

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202492075 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.18

(51) Int. Cl. C01B 25/22 (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.02.10

(54) СПОСОБ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛИ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

(31) 17/670,364

(72) Изобретатель:

(32) 2022.02.11

Хилакос Стефен Уэйн, Лакхоуджа
Анис (US)

(33) US

(86) PCT/US2023/062393

(74) Представитель:

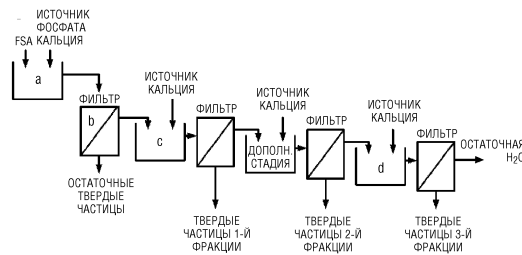
(87) WO 2023/154868 2023.08.17

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

ДЖЕСА ТЕКНОЛОДЖИС ЭлЭлСи
(US)

(57) Раскрыты способы получения соли фосфата кальция, содержащие реакцию кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с водой и источником фосфата кальция для получения фосфорной кислоты, фторида кальция и диоксида кремния; удаление остаточных твердых частиц; выполнение первой стадии осаждения, на которой ранее полученная фосфорная кислота реагирует с источником кальция и водой для удаления остаточного фторида; и выполнение второй стадии осаждения, на которой ранее полученная фосфорная кислота реагирует с источником кальция и водой для выделения продукта соли фосфата кальция, имеющего низкий уровень примесей.



A1

202492075

202492075

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581867EA/030

СПОСОБ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛИ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Область Техники

Настоящее изобретение относится к способам производства соли фосфата кальция, начинающимся с реакции источника кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с источником фосфата кальция для получения фосфорной кислоты, с последующей реакцией полученной фосфорной кислоты с источником кальция для образования соли фосфата кальция и выделения соли фосфата кальция, имеющей низкий уровень примесей.

Описание Связанного Уровня Техники

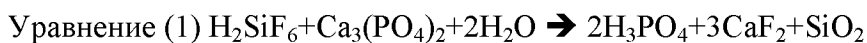
Дикальцийфосфат обычно используется в качестве источника дополнительного фосфора. Дикальцийфосфат коммерческого сорта не является химически определенным веществом, но по сути представляет собой смесь различных количеств дикальций- и монокальцийфосфатов, фосфора, кальция и примесей в зависимости от происхождения сырья и процедур, используемых при его промышленном производстве. Дикальцийфосфат (DCP), считающийся безопасным источником фосфора, широко используют в кормах для животных по всему миру, при этом для достижения коммерческого сорта ему требуются различные химические и физические характеристики. Для соответствия отраслевым стандартам, коммерческий сорт DCP обычно требует соотношение фосфора к фториду (P:F) более 100.

Для производства DCP требуется источник фосфорной кислоты. В процессе производства фосфорной кислоты образуются опасные пары фторида, которые улавливаются и концентрируются в нескольких частях перерабатывающего завода, в основном в реакционных и испарительных секторах. Разработаны системы очистки, способные производить очень высокие концентрации фторида, и небольшая часть образующихся сточных вод продается предприятиям по очистке воды для фторирования питьевой воды. Улавливаемые фтористые соединения в основном представляют собой HF, тетрафторид кремния (SiF_4) и кремнефтористоводородную кислоту (H_2SiF_6), обычно называемую FSA.

Поскольку производится большое количество фторидных растворов, а рынок таких соединений невелик, большая часть предприятий улавливает пары фторида в низких концентрациях и позволяет соединениям рециркулировать и концентрироваться в охлаждающих бассейнах до тех пор, пока большие количества не осадятся в виде солей натрия и калия. По мере того, как охлаждаемая вода накапливается, ее избыток необходимо нейтрализовать известью (CaO) перед сбросом в системы пресной воды. Стоимость извести и эксплуатации соответствующего оборудования для известкования может приближаться к 30 миллионам долларов в год для предприятия производительностью 500 000 тонн P_2O_5 в год.

Известные в области техники методы раскрывают реакцию

кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с фосфатной рудой для получения фосфорной кислоты средней концентрации (от 16% до 20% P₂O₅) и фторида кальция CaF₂ (см., например, Erickson и др., US 5180569, US 5427757 и US 5531975). Реакция представлена в уравнении (1).



Erickson и др., использовали FSA в концентрациях 17-30%, не ниже, чем приблизительно 17% при использовании сухой фосфатной руды и не ниже 20% при переработке влажной фосфатной руды. Кроме того, реакцию FSA поддерживали при температуре не ниже, чем приблизительно 90 °С, а обычно в диапазоне от 90 до 110 °С.

Hilakos и Nagy позже продемонстрировали, что для реакции FSA в уравнении (1) можно эффективно использовать FSA с более низкой концентрацией в диапазоне от 5 до 15% и температурой в диапазоне от 90,5 до 93 °С (Hilakos S.W., Nagy J.M., AICHE Clearwater Convention, Май 23, 1998). Они также продемонстрировали, что одним из ключевых аспектов реакции для получения хорошей конверсии H₂SiF₆ в CaF₂ является оптимальное соотношение Ca:F.

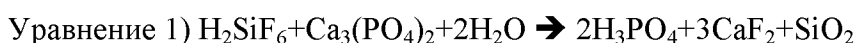
Целью работы Erickson и др., описанной выше, было получение коммерческого сорта CaF₂, который можно было бы использовать для производства HF. Работа Hilakos и др., описанная выше, была нацелена на нейтрализацию фторида. Однако, настоящее изобретение предусматривает использование полученной фосфорной кислоты в качестве источника фосфата для производства DCP.

Рационы животных, основанные на смесях кукурузы и сои, настолько бедны доступным фосфором, что его необходимо добавлять постоянно (Fernandez и др., *Poultry Science*, том 78, выпуск 12, 1 декабря 1999, страницы 1729-1736). Текущие глобальные запасы фосфора могут быть исчерпаны через 50-100 лет, что создает проблему обеспечения будущих поставок фосфора для глобальной индустрии кормов для животных (Li и др., *Agriculture*, 2016, 6, 25).

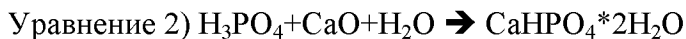
Соответственно, в области техники существует потребность в усовершенствованных методах нейтрализации слабых фторидных растворов источником фосфата кальция и использования отвара, полученного в результате этой реакции, для получения DCP для использования в качестве ингредиента корма для животных, соответствующего различным отраслевым стандартам. Настоящее изобретение удовлетворяет эту потребность и обеспечивает другие преимущества, как следует из следующего описания.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение может быть использовано для получения дикальцийфосфата (DCP) (например, для использования в качестве корма для животных) из отвара фосфорной кислоты, полученного при реакции кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с источником фосфата кальция для получения фосфорной кислоты и фторида кальция (см. Уравнение 1).



Настоящее изобретение объединяет Уравнение 1 со стадией нейтрализации, на которой полученная фосфорная кислота реагирует с источником кальция, как указано в Уравнении 2, для получения продукта DCP (изображенного ниже как дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), но также может быть получен как безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4) или смесь этих двух, как описано в настоящем документе).



Настоящее изобретение имеет несколько ключевых преимуществ. Одним из преимуществ настоящего изобретения является использование слабого источника FSA на стадии (а). Поскольку можно использовать слабый источник FSA, доступно больше вариантов получения FSA, необходимого для стадии (а) настоящего изобретения. Еще одним преимуществом использования слабого источника FSA является то, что удастся избежать значительных затрат (*например*, избежать затрат на оборудование за счет использования одноступенчатых скрубберов, вместо добавления дополнительных скрубберов). Еще одним преимуществом использования слабого источника FSA является простота отделения твердого вещества и простота улавливания P_2O_5 .

Кроме того, преимуществом настоящего изобретения является то, что оно позволяет получать смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4), по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4). При определенных обстоятельствах получение по существу дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть полезным для биологической доступности у животных (*см.*, *например*, Talking Feed Ingredients, Newsletter, Май 2006, стр. 4). Тем не менее, также может быть выгодно производить по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4), поскольку полученный продукт будет иметь меньший вес и, следовательно, приведет к снижению транспортных расходов.

Кроме того, преимуществом настоящего изобретения является то, что DCP может быть получен с низкими уровнями содержания примесей. Преимуществом является использование слабой FSA по сравнению с более сильными кислотами (*например*, HCl , H_2SO_4 , и подобные), поскольку некоторые металлы, включая железо (Fe) и алюминий (Al), практически нерастворимы в слабом растворе FSA. Таким образом, содержится меньше примесей Fe и Al , которые требуют удаления путем осаждения, что приводит к получению продукта DCP более высокой чистоты. Кроме того, использование слабой FSA по сравнению с более сильными кислотами (*например*, HCl , H_2SO_4 , и подобными) имеет преимущества, поскольку в процессе растворяется меньше тяжелых металлов и радиоактивных элементов, а значит, продукт меньше загрязняется.

Преимуществом настоящего изобретения является возможность использования нескольких источников фосфата кальция, даже тех, которые обычно считаются отходами. Например, потоки отходов с заводов по обогащению фосфатов могут быть использованы в качестве источника фосфата кальция на стадии (а). Использование потоков отходов представляет экономическое преимущество, поскольку потоки отходов не имеют

практически никакой экономической ценности, а их утилизация может даже повлечь за собой расходы. Таким образом, использование потоков отходов для производства продукта ДСР с низкими уровнями содержания примесей может быть прибыльным. Кроме того, использование потоков отходов позволяет экономить фосфор, поскольку используется источник, который в противном случае был бы выброшен.

Более того, использование необработанной руды при производстве ДСР исключает необходимость ее переработки на обогатительной фабрике, что снижает затраты и экономит фосфор, поскольку фосфор не теряется в потоках отходов, образующихся в процессе обогащения.

Говоря кратко, изложены способы получения соли фосфата кальция. В некоторых вариантах осуществления предоставляется способ получения дикальцийфосфата (ДСР), содержащий: (а) реакцию кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с водой и источником фосфата кальция для получения фосфорной кислоты, фторида кальция и диоксида кремния; (b) удаление остаточных твердых частиц; (с) проведение первой стадии осаждения, на которой ранее полученная фосфорная кислота реагирует с источником кальция и водой для удаления остаточного фторида; и проведение второй стадии осаждения, на которой ранее полученная фосфорная кислота реагирует с источником кальция и водой для выделения продукта, причем соль фосфата кальция имеет низкое содержание фторида.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию проводят примерно при 70-100 °С. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают примерно 20-60 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) FSA является слабой FSA. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA примерно 3-15% или выше. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно от 1,4:1 до примерно 1:1.

В некоторых вариантах осуществления представлен способ для получения дикальцийфосфата (ДСР). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР представляет собой смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР представляет собой дигидрат дикальцийфосфат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4) в соотношении примерно 90:10, примерно 80:20, примерно 70:30, примерно 60:40 или примерно 50:50. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР представляет собой по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР представляет собой по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4).

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР имеет низкий уровень содержания тяжелых металлов. В некоторых вариантах осуществления примеси тяжелых металлов, если они присутствуют, выбирают из мышьяка (As), кадмия (Cd), ванадия (V), хрома (Cr), ртути (Hg) и свинца (Pb) или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно от 200 миллионных долей до примерно 10 или менее миллионных долей тяжелого(ых)

металла(ов). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 200 миллионных долей, примерно 150 миллионных долей, примерно 100 миллионных долей, примерно 50 миллионных долей, примерно 40 миллионных долей, примерно 30 миллионных долей, примерно 25 миллионных долей, примерно 20 миллионных долей, примерно 10 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет низкий уровень содержания мышьяка (As). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 20 миллионных долей, примерно 10 или менее миллионных долей мышьяка (As). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет низкий уровень содержания кадмия (Cd). В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 20 миллионных долей, примерно 10 или менее миллионных долей кадмия (Cd).

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет низкий уровень содержания радиоактивных элементов, включающих Po^{210} , Pb^{210} , U^{234} , U^{235} , U^{238} , Ra^{226} , Ra^{228} , K^{40} , Th^{228} , Th^{230} , Th^{232} , или их комбинацию.

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет высокое соотношение фосфора к фториду (P:F). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет относительное содержание P:F от примерно 100:1 до примерно 300:1. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет относительное содержание P:F примерно 100:1, примерно 200:1, примерно 250:1 или примерно 300:1.

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет низкий уровень фторидов. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит от примерно 0,2% до примерно 0,001% или менее фторидов. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 0,2%, примерно 0,1%, примерно 0,05%, примерно 0,01%, примерно 0,005%, примерно 0,001% или менее фторидов.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет относительное содержание кальция к фосфору (Ca:P) от примерно 1,5:1 до примерно 1:1. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет относительное содержание кальция к фосфору (Ca:P) примерно 1,5:1, примерно 1,3:1, примерно 1,2:1 или примерно 1:1 в проценте веса.

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит 20-30% Ca. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит 15-20% P.

В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP имеет низкий уровень содержания оксида металла. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит от примерно 1,0% до примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 1,0%, примерно 0,5%, примерно 0,1%, примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит от примерно 1,0% до

примерно 0,05% или менее Al_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт ДСР содержит примерно 1,0%, примерно 0,5%, примерно 0,1%, примерно 0,05% или менее Al_2O_3 .

В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (а) является концентрат фосфатной руды. В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (а) является необработанная руда. В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (а) является поток отходов с завода по обогащению фосфата.

В некоторых вариантах осуществления источником кальция является оксид кальция, гидроксид кальция или карбонат кальция.

В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (с) проводят при рН примерно 3-4 или рН примерно 3,2.

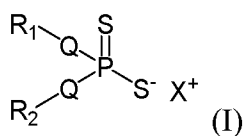
В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при рН примерно 4-7, рН примерно 5-5,5, рН примерно 5,5-7, рН примерно 6-7 или рН примерно 7.

В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 60-100 °С, примерно 60-90 °С, примерно 60-80 °С, примерно 60-70 °С, примерно 60-50 °С, примерно 50-40 °С, примерно 40-30 °С, примерно 30-25°С или менее. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 100 °С, примерно 90 °С, примерно 80 °С, примерно 70 °С, примерно 60 °С, примерно 50 °С, примерно 40 °С, примерно 30 °С, примерно 25°С или менее.

В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при температуре в диапазоне от 25 до 100°С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

В некоторых вариантах осуществления способ содержит одну или несколько дополнительных стадий осаждения. В некоторых вариантах осуществления одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят между стадиями (с) и (d). В некоторых вариантах осуществления одна или несколько дополнительных стадий осаждения удаляют примеси тяжелых металлов. В некоторых вариантах осуществления примеси тяжелых металлов, если они присутствуют, выбирают из As, Cd, V, Cr, Hg и Pb или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят при рН, подходящем для удаления конкретных видов присутствующих тяжелых металлов. В некоторых вариантах осуществления между стадиями (с) и (d) проводят одну или несколько дополнительных стадий осаждения, на которых Cd удаляют при рН примерно 4-4,5. В некоторых вариантах осуществления между стадиями (с) и (d) проводят одну или несколько дополнительных стадий осаждения, на которых As удаляют при рН примерно 5,5-7.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно содержит присадку. В некоторых вариантах осуществления используемая присадка имеет следующую структуру формулы (I):



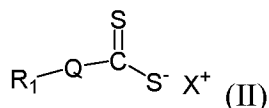
при этом:

Q представляет собой связь или O;

R₁ и R₂ независимо представляют собой H, или линейный или разветвленный алкил, при этом по меньшей мере один из R₁ и R₂ не является H; и

X представляет собой H, щелочной металл или аммоний.

В других вариантах осуществления используемая присадка имеет следующую структуру формулы (II):



при этом:

Q представляет собой связь или O;

R₁ представляет собой линейный или разветвленный алкил; и

X представляет собой H, щелочной металл или аммоний.

В некоторых вариантах осуществления присадкой является дибутилдитиофосфат. В некоторых вариантах осуществления присадкой является дибутилдитиофосфинат. В некоторых вариантах осуществления присадкой является бутилксантогенат.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (a) перед стадией (c) проводят стадию отделения твердого вещества. В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) перед стадией (d) проводят стадию отделения твердого вещества. В некоторых вариантах осуществления на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию отделения твердого вещества.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) перед стадией (d) проводят стадию процеживания. В некоторых вариантах осуществления на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию процеживания. В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) проводят стадию процеживания, в которой твердые вещества первой фракции рециркулируют на стадию (a).

В некоторых вариантах осуществления осадок, полученный на данной стадии, рециркулируют для использования на предыдущей стадии. В некоторых вариантах осуществления воду промывки фильтра, полученную на данной стадии, рециркулируют для использования на предыдущей стадии.

В некоторых вариантах осуществления предлагается способ получения соли фосфата кальция, содержащий: (a) вываривание первого источника фосфата кальция с использованием водного раствора кремнефтористоводородной кислоты (FSA) для образования отвара, состоящего из водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, и первой нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси; (b) отделение водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, от первой нерастворимой твердой фазы,

содержащей примеси; (с) проведение первой стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для осаждения избытка фторида в растворе; и (d) проведение второй стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для выделения продукта - соли фосфата кальция.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1 изображает конкретный пример осуществления изобретения, в котором рабочий процесс содержит: (а) реакцию FSA с источником фосфата кальция; (b) стадию фильтрации твердой фазы для удаления остаточных твердых частиц; (с) первую стадию осаждения с источником кальция, за которой следует стадия фильтрации твердой фазы; дополнительную стадию осаждения с источником кальция между стадиями (с) и (d), за которой следует стадия фильтрации твердой фазы; и (d) конечную стадию осаждения с источником кальция, за которой следует стадия фильтрации твердой фазы.

Фигура 2 изображает пример осуществления изобретения, в котором рабочий процесс содержит: (а) реакцию FSA с источником фосфата кальция; (b) стадию фильтрации твердой фазы для удаления остаточных твердых частиц; (с) первую стадию осаждения с источником кальция, за которой следует стадия процеживания, на которой твердые частицы первой фракции рециркулируются на стадию (а); и (d) конечную стадию осаждения с источником кальция, за которой следует стадия фильтрации твердой фазы, на которой вода промывки фильтра рециркулируется на стадию (b). В конкретном примере осуществления изобретения, раскрытом на Фигуре 2, рабочий процесс содержит: (а) реакцию FSA с источником фосфата кальция; (b) стадию фильтрации твердой фазы для удаления остаточных твердых частиц, которые затем удаляются как отходы; (с) первую стадию осаждения с источником кальция, проводимую при рН 3,2, за которой следует стадия процеживания, на которой твердые частицы первой фракции рециркулируются на стадию (а); и (d) конечную стадию осаждения с источником кальция, проводимую при рН примерно 7,0 и примерно при 70 °С, за которой следует стадия фильтрации твердой фазы, на которой вода промывки фильтра рециркулируется на стадию (b).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Определения

Если контекст не требует иного, везде в этом описании и в формуле изобретения слова «содержать», «содержащий» и тому подобные следует толковать в открытом, всеобъемлющем смысле; указания в единственном числе и им подобные следует рассматривать как означающие по меньшей мере одно, но без ограничения только одним. Термины, конкретно не определенные в настоящем документе, следует толковать так, как их понимает специалист в данной области техники с учетом раскрытия информации и контекста.

Ссылка на значение «примерно», находящееся около определенного числа, означает, что значение находится в диапазоне плюс-минус (\pm) 25% от указанного числа. Например,

указание «примерно 100 миллионных долей» включает от плюс 25% до минус 25% этого числа или от 75 до 125 миллионных долей. Аналогичные расчеты могут быть выполнены для всех других значений или диапазонов, указанных в настоящем документе, при условии использования термина «примерно». В более конкретных вариантах осуществления примерно относится к диапазону, который составляет $\pm 20\%$ от указанного числа, $\pm 15\%$ от указанного числа, $\pm 10\%$ от указанного числа, $\pm 5\%$ от указанного числа, $\pm 2\%$ от указанного числа или $\pm 1\%$ от указанного числа.

«Источник фосфата кальция» относится к такому источнику, как концентрат фосфатной руды, необработанная руда или поток отходов с завода по обогащению фосфата, или другой источник фосфата кальция, о котором известно специалисту в данной области техники.

«Источник кальция» относится к источнику кальция, такому как оксид кальция, гидроксид кальция, карбонат кальция или тому подобное, о чем известно специалисту в данной области техники.

«Присадка» относится к реагенту, который может образовывать комплекс с тяжелым металлом (таким как мышьяк, кадмий, ванадий, хром, ртуть или свинец, или их комбинация) и способствовать осаждению тяжелого металла. Например, реагентом может быть ди-низший алкилдитиофосфинат, ди-низший алкилдитиофосфат, низший алкилдитиоат или низший алкилксантогенат. В некоторых вариантах осуществления заместитель низшего алкила представляет собой линейный или разветвленный C_{1-4} алкил. Например, сложным реагентом является аммонийная, натриевая или калиевая соль диизобутилдитиофосфата, диизобутилдитиофосфината, 2-метилпропандитиоата или изобутилксантогената. Если углеродная цепь длинная (*например*, число атомов углерода равно 5 или более), реагент имеет тенденцию осаждаться в кислом растворе.

«Отделение твердого вещества» относится к одному или нескольким традиционным стадиям фильтрации, *например*, с помощью пластинчатого и рамного фильтра, флотационного отделения, отделения с использованием активированного угля, вакуумной фильтрации, фильтрации под давлением, гравитационной фильтрации, компрессионной фильтрации, магнитной фильтрации и/или другим методам разделения жидкости и твердого вещества, известным в данной области техники.

«Низкий уровень» означает различные значения по отношению к рассматриваемому материалу и будет пониматься как находящийся в указанных диапазонах в зависимости от упомянутого материала. Например, в некоторых вариантах осуществления «низкий уровень» по отношению к мышьяку (As) означает, что полученный продукт DCP содержит примерно 20 миллионных долей, примерно 10 или менее миллионных долей As. Кроме того, например, в некоторых вариантах осуществления «низкий уровень» по отношению к фторидам означает, что полученный продукт DCP содержит примерно 0,2%, примерно 0,1%, примерно 0,05%, примерно 0,01%, примерно 0,005%, примерно 0,001% или менее фторидов.

«USD» означает доллары США.

«Безводный» дикальцийфосфат (CaHPO_4) используется в настоящем документе для обозначения дикальцийфосфата, который по существу свободен от кристаллизационной воды, в отличие от гидратов, таких как дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Термин не подразумевает отсутствие свободной воды.

«Бк» или «Беккерель» - производная единица измерения радиоактивности в системе СИ. Один беккерель определяется как активность такого количества радиоактивного материала, при котором одно ядро распадается в секунду.

«°C» означает градусы Цельсия.

“миллионные доли” означают части на миллион.

«Остаточные» применительно к твердым частицам или воде, описываемым в настоящем документе, означает оставшиеся твердые частицы или воду после стадии, описываемой в настоящем документе, которые могут быть утилизированы как отходы или рециркулированы для дальнейшего использования.

«алкил» относится к прямому или разветвленному углеводородному цепочечному радикалу, состоящему исключительно из атомов углерода и водорода, который присоединен к остальной части молекулы одинарной связью, *например*, метил, этил, *n*-пропил, 1-метилэтил (*изо*-пропил), *n*-бутил, *n*-пентил, 1,1-диметилэтил (*t*-бутил), 3-метилгексил, 2-метилгексил и тому подобные.

Везде в этом документе количества, выраженные в миллионных долях, рассчитаны на основе веса. Количества, выраженные в виде соотношений, указываются в процентах по весу.

Соответственно, в некоторых вариантах осуществления предоставляется способ получения дикальцийфосфата (DCP), содержащий: (a) реакцию кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с водой и источником фосфата кальция для получения фосфорной кислоты, фторида кальция и диоксида кремния; (b) удаление остаточных твердых частиц; (c) проведение первой стадии осаждения, на которой полученная на стадии (a) фосфорная кислота реагирует с источником кальция и водой для удаления остаточного фторида; и (d) проведение второй стадии осаждения, на которой остаточная фосфорная кислота со стадии (c) реагирует с источником кальция и водой для выделения продукта DCP.

Для поддержания реакции на стадии (a) необходима минимальная температура, а также требуется дополнительный нагрев, поскольку реакция не обеспечивает достаточного количества тепла для поддержания себя и нагревания подаваемых ингредиентов. В некоторых вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно 70-100 °C. В некоторых вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно 70 °C, примерно 75 °C, примерно 80 °C, примерно 90 °C или примерно 100 °C. В конкретных вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно 70 °C. В конкретных вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно 75 °C. В конкретных вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно 80 °C. В конкретных вариантах осуществления на стадии (a) реакцию проводят при примерно

90 °С. В конкретных вариантах осуществления на стадии (а) реакцию проводят при примерно 100 °С. В некоторых вариантах осуществления используется дополнительный источник нагрева (*например*, для нагрева реакции на стадии (а) может быть использован сосуд с паровой рубашкой).

В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 20-60 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 20-40 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 20 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 25 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 30 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 35 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 40 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 50 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию поддерживают в течение примерно 60 минут.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию проводят примерно при 70-100°С и поддерживают примерно 20-60 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию проводят примерно при 70-100°С и поддерживают примерно 20-40 минут. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) реакцию проводят примерно при 70-100°С и поддерживают примерно 20-30 минут.

Ключевым преимуществом настоящего изобретения является использование источника слабой FSA на стадии (а). Одно преимущество заключается в том, что поскольку можно использовать слабый источник FSA, доступно больше вариантов получения FSA, необходимой для стадии (а) настоящего изобретения. Еще одним преимуществом использования слабой FSA является то, что этап отделения твердого вещества может быть выполнен проще. Следует отметить, что Erickson и др. не предполагали, что слабая FSA работает в этой реакции. Erickson использовал не менее 17% FSA, тогда как стадия (а) настоящего изобретения может быть выполнена с использованием более низких процентных значений FSA в качестве источника. Еще одним преимуществом использования слабого источника FSA является то, что удастся избежать значительных затрат (*например*, избежать затрат на оборудование за счет использования одноступенчатых скрубберов, вместо добавления дополнительных скрубберов). Еще одним преимуществом использования слабого источника FSA является простота отделения твердого вещества и простота улавливания P₂O₅.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) FSA является слабой FSA. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA составляет 3-15% или выше. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA составляет примерно 3-15%. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA составляет примерно 3%. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а)

концентрация FSA составляет примерно 5%. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA составляет примерно 10%. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) концентрация FSA составляет примерно 15%.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что соотношение кальция и фторида (Ca:F), применяемое на стадии (а), может быть изменено для повышения эффективности в зависимости от состава источника фосфата кальция с целью получения наибольшего количества продукта DCP на единицу F, а также существенной нейтрализации F в растворе. Чем выше соотношение Ca:F, тем менее эффективно используется источник фосфата кальция. Однако, если соотношение Ca:F слишком низкое, то в растворе остается больше не нейтрализованного F. Идеальное соотношение зависит от источника фосфата кальция, применяемого на стадии (а), в соответствии с диапазонами, указанными ниже. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно от 1,4:1 до примерно 1:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1,4:1, примерно 1,3:1, примерно 1,25:1, примерно 1,2:1 или примерно 1:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1,4:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1,3:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1,25:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1,2:1. В некоторых вариантах осуществления на стадии (а) соотношение Ca:F составляет примерно 1:1. Вышеуказанные соотношения указаны в единицах % по весу.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что оно позволяет получать смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4), по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4). По мере повышения температуры, при которой проводят осаждение на этапе (d), соотношение образующегося безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4) к дигидрату дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) также увеличивается. При определенных обстоятельствах получение по существу дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть полезным для биологической доступности у животных (см., например, Talking Feed Ingredients, Newsletter, Май 2006, стр. 4). При определенных обстоятельствах производство по существу безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4) может быть выгодным, поскольку полученный продукт будет иметь меньший вес и, следовательно, приведет к снижению расходов на транспортировку.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4). В других вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4). В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP

представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4) в соотношении примерно 90:10, примерно 80:20, примерно 70:30, примерно 60:40 или примерно 50:50. В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 90:10 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4). В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 80:20 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4). В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 80:20 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4). В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 60:40 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4). В определенных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 50:50 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

Преимуществом настоящего изобретения является то, что DCP может быть получен с низкими уровнями содержания примесей. Характеристики дикальцийфосфатов различаются в зависимости от происхождения сырья, используемого в производстве, и способов производства. Могут присутствовать потенциально вредные или токсичные примеси, которые являются невыгодными или недопустимыми в коммерчески жизнеспособном продукте DCP (см., например, Lima и др., *Poultry Science*, 1995, 74:1659-1670).

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет низкий уровень содержания тяжелого(ых) металла(ов). В некоторых вариантах осуществления примеси тяжелых металлов, если они присутствуют, выбирают из мышьяка (As), кадмия (Cd), ванадия (V), хрома (Cr), ртути (Hg) и свинца (Pb) или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно от 500 миллионных долей до примерно 5 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно от 200 миллионных долей до примерно 5 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 500 миллионных долей, примерно 400 миллионных долей, примерно 300 миллионных долей, примерно 250 миллионных долей, примерно 200 миллионных долей, примерно 150 миллионных долей, примерно 100 миллионных долей, примерно 50 миллионных долей, примерно 40 миллионных долей, примерно 30 миллионных долей, примерно 25 миллионных долей, примерно 20 миллионных долей, примерно 10 миллионных долей, примерно 5 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов). В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 500 или менее миллионных

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет низкий уровень содержания ртути (Hg). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно от 1 миллионной доли до примерно 0.1 или менее миллионных долей Hg. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 1 миллионную долю, примерно 0,5 миллионных долей, примерно 0,1 или менее миллионных долей Hg. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 1 или менее миллионных долей Hg. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0.5 или менее миллионных долей Hg. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0.1 или менее миллионных долей Hg.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет низкий уровень содержания свинца (Pb). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно от 30 миллионных долей до примерно 5 или менее миллионных долей Pb. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 30 миллионных долей, примерно 20 миллионных долей, примерно 10 миллионных долей, примерно 5 или менее миллионных долей Pb. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 30 или менее миллионных долей Pb. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 20 или менее миллионных долей Pb. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 10 или менее миллионных долей Pb. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 5 или менее миллионных долей Pb.

Получение фосфатной соли, пригодной для использования в составе или композиции, предназначенной для сельского хозяйства или пищевой промышленности, или адаптированной для использования при приготовлении состава или композиции, предназначенной для сельского хозяйства или пищевой промышленности, в которой по меньшей мере часть содержания радиоактивных элементов или металлических примесей, или тяжелых металлов, или переходных металлов снижена, известно в данной области (*см., например*, Takhim, US10464853). В данном случае использование слабой FSA по сравнению с соляной кислотой (HCl) или серной кислотой (H₂SO₄) вероятно имеет преимущества из-за меньшего количества растворяющихся в процессе радиоактивных элементов и, следовательно, меньшего загрязнения продукта. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет низкий уровень содержания радиоактивных элементов, включающих Po²¹⁰, Pb²¹⁰, U²³⁴, U²³⁵, U²³⁸, Ra²²⁶, Ra²²⁸, K⁴⁰, Th²²⁸, Th²³⁰, или Th²³², или их комбинацию.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет высокое соотношение фосфора к фториду (P:F). В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP имеет относительное содержание

стадии (d) продукт DCP содержит примерно 30% Ca. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 25% Ca. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 20% Ca.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 15-20% P. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 20% P. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 15% P.

Другим преимуществом настоящего изобретения является использование слабой FSA по сравнению с более сильными кислотами (*например*, HCl, H₂SO₄ и подобными), поскольку конкретные металлы, включая железо (Fe) и алюминий (Al), практически нерастворимы в слабом растворе FSA. Таким образом, содержится меньше примесей Fe и Al, которые требуют удаления путем осаждения, что приводит к получению продукта DCP более высокой чистоты. Для корма для животных желательно производить продукт DCP высокой чистоты с низким содержанием металлов, таких как примеси Fe и Al, а также примесей других металлов, которые, как известно, токсичны.

В продукте также может присутствовать оксид магния (MgO). В зависимости от конкретных требований к DCP коммерческого сорта присутствие MgO может быть допустимым. MgO может присутствовать в источнике фосфата кальция на стадии (a). Для достижения приемлемых уровней MgO в продукте DCP, полученном на стадии (d), необходимо учитывать выбор источника фосфата кальция.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит низкий уровень оксидов металла. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит от примерно 1,0% до примерно 0,02% или менее Fe₂O₃. В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 1,0%, примерно 0,5%, примерно 0,1%, примерно 0,02% или менее Fe₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 1,0% или менее Fe₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,5% или менее Fe₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,1% или менее Fe₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,02% или менее Fe₂O₃.

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит от примерно 1,0% до примерно 0,05% или менее Al₂O₃. В некоторых вариантах осуществления получаемый продукт DCP содержит примерно 1,0%, примерно 0,5%, примерно 0,1%, примерно 0,05% или менее Al₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 1,0% или менее Al₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,5% или менее Al₂O₃. В конкретных вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,1% или менее Al₂O₃. В конкретных вариантах

осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,05% или менее Al_2O_3 .

В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно от 1,0% до примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 и примерно от 1,0% до примерно 0,05% или менее Al_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 и примерно 0,05% или менее Al_2O_3 . Кроме того, также можно сочетать любые комбинации перечисленных выше процентных значений для каждого из Fe_2O_3 или Al_2O_3 .

В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (a) является концентрат фосфатной руды, необработанная руда или поток отходов с завода по обогащению фосфата. В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (a) является концентрат фосфатной руды. В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (a) является необработанная руда. В некоторых вариантах осуществления источником фосфата кальция на стадии (a) является поток отходов с завода по обогащению фосфата.

Преимуществом настоящего изобретения является возможность использования нескольких источников фосфата кальция, даже тех, которые обычно считаются отходами. Например, потоки отходов с заводов по обогащению фосфатов могут быть использованы в качестве источника фосфата кальция на стадии (a). Использование потоков отходов представляет экономическое преимущество, поскольку потоки отходов не имеют практически никакой экономической ценности, а их утилизация может даже повлечь за собой расходы. Таким образом, использование потоков отходов для производства продукта DCP с низким содержанием примесей может быть прибыльным. Кроме того, использование потоков отходов позволяет экономить фосфор, поскольку используется источник, который в противном случае был бы выброшен.

Более того, использование необработанной руды при производстве DCP исключает необходимость ее переработки на обогатительной фабрике, что снижает затраты и экономит фосфор, поскольку фосфор не теряется в потоках отходов, образующихся в процессе обогащения.

В некоторых вариантах осуществления источником кальция является оксид кальция, гидроксид кальция или карбонат кальция. В конкретных вариантах осуществления источником кальция является оксид кальция. В конкретных вариантах осуществления источником кальция является гидроксид кальция. В конкретных вариантах осуществления источником кальция является карбонат кальция.

В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (c) проводят при pH примерно 3-4 или pH примерно 3,2. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (c) проводят при pH примерно 3-4. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (c) проводят при pH примерно 3,2.

В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 4-7, pH примерно 5-5,5, pH примерно 5,5-7, pH примерно 6-7 или pH примерно 7.

В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 4-7. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 5-5,5. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 5,5-7. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 6-7. В конкретных вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 7.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что оно позволяет получать смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4), по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4). По мере повышения температуры, при которой проводят осаждение на этапе (d), соотношение образующегося безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4) к дигидрату дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) также увеличивается. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 25-100 °C, так что получается желаемый продукт DCP, дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4).

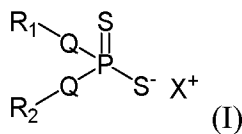
Температура на стадии (d), при которой проводят осаждение, также будет меняться в зависимости от концентрации фосфата в растворе, при этом требуемая температура уменьшается по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 25-100 °C, примерно 25-30 °C, примерно 30-40 °C, примерно 40-60 °C, примерно 50-60 °C, примерно 60-70 °C, примерно 70-80 °C, примерно 80-90 °C, примерно 90-100 °C, таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 25-100 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 60-100 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 25-30 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 30-40 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 40-50 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 50-60 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 60-70 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 70-80 °C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В

некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 80-90°C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. В некоторых вариантах осуществления осаждение на стадии (d) проводят при примерно 90-100°C таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе. Например, при 5% содержании P_2O_5 в жидкости на стадии (d) осаждение можно проводить при температуре около 25 °C (температура окружающей среды), однако продукт DCP будет по существу иметь форму дигидрата.

В некоторых вариантах осуществления способ содержит одну или несколько дополнительных стадий осаждения. В некоторых вариантах осуществления одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят между стадиями (c) и (d). В некоторых вариантах осуществления одна или несколько дополнительных стадий осаждения удаляют примеси тяжелых металлов. В некоторых вариантах осуществления примеси тяжелых металлов, если они присутствуют, выбирают из As, Cd, V, Cr, Hg и Pb или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят при значении pH, подходящем для удаления конкретных присутствующих видов тяжелых металлов, что может быть легко установлено специалистом в данной области техники. В конкретных вариантах осуществления Cd удаляют при pH примерно 4-4,5. В конкретных вариантах осуществления As удаляют при pH примерно 5,5-7.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно содержит присадку. Использование присадки может быть полезным для удаления конкретных присутствующих видов тяжелых металлов. Например, если источник концентрата фосфатной руды содержит большое количество кадмия (Cd) и/или мышьяка (As), то такая присадка, как дибутилдитиолфосфинат, применяемая на стадии осаждения, может способствовать удалению Cd и/или As, что приведет к получению продукта DCP с более высокой чистотой. Количество используемой присадки зависит от количества присутствующей примеси, что понятно для специалиста в данной области техники (см., например, Пример 1, Таблицу 1).

В некоторых вариантах осуществления присадка имеет следующую структуру формулы (I):



в которой Q представляет собой связь или O; R_1 и R_2 независимо представляют собой H, или линейный или разветвленный C_{1-4} алкил, где по меньшей мере один из R_1 и R_2 не является H; и X представляет собой H, щелочной металл или аммоний.

Если Q представляет собой связь, то присадкой является дитиофосфинат. Если Q представляет собой O, то присадкой является дитиофосфат. В некоторых вариантах осуществления R_1 и R_2 независимо представляют собой линейный C_{1-4} алкил, такой как метил, этил, n-пропил или n-бутил. В других вариантах осуществления R_1 и R_2 независимо

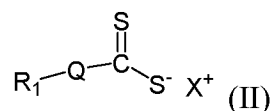
представляют собой разветвленный C_{1-4} алкил, такой как изопропил или изобутил. В некоторых вариантах осуществления R_1 представляет собой H, а R_2 представляет собой линейный C_{1-4} алкил, такой как метил, этил, n-пропил или n-бутил. В некоторых вариантах осуществления R_1 представляет собой H, а R_2 представляет собой разветвленный C_{1-4} алкил, такой как изопропил или изобутил.

В некоторых вариантах осуществления X представляет собой щелочной металл, такой как литий, натрий или калий. В других вариантах осуществления X представляет собой аммоний.

В некоторых вариантах осуществления R_1 и R_2 представляют собой изобутил, а X представляет собой аммоний, натрий или калий. Например, присадкой может быть диизобутилдитиофосфат аммония, диизобутилдитиофосфинат аммония, диизобутилдитиофосфат натрия, диизобутилдитиофосфинат натрия, диизобутилдитиофосфат калия или диизобутилдитиофосфинат калия. В других вариантах осуществления R_1 представляет собой H, а R_2 представляет собой изобутил. Например, присадкой может быть изобутилдитиофосфат аммония, изобутилдитиофосфинат аммония, изобутилдитиофосфат натрия, изобутилдитиофосфинат натрия, изобутилдитиофосфат калия или изобутилдитиофосфинат калия.

В дополнительных вариантах осуществления используемая присадка представляет собой дитиофосфинат или дитиофосфат ди-нижнего алкила аммония, такой как диизобутилдитиофосфинат аммония или диизобутилдитиофосфат аммония. Аммонийная соль дитиофосфината или дитиофосфата может оставаться в сухой твердой форме без давления паров или запаха и легко растворяться в воде. Напротив, натриевая соль дитиофосфината или дитиофосфата может образовывать водный раствор с высоким pH и сильным запахом и обычно продается в высоких концентрациях (*например*, 50%). В некоторых вариантах осуществления операторам заводов выгодно работать с солями аммония в твердой форме, а не в жидкой. Кроме того, натриевая соль дитиофосфината является относительно дорогим химикатом, ее стоимость примерно в четыре раза превышает стоимость аммонийной соли дитиофосфата.

В некоторых вариантах осуществления используемая присадка имеет следующую структуру формулы (II):



в которой Q представляет собой связь или O; R_1 представляет собой линейный или разветвленный C_{1-8} алкил; а X представляет собой H, щелочной металл или аммоний. В некоторых вариантах осуществления R_1 представляет собой C_{1-4} алкил.

Если Q представляет собой связь, то присадкой является дитиоат. Если Q представляет собой O, то присадкой является ксантогенат. В некоторых вариантах осуществления R_1 представляет собой линейный C_{1-4} алкил, такой как метил, этил, n-пропил или n-бутил. В некоторых вариантах осуществления R_1 представляет собой разветвленный

C₁₋₄ алкил, такой как изопропил или изобутил. В некоторых вариантах осуществления X представляет собой щелочной металл, такой как литий, натрий или калий. В других вариантах осуществления X представляет собой аммоний.

В некоторых вариантах осуществления Q представляет собой O, R₁ представляет собой изобутил, а X представляет собой калий или натрий. Например, присадкой может быть изобутилксантогенат калия или изобутилксантогенат натрия. В некоторых вариантах осуществления присадкой является изобутилксантогенат натрия. В некоторых вариантах осуществления Q представляет собой связь, R₁ представляет собой изопропил, а X представляет собой калий или натрий. Например, присадкой может быть 2-метилпропандитиоат натрия или 2-метилпропандитиоат калия.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно содержит присадку, выбираемую из дибутилдитиофосфината, дибутилдитиофосфата и бутилксантогената. В некоторых вариантах осуществления присадкой является дибутилдитиофосфат. В некоторых вариантах осуществления присадкой является дибутилдитиофосфинат. В некоторых вариантах осуществления присадкой является бутилксантогенат.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (a) перед стадией (c) проводят стадию отделения твердого вещества. В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) перед стадией (d) проводят стадию отделения твердого вещества. В некоторых вариантах осуществления на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию отделения твердого вещества. В конкретных вариантах осуществления стадия отделения твердых веществ может быть выполнена с помощью пластинчатого и рамного фильтра, флотационного разделения, разделения с использованием активированного угля, вакуумной фильтрации, фильтрации под давлением, гравитационной фильтрации, компрессионной фильтрации, магнитной фильтрации и/или других методов отделения жидкости и твердого вещества, известных в данной области техники.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (a) перед стадией (c) проводят стадию процеживания. В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) перед стадией (d) проводят стадию процеживания. В некоторых вариантах осуществления на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию процеживания.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (c) проводят стадию процеживания, в которой твердые вещества первой фракции рециркулируют на стадию (a). В некоторых вариантах осуществления на стадии (d) проводят стадию процеживания, в которой твердые вещества первой фракции рециркулируют на стадию (a). В некоторых вариантах осуществления если присутствует дополнительная стадия осаждения, проводят на стадию процеживания, в которой твердые вещества первой фракции рециркулируют на стадию (a).

В некоторых вариантах осуществления осадок, полученный на данной стадии, рециркулируют для использования на предыдущей стадии. В некоторых вариантах осуществления осадок, полученный на стадии (c), рециркулируют для использования на

другой стадии способа. В некоторых вариантах осуществления осадок, полученный на стадии (с), рециркулируют для использования на стадии (а). В некоторых вариантах осуществления если присутствует дополнительная стадия осаждения, то полученный осадок рециркулируют для использования на стадии (а).

В некоторых вариантах осуществления воду промывки фильтра, получаемую на данной стадии, рециркулируют для использования на предыдущей стадии. В некоторых вариантах осуществления воду промывки фильтра, получаемую на стадии (с), рециркулируют для использования на стадии (b). В некоторых вариантах осуществления если присутствует дополнительная стадия осаждения, то полученную воду промывки фильтра рециркулируют для использования на стадии (b). В некоторых вариантах осуществления воду промывки фильтра, полученную на стадии (d), рециркулируют для использования на стадии (b).

В некоторых вариантах осуществления предлагается способ получения соли фосфата кальция, содержащий: (а) вываривание первого источника фосфата кальция с использованием водного раствора кремнефтористоводородной кислоты (FSA) для образования отвара, состоящего из водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, и первой нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси; (b) отделение водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, от первой нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси; (с) проведение первой стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для осаждения избытка фторида в растворе; и (d) проведение второй стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для выделения продукта - соли фосфата кальция.

Варианты осуществления способа, описанного выше, могут иметь характеристики любого из предыдущих вариантов осуществления описанных выше, если применимо.

ПРИМЕРЫ

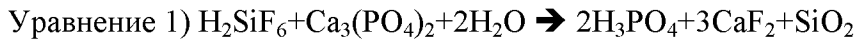
Для того, чтобы настоящее изобретение могло быть более полно понято, приводятся следующие примеры. Эти примеры приведены с целью иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения и не должны толковаться как ограничивающие объем изобретения каким-либо образом. Реагирующие вещества, используемые в приведенных ниже примерах, могут быть получены либо так, как описано в настоящем документе, либо, если это не описано в настоящем документе, сами по себе либо имеются в продаже, либо могут быть получены из имеющихся в продаже материалов способами, известными в данной области техники.

Пример 1

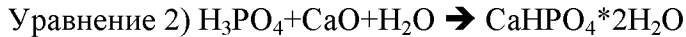
Получение дигидрата дикальцийфосфата из концентрата руды (центрифугирование)

Данное исследование демонстрирует, что фракционное осаждение может использоваться для производства высококачественного корма для животных, дигидрата дикальцийфосфата (DCP) из слабого отвара фосфорной кислоты, получаемого при реакции

кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с фосфоритной рудой с получением фосфорной кислоты средней концентрации и фторида кальция (см. Уравнение 1).



Стадия нейтрализации, на которой полученная фосфорная кислота нейтрализуется источником оксида кальция, указана в Уравнении 2.



Около 10 малых партий были подвергнуты реакции с использованием разбавленной FSA и концентрата руды («руда А»). Степени извлечения P_2O_5 для реакции FSA составили от 40% до 50%. Однако в результате реакций был получен высококачественный DCP по оценочной цене, соответствующей рыночной стоимости.

Руда А не была предпочтительным источником породы, поскольку концентрат содержал большое количество кадмия (Cd) и мышьяка (As). Для получения DCP высокого качества потребовалось фракционное осаждение с использованием присадки дибутилдитиолфосфината и осаждение в три стадии.

На первой стадии осаждения производилась нейтрализация CaO при pH около 3,2, в результате чего осаждался избыток фторида в слабом кислотном растворе. Для высококачественного корма для животных DCP обычно требуется соотношение P к F 100 к 1 или выше. Осадок, образовавшийся в результате первой стадии нейтрализации, был подвергнут рециркуляции в реакцию FSA и должен быть оценен или вычтен из стоимости концентрата руды на основе эквивалентного соотношения CaO к P_2O_5 . При использовании добавки в виде присадки в этой фазе осаждались Cd и As.

На второй стадии осаждения также происходила нейтрализация CaO, а полученный осадок представлял собой продукт DCP. Слабокислый раствор нейтрализовали до pH 4,5 или 7,0 в зависимости от количества мышьяка (As) в растворе после первой стадии нейтрализации. Мышьяк осаждался при нейтрализации CaO в диапазоне pH от 4,5 до 7,0. Осадок от третьей стадии нейтрализации, если (она) необходима, удалял остаточный P_2O_5 и As, этот осадок также был рециркулирован обратно в реакцию FSA. Оставшиеся после нейтрализации сточные воды можно переработать или сбросить в системы пресных грунтовых вод, поскольку уровни фторидов и фосфатов соответствуют их требованиям.

В ходе первых экспериментов реагировали партии руды весом 100 граммов, а отделение твердых веществ реакции проводилось с использованием небольшой центрифуги. Разделение занимало много времени, а твердые частицы повторно превращались в массу при помощи воды и центрифугировались. Уровень извлечения P_2O_5 был низким. Могут быть использованы альтернативные методы отделения твердых веществ, а концентраты руды с более низкими концентрациями кадмия и мышьяка могут оказаться выгодными для снижения или устранения необходимости в присадках.

В Таблицах 1 и 2 сравниваются общие реакции для Партии 8 и Партии 9 и демонстрируется разница между добавлением присадки и осаждением в две стадии, и осаждением в три стадии. Обратите внимание, что в результате осаждения в три стадии на второй стадии образовался DCP с высоким содержанием Cd. Без добавления присадки Cd

будет осаждаться в диапазоне рН от 4,0 до 4,5. Модифицированная технологическая схема представлена на Фигуре 1.

Таблица 1

Малая Партия #8 - Реакция FSA с DCP

Реакция FSA										
	%P ₂ O ₅	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO	%F	As-млн ⁻¹	Cd-млн ⁻¹	%CO ₂	Вес граммы
Руда	29,59	48,90	0,22	0,38	0,66	3,81	16	21	8,02	140,0
FSA-25%						19,7917				150,0
Вода										763,7
Слаб.Кисл.	3,61	0,69	0,0036	0,0028	0,0736	0,0328	2,7	2,1		519,2
Сух.Тв.В-во	15,33	45,44	0,21	0,54	0,41	22,60	8,3	13,4		115,2
Извлечение P ₂ O ₅ для реакции FSA = 45%										
Реакция DCP										
	%P ₂ O ₅	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO	%F	As-млн ⁻¹	Cd-млн ⁻¹	Р к F	Вес граммы
Слаб.Кисл.	3,61	0,69	0,0036	0,0028	0,0736	0,0328	2,7	2,1	48,0	510,97
СаО		100								17,54
Присадка										0,16
Промыв. H ₂ O										100
DCP-1	34,52	37,08	0,19	0,19	0,33	1,2100	9,2	21,4	12,5	6,01
DCP-2	38,79	32,72	0,0318	0,0499	0,42	0,1630	8,9	1,9	103,9	41,17
Сточн. H ₂ O	0,12	0,0124	0,0003	0,0014	0,0421	0,0016	1,3	0,004	32,7	572,45
Извлечение P ₂ O ₅ для реакции DCP = 87%										
Объединенное общее извлечение P ₂ O ₅ = 39%										

Таблица 2

Малая Партия #9 - Реакция FSA с DCP

Реакция FSA										
	%P ₂ O ₅	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO	%F	As-млн ¹	Cd-млн ¹	%CO ₂	Вес граммы
Руда	29,59	48,90	0,22	0,38	0,66	3,81	16	21	8,02	140,0
FSA-25%						19,7917				150,0
Вода										814,5
Слаб.Кисл.	3,21	0,64	0,0041	0,0031	0,0599	0,0132	2,6	1,8		536,1
Сух. Тв. В-во										124,86
Извлечение P ₂ O ₅ для реакции FSA = 42%										
Реакция DCP										
	%P ₂ O ₅	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO	%F	As-млн ¹	Cd-млн ¹	P к F	Вес граммы
Слаб.Кисл.	3,21	0,64	0,0041	0,0031	0,0599	0,0132	2,6	1,8	106,1	524,09
CaO		100								16,36
Присадка										0
Промыв. H ₂ O										100
DCP-1	26,74	40,03	0,42	0,19	0,26	0,712	11	13,5	16,3901	3,8
DCP-2	39	30,06	0,0173	0,0479	0,19	0,1550	6	21,1	109,8	38,65
DCP-3	15,64	50,22	0,0286	0,0735	4,21	0,2250	90,2	3,7	30,3	1,63
Сочн. H ₂ O	0,0826	0,0248		0,0013	0,0442	0,00118	1,6	0	30,5	555
Извлечение P ₂ O ₅ для реакции DCP = 90%										
Объединенное общее извлечение P ₂ O ₅ = 37%										

Общие экономические показатели для Партии 8 и Партии 9 сравниваются в Таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Экономические Показатели для Малой Партии #8

	Стоим. ед.	ср. вес.	на тонну	USD/т DCP	CaO/P ₂ O ₅
Руда	100	140	3,347	334,65	0,65
CaO	210	17,82	0,426	89,47	
Присадка	3500	0,16	0,004	13,60	
не соотв. спец.	154	6,11	0,146	22,46	1,07
DCP	400	41,83	1,000	400,00	
чист. USD				437,72	
чист. USD			с поправкой на не соотв. спец. DCP	415,26	

Таблица 4

Экономические Показатели для Малой Партии #9

	Стоим. ед.	ср. вес.	на тонну	USD/т DCP	CaO/P ₂ O ₅
Руда	100	140	3,541	354,12	1,65
CaO	210	16,73	0,423	88,89	
Присадка	3500	0,00	0,000	0,00	
не соотв. спец.	90	5,55	0,140	12,61	1,84
DCP	400	39,53	1,000	400,00	
чист. USD				443,01	
чист. USD	с поправкой на не соотв. спец. DCP			430,40	

Пример 2

Дигидрат дикальцийфосфата из концентрата руды (отделение фильтрацией под давлением)

Были проведены дополнительные исследования для совершенствования метода фракционного осаждения. Испытания включали несколько реакционных партий с рециркуляцией твердых веществ и жидкостей, а также методы фильтрации под давлением и декантации для отделения твердых веществ. Концентрат руды («Руда В»), используемый для экспериментов, не требовал нейтрализации в три стадии, поскольку руда В содержала более низкие уровни кадмия и мышьяка. В результате первой серии испытаний нескольких партий был получен дигидрат дикальцийфосфата (DCP), как показано в Уравнении 2 выше (см. Пример 1).

Первая серия реакций FSA была сформулирована с 250 граммами руды В, содержащей 31,39% P₂O₅, 49,27% CaO и 3,9% F. Добавление 25% FSA в размере 335 граммов было определено из соотношения Ca/F 1,2 и позднее было уменьшено примерно до 290 граммов для корректировки рециркуляции материала. Хотя реакции были сформулированы с использованием сухой руды и 25% FSA, в реакционную смесь было добавлено дополнительное количество воды для имитации растворов 70% пульпы твердой руды и 5% FSA. Жидкие части смесей нагревали до 80°C, и после достижения этой температуры добавляли сухую руду порциями, чтобы свести к минимуму пенообразование. После завершения добавления руды смеси оставляли реагировать в течение 30 минут при температуре 80 °C.

Реакционные пульпы фильтровали методом фильтрации под давлением и промывали 500 граммами рециркулированной воды из второй стадии осаждения. После взятия проб фильтрат и извлекаемую воду промывки подвергали обработке на первой стадии нейтрализации. Из реакционных пульп было получено около 200 граммов твердых отходов (в сухом виде) с содержанием влаги около 30%.

На первой стадии осаждения, нейтрализации CaO до pH примерно 3,2, осаждался

избыточный фторид в слабосилом растворе. Твердые частицы отделяли декантацией и после отбора проб подвергали рециркуляции в виде пульпы в реактор с FSA.

На второй стадии осаждения, нейтрализации CaO до pH примерно 7,0, осаждался продукт DCP. Часть (500 граммов) остаточной сточной воды после нейтрализации использовали в качестве воды промывки твердых веществ реакции FSA. Количество извлекаемой остаточной воды промывки изменялось, но в среднем составляло около 1000 граммов. Избыток образующейся воды можно перерабатывать на предприятии по производству фосфорной кислоты или сбрасывать в системы пресных грунтовых вод, поскольку уровни фторида и фосфата соответствуют их требованиям.

В целом, семь партий израсходовали 1750 граммов руды и произвели 726 граммов готового DCP по оценочной стоимости около 290 долларов США за тонну DCP. На тонну произведенного DCP было нейтрализовано 0,73 тонны 100% FSA (см. Таблицу 5). Средний показатель извлечения P_2O_5 составил 61%.

Таблица 5

Стоимость Дигидрата DCP			
	стоим. ед. USD/т	количество	Итого
Руда	100	1750	175000,00
CaO	210	286,5	60165,00
не соотв. спец.	151,92	164,8	-25036,42
DCP - стоим.	289,43	726	210128,58

Пример 3

Ангидрид дикальцийфосфата из концентрата руды (отделение фильтрацией под давлением)

Дальнейшие исследования были проведены после того, как попытка получения безводного DCP из дигидратной формы путем сушки в печи не удалась. Температура для второй стадии осаждения была повышена до 70°C для получения ангидрида во время нейтрализации, а размеры партий были увеличены.

В целом, семь дополнительных партий израсходовали 3925 граммов концентрата руды («Руда В»), 1051 грамм CaO и произвели 1595 граммов ангидрида DCP при средней стоимости 365 долларов США за тонну. Реакционные партии FSA были составлены с учетом соотношения Ca к F 1,25. В общей сложности на тонну произведенного DCP было нейтрализовано 0,79 тонны FSA (на основе 100%), а общее извлечение P_2O_5 составило в среднем 56%. Модифицированная технологическая схема представлена на Фигуре 2.

Продукт DCP имел соотношение P:F 248:1, однако конечный продукт мог не соответствовать спецификациям для некоторых коммерческих сортов DCP. Дальнейший анализ отдельных партий показал, что во всех из них было избыточное содержание CaO и низкое содержание ангидрида. Фактически в нескольких партиях вместо ангидрида

содержалась свободная вода. Подробная информация приведена в Таблице 6. Однако указанные ниже значения могут быть приемлемыми для определенных коммерческих сортов DCP.

Таблица 6

DCP-ангидрид	%P	%Ca	P к F	Ca(HPO ₄)*2H ₂ O	Ca(HPO ₄)	CaO	%H ₂ O
Составн. из 20-26	16,87%	27,74%	248	84,2%	7,5%	8,4%	
Партия #20	17,96%	29,75%	265	57,3%	33,5%	9,2%	
Партия #21	18,14%	28,66%	265	62,4%	30,2%	7,4%	
Партия #22	16,36%	30,34%	260	73,1%	14,0%	12,9%	
Партия #23	15,29%	28,89%	218	84,8%	0,0%	12,8%	2,3%
Партия #24	15,85%	26,59%	226	87,9%	0,0%	8,6%	3,5%
Партия #25	15,06%	21,64%	188	83,6%	0,0%	3,1%	13,4%
Партия #26	17,44%	29,33%	291	66,6%	23,9%	9,6%	
Коммерч. сорт	19,00%	28,00%	>100	46,7%	46,5%	4,9%	2,0%

Пример 4

Безводный Дикальцийфосфат из Необработанной Руды

В целях снижения себестоимости конечной продукции в качестве исходного сырья использовалась необработанная руда, а не концентрат руды. Необработанная руда является сырьем для обогатительной фабрики рудника и доступна по более низкой цене (25 долл. США/тонна), чем концентрат продукта рудника (100 долл. США/тонна).

Две партии были переработаны без рециркуляции, и хотя средние показатели извлечения P₂O₅ были низкими и составляли около 35%, себестоимость продукта DCP была намного ниже и составляла около 215 долл. США за тонну, как указано в Таблице 7. Обе партии были перенасыщены CaO и содержали свободную воду вместо ангидрида. Содержание примесей в конечном продукте показано в Таблице 8. Хотя концентрации As и Cd можно снизить, как было показано ранее, высокое содержание MgO может быть приемлемым только для определенных видов применения. Однако указанные ниже значения могут быть приемлемыми для определенных коммерческих сортов DCP.

Таблица 7 - Затраты на DCP из Необработанной Руды

	ед.	USD/т		USD
Руда	500	25		12500
СаО	57,62	210		12100,2
Рециркул.	16,75	83,66	по 100/т	-1401,26
	Са/P₂O₅	1.877	за 1,57	
Продукт	107,44	215,92		23198,94

Таблица 8 - Анализ DCP из Необработанной Руды

Проба	%P ₂ O ₅	%СаО	%F	Р к F	As-млн ⁻¹	Cd-млн ⁻¹	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO
Подав. Руда	22,40	42,51	2,74	8	6,9	20,6	0,32	0,70	2,93
	%P	%Са	%F	Р к F	As-млн ⁻¹	Cd-млн ⁻¹	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MgO
Партия 1	15,80	26,23	0,06	251	33,9	34,9	0,0084	0,0362	3,88
Партия 2	15,45	27,78	0,10	155	29,8	45,2	0,0183	0,0529	3,50

Различные варианты осуществления, описанные выше, могут быть скомбинированы для получения дополнительных вариантов осуществления. Все патенты США, публикации заявок на патенты США, заявки на патенты США, иностранные патенты, заявки на иностранные патенты и непатентные публикации, упомянутые в настоящем описании и/или перечисленные в листе данных заявки, включены в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме. При необходимости аспекты вариантов осуществления могут быть изменены для использования концепций различных патентов, заявок и публикаций с целью предоставления дополнительных вариантов осуществления.

Заявка U.S. 17/670,364, поданная 11 февраля 2022 г., включена в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме.

Эти и другие изменения могут быть внесены в варианты осуществления с учетом приведенного выше подробного описания. В целом, в нижеследующей формуле изобретения используемые термины не следует толковать как ограничивающие формулу изобретения конкретными вариантами осуществления, раскрытыми в описании и формуле изобретения, а следует толковать как включающие все возможные варианты осуществления вместе с полным объемом эквивалентов, на которые такие пункты формулы изобретения имеют право. Соответственно, формула изобретения не ограничивается данным раскрытием информации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для получения дикальцийфосфата (DCP), содержащий:
 - (a) реакцию кремнефтористоводородной кислоты (FSA) с водой и источником фосфата кальция с образованием фосфорной кислоты, фторида кальция и диоксида кремния;
 - (b) удаление остаточных твердых частиц;
 - (c) выполнение первой стадии осаждения, на которой фосфорная кислота, образованная на стадии (a), реагирует с источником кальция и водой для удаления остаточного фторида; и
 - (d) выполнение второй стадии осаждения, на которой остаточная фосфорная кислота со стадии (c) реагирует с источником кальция и водой для выделения продукта DCP.
2. Способ по пункту 1, в котором на стадии (a) реакцию проводят при температуре примерно 70-100 °C.
3. Способ по пункту 1 или 2, в котором на стадии (a) реакцию поддерживают в течение примерно 20-60 минут.
4. Способ по любому из пунктов с 1 по 3, в котором на стадии (a) концентрация FSA составляет примерно 3-15%.
5. Способ по любому из пунктов с 1 по 4, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет от примерно 1,4:1 до примерно 1:1.
6. Способ по пункту 5, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет примерно 1,4:1.
7. Способ по пункту 5, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет примерно 1,3:1.
8. Способ по пункту 5, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет примерно 1,25:1.
9. Способ по пункту 5, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет примерно 1,2:1.
10. Способ по пункту 5, в котором соотношение Ca:F на стадии (a) составляет примерно 1:1.
11. Способ по любому из пунктов с 1 по 10, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой по существу дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
12. Способ по любому из пунктов с 1 по 10, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой по существу безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4).
13. Способ по любому из пунктов с 1 по 10, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой смесь дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводного дикальцийфосфата (CaHPO_4).
14. Способ по пункту 13, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 90:10 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

15. Способ по пункту 13, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 80:20 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

16. Способ по пункту 13, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 70:30 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

17. Способ по пункту 13, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 60:40 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

18. Способ по пункту 13, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP представляет собой дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении примерно 50:50 к безводному дикальцийфосфату (CaHPO_4).

19. Способ по любому из пунктов с 1 по 18, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 200 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

20. Способ по любому из пунктов с 1 по 19, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 150 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

21. Способ по любому из пунктов с 1 по 20, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 100 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

22. Способ по любому из пунктов с 1 по 21, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 50 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

23. Способ по любому из пунктов с 1 по 22, в котором на получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 40 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

24. Способ по любому из пунктов с 1 по 23, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 30 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

25. Способ по любому из пунктов с 1 по 24, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 25 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

26. Способ по любому из пунктов с 1 по 25, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 20 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

27. Способ по любому из пунктов с 1 по 26, в котором получаемый на стадии (d) продукт DCP содержит примерно 10 или менее миллионных долей тяжелого(ых) металла(ов).

28. Способ по любому из пунктов с 1 по 26, в котором получаемый на стадии (d)

продукт ДСР содержит от примерно 20 до примерно 5 миллионных долей или менее As.

29. Способ по любому из пунктов с 1 по 26, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 20 миллионных долей или менее As.

30. Способ по любому из пунктов с 1 по 28, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 10 миллионных долей или менее As.

31. Способ по любому из пунктов с 1 по 26 или с 28 по 29, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит от примерно 50 миллионных долей до примерно 5 миллионных долей или менее Cd.

32. Способ по любому из пунктов с 1 по 26 или с 28 по 29, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 20 миллионных долей или менее Cd.

33. Способ по любому из пунктов с 1 по 27 или с 28 по 29, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 10 миллионных долей или менее Cd.

34. Способ по любому из пунктов с 1 по 33, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет низкий уровень содержания радиоактивных элементов, включающих Po^{210} , Pb^{210} , U^{234} , U^{235} , U^{238} , Ra^{226} , Ra^{228} , K^{40} , Th^{228} , Th^{230} или Th^{232} , или их комбинацию.

35. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание P:F от примерно 100:1 до примерно 300:1.

36. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание P:F примерно 100:1.

37. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание P:F примерно 200:1.

38. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание P:F примерно 250:1.

39. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание P:F примерно 300:1.

40. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит от примерно 0,2% до примерно 0,001% или менее фторидов.

41. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 0,2% или менее фторидов.

42. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 0,1% или менее фторидов.

43. Способ по любому из пунктов с 1 по 34, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 0,05% или менее фторидов.

44. Способ по любому из пунктов с 1 по 34 или с 41 по 43, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание Ca:P от примерно 1,5:1 до примерно 1:1.

45. Способ по любому из пунктов с 1 по 34 или с 41 по 43, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР имеет относительное содержание Ca:P примерно 1,5:1.

46. Способ по любому из пунктов с 1 по 43, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 20-30% Ca.

47. Способ по любому из пунктов с 1 по 43, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 15-20% P.
48. Способ по любому из пунктов с 1 по 47, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит от примерно 1,0% до примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 .
49. Способ по любому из пунктов с 1 по 47, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 0,02% или менее Fe_2O_3 .
50. Способ по любому из пунктов с 1 по 49, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит от примерно 1,0% до примерно 0,05% или менее Al_2O_3 .
51. Способ по любому из пунктов с 1 по 49, в котором получаемый на стадии (d) продукт ДСР содержит примерно 0,05% или менее Al_2O_3 .
52. Способ по любому из пунктов с 1 по 51, в котором источником фосфата кальция на стадии (a) является концентрат фосфатной руды.
53. Способ по любому из пунктов с 1 по 51, в котором источником фосфата кальция на стадии (a) является необработанная руда.
54. Способ по любому из пунктов с 1 по 51, в котором источником фосфата кальция на стадии (a) является поток отходов с завода по обогащению фосфата.
55. Способ по любому из пунктов с 1 по 54, в котором источником кальция является оксид кальция, гидроксид кальция или карбонат кальция.
56. Способ по пункту 55, в котором источником кальция является оксид кальция.
57. Способ по пункту 55, в котором источником кальция является гидроксид кальция.
58. Способ по пункту 55, в котором источником кальция является карбонат кальция.
59. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (c) проводят при pH примерно 3-4 или pH примерно 3,2.
60. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (c) проводят при pH примерно 3-4.
61. Способ по любому из пунктов с 1 по 60, в котором на стадии (c) выделение осадка проводят при pH примерно 3,2.
62. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 4-7, pH примерно 5-5,5, pH примерно 5,5-7, pH примерно 6-7 или pH примерно 7.
63. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 4-7.
64. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 5-5,5.
65. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 5,5-7.
66. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d) проводят при pH примерно 6-7.
67. Способ по любому из пунктов с 1 по 58, в котором осаждение на стадии (d)

проводят при рН примерно 7.

68. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 25-100 °С, так что получается желаемый продукт DCP, дигидрат дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или безводный дикальцийфосфат (CaHPO_4).

69. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 25-100 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

70. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 60-100 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

71. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 25-30 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

72. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 30-40 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

73. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 40-50 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

74. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 50-60 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

75. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 60-70 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

76. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 70-80 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

77. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 80-90 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

78. Способ по любому из пунктов с 1 по 67, в котором осаждение на стадии (d) проводят при температуре примерно 90-100 °С таким образом, чтобы температура снижалась по мере увеличения концентрации фосфата в растворе.

79. Способ по любому из пунктов с 1 по 78, содержащий одну или несколько дополнительных стадий осаждения.

80. Способ по пункту 79, в котором одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят между стадиями (c) и (d).

81. Способ по пункту 79 или 80, в котором одна или несколько дополнительных стадий осаждения удаляют примеси тяжелых металлов.

82. Способ по любому из пунктов с 1 по 27, с 35 по 81, в котором примеси тяжелых металлов, если они присутствуют, выбирают из As, Cd, V, Cr, Hg и Pb или их комбинации.

83. Способ по любому из пунктов с 79 по 82, в котором одну или несколько дополнительных стадий осаждения проводят при рН, подходящем для удаления конкретных видов присутствующих тяжелых металлов.

84. Способ по пункту 83, в котором Cd удаляют при рН примерно 4-4,5.

85. Способ по пункту 83, в котором As удаляют при рН примерно 5,5-7.

86. Способ по любому из пунктов с 1 по 85, дополнительно содержащий присадку.

87. Способ по пункту 86, в котором присадкой является дибутилдитиофосфинат.

88. Способ по пункту 86, в котором присадкой является дибутилдитиофосфат.

89. Способ по пункту 86, в котором присадкой является бутилксантогенат.

90. Способ по любому из пунктов с 1 по 89, в котором на стадии (а) перед стадией (с) проводят стадию отделения твердого вещества.

91. Способ по любому из пунктов с 1 по 89, в котором на стадии (с) перед стадией (d) проводят стадию отделения твердого вещества.

92. Способ по любому из пунктов с 79 по 91, в котором на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию отделения твердого вещества.

93. Способ по любому из пунктов с 1 по 92, в котором на стадии (с) перед стадией (d) проводят стадию процеживания.

94. Способ по любому из пунктов с 79 по 93, в котором на дополнительной стадии осаждения, если она присутствует, проводят стадию процеживания.

95. Способ по любому из пунктов с 1 по 94, в котором осадок, полученный на стадии (с), повторно используют на стадии (а).

96. Способ получения соли фосфата кальция, содержащий:

(а) вываривание первого источника фосфата кальция с использованием водного раствора кремнефтористоводородной кислоты (FSA) для образования отвара, состоящего из водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, и первой нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси;

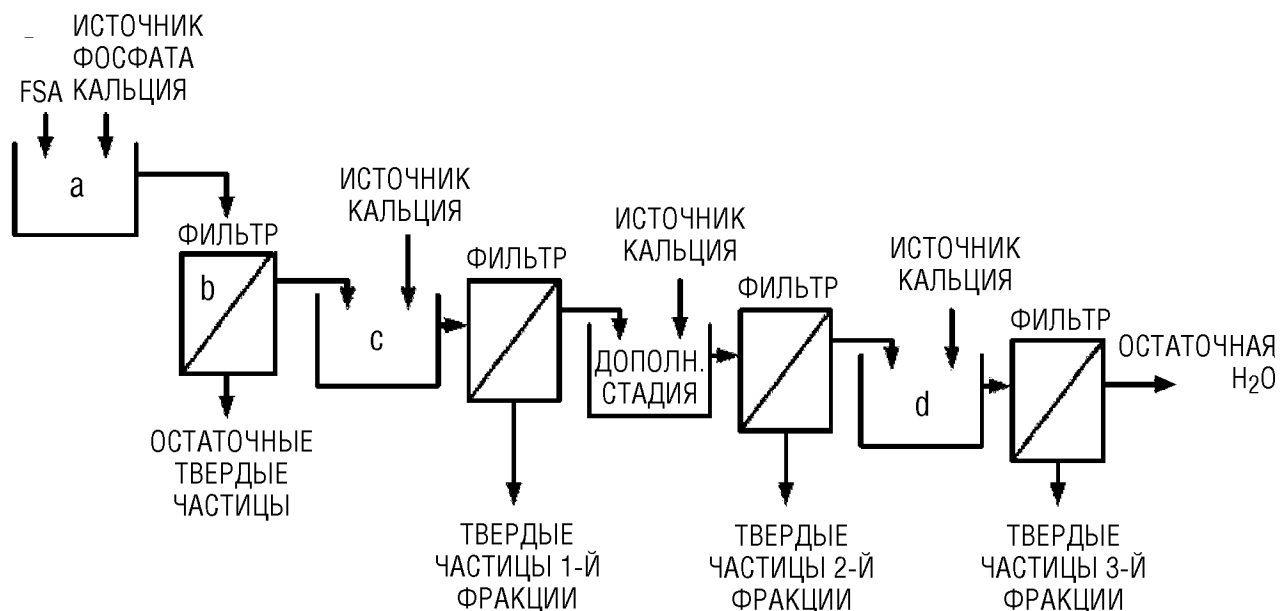
(b) отделение водной фазы, содержащей фосфатные ионы в растворе, от первой нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси;

(с) проведение первой стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для осаждения избытка фторида в растворе; и

(d) проведение второй стадии осаждения, на которой упомянутая водная фаза, содержащая фосфатные ионы в растворе, нейтрализуется источником кальция при рН, достаточном для выделения продукта - соли фосфата кальция.

По доверенности

ФИГ.1



ФИГ.2

