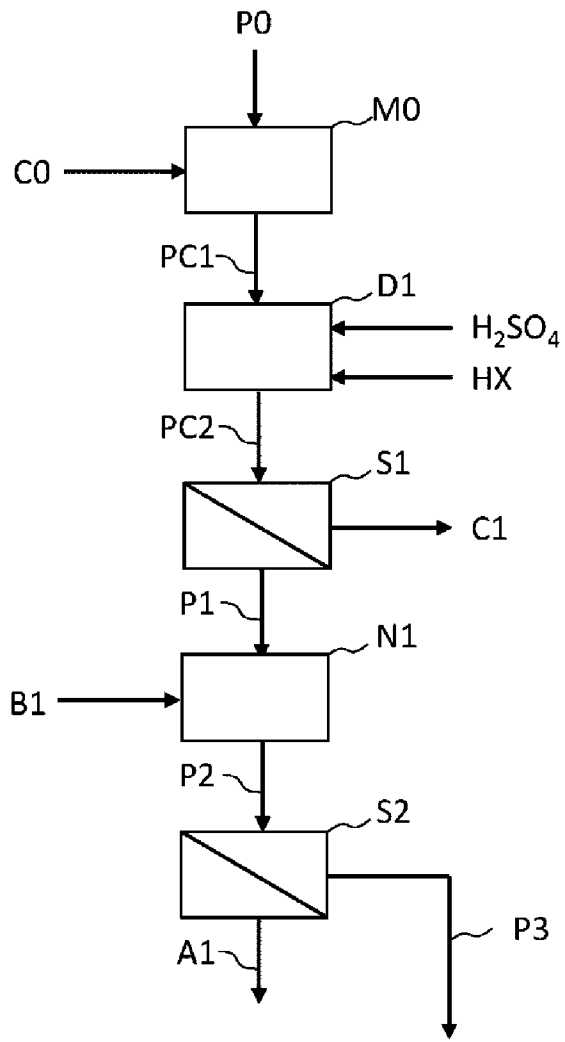
Фиг. 1



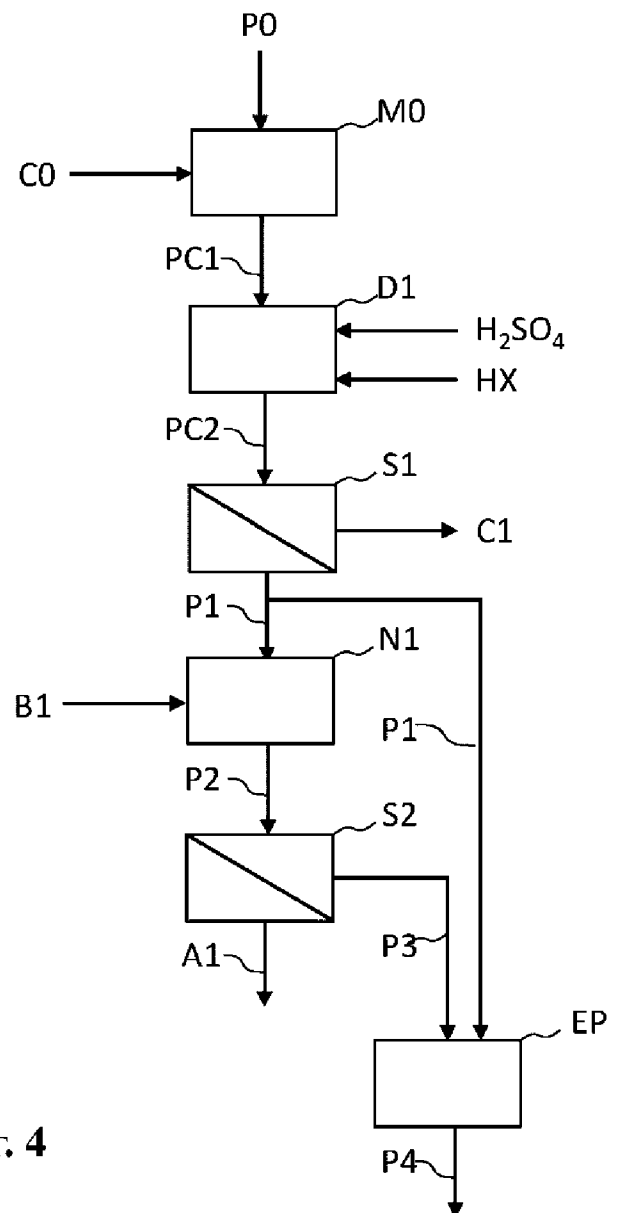
Фиг. 2



Фиг. 5



Фиг. 3



Фиг. 4