



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **121785** (13) **C2**
(51) МПК
C01B 25/231 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: a 2018 03900	(72) Винахідник(и): Ху Чжаопін (CN), Яо Хуалун (CN), Чень Хункунь (CN), Пан Шихуа (CN), Лю Юнсю (CN), Лі Ченчжи (CN)
(22) Дата подання заявки: 26.08.2016	(73) Власник(и): КІНДЖЕНТА НОРСТЕРРА КЕМІКАЛ КО., ЛТД., Industrial Park, Weng' an County QianNan Buyi and Miao Autonomous Prefecture Guizhou 550400, China (CN)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 27.07.2020	(74) Представник: Кузьменко Сергій Юрійович, реєстр. №283
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 201510595122.4	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: CN 102126737 A, 20.07.2011 CN 102303852 A, 04.01.2012 CN 103086335 A, 08.05.2013 CN 104355560 A, 18.02.2015
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 18.09.2015	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: CN	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.06.2018, Бюл.№ 12	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.07.2020, Бюл.№ 14	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/CN2016/096923, 26.08.2016	

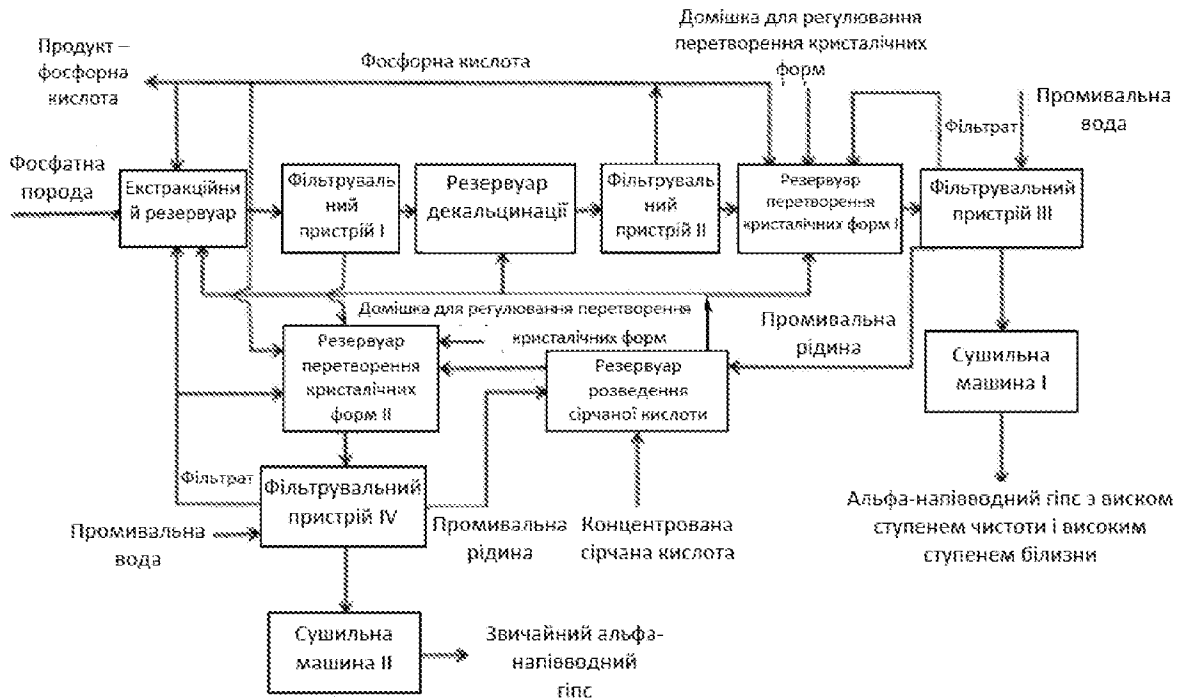
(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З ОДЕРЖАННЯМ ЯК ПОБІЧНОГО ПРОДУКТУ АЛЬФА-НАПІВВОДНОГО ГІПСУ І АЛЬФА-НАПІВВОДНОГО ГІПСУ З ВИСОКИМ СТУПЕНЕМ ЧИСТОТИ І ВИСОКИМ СТУПЕНЕМ БІЛИЗНИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одночасного одержання альфа-напівводного гіпсу I і альфа-напівводного гіпсу II. Заявлено спосіб, який включає: додавання фосфорної кислоти і порошку фосфатної породи в екстракційний резервуар, здійснення в ньому реакції екстракції, додавання сірчаної кислоти для продовження реакції так, щоб 30-50 % іонів кальцію утворили двоводний гіпс, при цьому частину двоводного гіпсу подають у резервуар перетворення кристалічних форм, вводять домішку для регулювання перетворення кристалічних форм, умови реакції перетворення кристалічних форм регулюють так, щоб одержати 30 -50 % звичайного альфа-напівводного гіпсу, тоді як інші 50-70 % іонів кальцію присутні в розчині фосфорної кислоти у формі первинного кислого фосфату кальцію, суміш розділяють і подають екстрактний розчин фосфорної кислоти в резервуар декальцинації, додають розчин сірчаної кислоти, розведений промивальним розчином, після чого спочатку здійснюють декальцинацію, потім регулюють умови перетворення кристалічних форм і проводять у твердій фазі реакцію перетворення кристалічних форм із одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни. Спосіб дозволяє не тільки зменшити вміст фосфору в побічному продукті - альфа-напівводному гіпсі, але і здійснити промислове виробництво фосфорної кислоти і побічних продуктів - альфа-

UA 121785 C2

напівводного гіпсу I і альфа-напівводного гіпсу II, причому чистота і білизна у альфа-напівводного гіпсу II вище, ніж у альфа-напівводного гіпсу I.



ЗІГ. 1

[0001] Дана заявка запитує пріоритет Заявки на патент Китаю № 201510595122.4, поданої 18 вересня 2015 р. і під заголовком "METHOD FOR PRODUCING WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID AND BY-PRODUCING ALPHA-HEMIHYDRATE GYPSUM AND HIGH-PURITY AND HIGH-WHITENESS ALPHA-HEMIHYDRATE GYPSUM", що у всій повноті включається в даний документ шляхом посилання.

Галузь техніки

[0002] Даний винахід належить до способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти, зокрема, до способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одержання, у той же час, альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни як побічних продуктів.

Рівень техніки

[0003] Відповідно до звичайного способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти, здійснюють реакцію сірчаної кислоти з фосфатною породою з утворенням фосфорної кислоти і фосфогіпсу. Вміст фосфору в побічному продукті - фосфогіпсі - звичайно становить більше 1,0 %. Використання фосфогіпсу з вмістом фосфору більше 0,5 % як хімічної сировини або будівельного матеріалу звичайно обмежений. На багатьох підприємствах фосфогіпс накопичується у вигляді величезних відвалів, які стають небезпечними для населення. Фосфогіпс уже став технічною проблемою і фактором, що обмежує стійкий розвиток хімічної промисловості фосфору.

[0004] У даний час проводиться багато досліджень, спрямованих на вдосконалення технологічного процесу і оптимізацію побічних продуктів, таких як фосфогіпс, звичайного мокрого способу виробництва фосфорної кислоти, включаючи наступні патенти.

[0005] У патенті Китаю CN103626143A (Заявка № 201310620402.7) описаний спосіб виробництва білого гіпсу, побічного продукту виробництва екстракційної фосфорної кислоти. По-перше, проводять реакцію порошкоподібної фосфатної породи (суспензії) з фосфорною кислотою з вмістом пентоксиду фосфору від 16 до 32 % ваг. протягом від 15 хв до 60 хв при перемішуванні і температурі в діапазоні від 45 до 70 °C з одержанням змішаної пульпи, що містить тверді домішки. Змішану пульпу піддають безперервному або періодичному осадженню протягом від 1,0 до 3,5 г, розшаровуванню і розділенню з одержанням густої суспензії, що містить змішаний розчин фосфорної кислоти і фосфату кальцію, а також тверді домішки. При перемішуванні до змішаного розчину фосфорної кислоти і фосфату кальцію додають сірчану кислоту (від 40 до 98 % ваг.) і проводять реакцію протягом від 10 хв до 40 хв. Одержану суміш осаджують, розшаровують і розділяють на фосфорну кислоту і білий гіпс. Цим способом фосфорну кислоту і білий гіпс одержують без утворення фосфогіпсу, виключаючи забруднення повітря, ґрунту і ґрунтових вод відвалами фосфогіпсу. Крім того, побічний продукт - двоводний білий гіпс - характеризується високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни. Однак, відповідно до цього способу також утворюються нерозчинні в кислоті залишки, що створюють додаткові труднощі. Крім того, двоводний білий гіпс необхідно піддавати обробці, спрямованій на дегідратацію або кристалічну модифікацію, щоб одержати продукти - бета-гіпс або альфа-гіпс - з високою додатковою вартістю.

[0006] У патенті Китаю CN102001636A (Заявка № 201010291898.4) описаний спосіб виробництва фосфорної кислоти із широким діапазоном концентрації і чистого гіпсу мокрим способом з фосфатної породи низької або середньої якості. Цей спосіб - новий, напівдвоводний спосіб виробництва екстракційної фосфорної кислоти, побічним продуктом якого є високоякісний будівельний напівводний гіпс або функціональний двоводний гіпс, що дозволяє повністю використати фосфатну породу низької або середньої якості. Однак, відповідно до цього способу також утворюються тверді залишки і двоводний гіпс у тій же кількості, що і чистий гіпс, якому важко знайти застосування.

[0007] У патенті Китаю CN1421385 (Заявка № 02128116.5) описаний напівводний-двоводний спосіб виробництва фосфорної кислоти. Відповідно до цього способу, контролюють коефіцієнт осадження кальцію в реакційному резервуарі і додають сірчану кислоту на двох стадіях. Одну частину сірчаної кислоти додають у резервуар змішування з кислотою, перемішують із розведеною фосфорною кислотою, після чого подають у другий реакційний резервуар; іншу частину сірчаної кислоти додають у резервуар розведеної фосфорної кислоти, концентрацію сульфат-іонів у розведеній фосфорній кислоті підтримують у діапазоні від 8 % до 10 % SO_4^{2-} . Спочатку одержують альфа-напівводний гіпс, який потім перетворюють у двоводний гіпс. Побічним продуктом цього способу також є двоводний гіпс, який важко використати безпосередньо.

[0008] У патенті Китаю CN103086335A (Заявка № 201310044529) описаний двоводний-напівводний спосіб виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одночасного виробництва

побічного продукту - альфа-напівводного гіпсу. Параметри двоводного способу наступні: температура в реакційному резервуарі від 70 °С до 80 °С, тривалість від 1,5 г до 3 г, концентрація вільних сульфат-іонів від 1 % до 2 %, концентрація ω (P_2O_5) в екстракційній фосфорній кислоті від 35 % до 39 %. Параметри напівводного способу наступні: температура в реакційному резервуарі від 86 °С до 94 °С, тривалість від 1 г до 2 г, концентрація вільних сульфат-іонів від 6 % до 8 %, концентрація ω (P_2O_5) в екстракційній фосфорній кислоті, виготовленій напівводним способом, становить від 10 % до 15 %, ця кислота виробляється додатково до одержуваної двоводним способом. Побічний продукт, напівводний фосфогіпс, містить від 5 % до 7 % кристалічної води, при цьому, масовий процентний вміст P_2O_5 становить менше 0,4 %, його кристалічною формою є альфа-напівводний фосфогіпс. Відповідно до цього способу, умова перетворення двоводної-напівводної кристалічних форм жорстко не регулюють і не використовують домішку, що впливає на перетворення кристалічних форм, для регулювання аспектного відношення альфа-напівводного гіпсу. Хоча вдається одержати продукт - альфа-напівводний гіпс, міцність альфа-напівводного гіпсу низька, тому можливості використання продукту обмежені. Крім цього, вміст фосфору в продукті усе ще відносно великий.

[0009] Порошкоподібний напівводний гіпс ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) є одним з видів мінерального в'язкого матеріалу. Залежно від вмісту домішок, кольору і зовнішнього вигляду, звичайний альфа-напівводний гіпс, здебільшого, використовують для виробництва нових будівельних матеріалів, таких як цементні флокулятори і т.п. Деякі гіпсові продукти, такі як волокнисті гіпсові панелі, гіпсокартон, гіпсові стельові панелі, гіпсові блоки, рельєфи, облицювання, герметик, широко використовувалися при реконструкції і у художній оформленні, повинні вироблятися з високоякісного альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни. Отже, у даній галузі промисловості настійно необхідний спосіб, що дозволяє у великому промисловому масштабі одержувати не тільки звичайний альфа-напівводний гіпс, але і високоякісний альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни.

[0010] У результаті пошуку не виявлено патентів та інших документів, у яких би пропонувався спосіб великомасштабного промислового виробництва екстракційної фосфорної кислоти і, у той же час, різних видів високоякісного гіпсу.

Суть винаходу

[0011] Для рішення наявної у відомому рівні техніки проблеми, що полягає у високому вмісті фосфору у фосфогіпсі - побічному продукті виробництва екстракційної фосфорної кислоти, що веде до низької споживчої вартості фосфогіпсу, і проблеми, що полягає у тому, що жоден спосіб відомого рівня техніки не дозволяє одночасно виробляти різні типи гіпсу, заявленим винаходом забезпечується спосіб одержання побічних продуктів виробництва екстракційної фосфорної кислоти: звичайного альфа-напівводного гіпсу, альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, бета-напівводного гіпсу і двоводного гіпсу. Даний винахід дозволяє не тільки зменшити вміст фосфору в побічних продуктах, таких як альфа-напівводний гіпс і інші типи гіпсу, до менше 0,1 %, але і реалізувати промислове великомасштабне виробництво екстракційної фосфорної кислоти і побічних продуктів: звичайного альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, що відповідають різним потребам промисловості і ринку.

[0012] Цим винаходом забезпечуються наступні технічні рішення.

[0013] Спосіб виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одержання, у той же час, альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни як побічних продуктів, що включає наступні стадії, на яких:

[0014] (1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; тверду і рідку фази екстрактної суспензії розділяють із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В; при цьому, кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 10 % до 50 % іонів кальцію перетворюються в двоводний гіпс, а інші 50 % - 90 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію;

[0015] (2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D;

[0016] (3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, одержану на стадії (2), частину фільтрату D, одержаного на стадії S2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції

розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, а також фільтрату F;

5 [0017] (4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, одержаного на стадії S2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу і фільтрату J.

[0018] Переважно, даний винахід включає наступні стадії, на яких:

10 [0019] (1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; розділяють тверду і рідку фази екстрактної суспензії з одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В; при цьому, кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 30 % до 50 % іонів кальцію перетворюються в двоводний гіпс, а інші 50 % - 70 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію;

[0020] (2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D;

20 [0021] (3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, одержану на стадії (2), частину фільтрату D, одержаного на стадії S2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, а також фільтрату F;

25 [0022] (4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, одержаного на стадії S2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу і фільтрату J.

30 [0023] Переважно, даний винахід включає наступні стадії, на яких:

(1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, при цьому, кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 30 % до 50 % іонів кальцію перетворюються у двоводний гіпс, а інші 50 % - 70 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію; продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; розділяють тверду і рідку фази екстрактної суспензії з одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В;

35 (2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D; розділяють фільтрат D на чотири частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1), реакції перетворення кристалічних форм стадії (3), реакції перетворення кристалічних форм стадії (4) і використовують як готовий продукт - фосфорну кислоту - відповідно;

45 (3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, фільтрат D, одержаний на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази Е і фільтрату F; змішують одержаний фільтрат F і тверду фазу С і здійснюють циклічну реакцію перетворення кристалічних форм; промивають тверду фазу Е гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С із одержанням твердої фази G і промивальної рідини Н; використовують промивальну рідину Н для розведення концентрованої сірчаної кислоти з одержанням розчину сірчаної кислоти; сушать тверду фазу G з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни;

50 (4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази I і фільтрату J; ділять фільтрат J на дві частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1) і змішування з шлаковою суспензією В для циклічної реакції перетворення кристалічних форм, відповідно; промивають тверду фазу I гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази K і промивальної

рідини L, що використовують для розведення концентрованої сірчаної кислоти з одержанням розчину сірчаної кислоти; сушать тверду фазу K з одержанням альфа-напівводного гіпсу.

5 [0024] Переважно, на стадії (1) тонкодисперсність порошку фосфатної породи становить від 80 до 100 меш; концентрація фосфорної кислоти в перерахуванні на H_3PO_4 становить від 20 до 35 % ваг.; масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи до фосфорної кислоти становить від 1:15 до 1:45.

10 [0025] Переважно, на стадії (1) температура і реакції екстракції, і реакції після додавання розчину сірчаної кислоти становить від 50 до 80 °C; тривалість реакції екстракції становить від 1,5 до 4,5 г; після додавання розчину сірчаної кислоти реакцію продовжують при перемішуванні від 1 до 2 г.

[0026] Переважно, концентрація всіх згаданих вище розчинів сірчаної кислоти становить від 20 до 40 % ваг.

15 [0027] Переважно, на стадії (1) концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти становить від 2 до 3 моль/л, а концентрація іонів кальцію становить від 0,5 до 1,0 моль/л.

[0028] Переважно, на стадії (1) реакцію екстракції і реакцію після додавання сірчаної кислоти здійснюють в екстракційному резервуарі.

[0029] Переважно, на стадії (2) температура реакції декальцинації становить від 60 до 130 °C, тривалість реакції становить від 1,5 до 7,5 г.

20 [0030] Переважно, на стадії (2) об'ємне відношення розчину сірчаної кислоти до екстрактного розчину А фосфорної кислоти становить від 1:3 до 1:5.

[0031] Переважно, на стадії (2) реакцію декальцинації здійснюють у резервуарі декальцинації.

25 [0032] Переважно, і на стадії (3), і на стадії (4) масове відношення рідкої і твердої фаз у ході реакції перетворення кристалічних форм становить (2-6):1; переважно, у систему перетворення кристалічних форм уведена змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті становить від 8 % до 12 %, а масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті становить від 16 % до 25 %.

30 [0033] Переважно, і на стадії (3), і на стадії (4) температура реакції перетворення кристалічних форм становить від 60 до 130 °C, тривалість реакції перетворення кристалічних форм становить від 1,5 до 7,5 г.

35 [0034] Переважно, і на стадії (3), і на стадії (4) домішка для регулювання перетворення кристалічних форм вибрана з катіон-вмісного водорозчинного фосфату, катіон-вмісного сульфату, катіон-вмісного нітрату, катіон-вмісного цитрату, катіон-вмісного алкілбензолсульфонату, катіон-вмісного солі алкіл-жирної кислоти або їх сполучення, при цьому, катіон вибраний з Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ і NH_4^+ або їх суміші.

40 [0035] Переважно, на стадії (3) і (4) кількість домішки, що додається, для регулювання перетворення кристалічних форм становить від 0,1 до 1,0 % мас. системи перетворення кристалічних форм.

[0036] Переважно, реакцію перетворення кристалічних форм на стадії (3) і (4) здійснюють у резервуарі перетворення кристалічних форм.

45 [0037] Переважно, гарячу пару, що утворюється при розведенні концентрованої сірчаної кислоти промивальною рідиною Н і L, подають у систему реакції перетворення кристалічних форм для підтримки температури і підведення тепла, необхідного для перетворення кристалічних форм.

[0038] Переважно, тверду фазу G, одержану на стадії (3) природно розміщують на повітрі, і вона поглинає воду з утворенням двоводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни.

50 [0039] Переважно, тверду фазу G, одержану на стадії (3), природно розміщують на повітрі, і вона поглинає воду; потім здійснюють випал з одержанням бета-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни.

[0040] Переважно, температура випалу становить від 140 до 180 °C.

55 [0041] Переважно, альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, двоводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, а також бета-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, одержані способом даного винаходу, можуть бути розмелені на частки з різним гранулометричним складом відповідно до застосування кінцевого продукту.

60 [0042] Відповідно до даного винаходу в ході реакції екстракції стадії (1) порошок фосфатної породи під дією фосфорної кислоти розкладається до первинного кислого фосфату кальцію, і

одержаний первинний кислий фосфат кальцію розчиняється у фосфорній кислоті. Визначену кількість розчину сірчаної кислоти додають для того, щоб у рідкій фазі пройшла реакція первинного кислого фосфату кальцію і сульфат-іонів з утворенням двоводного гіпсу. Відповідно до даного винаходу, шляхом регулювання кількості сірчаної кислоти, що додається, від 30 % до 50 % іонів кальцію в реакційній системі утворюють волокнисті кристали двоводного гіпсу, які потім за допомогою перетворення кристалічних форм переводять у звичайний альфа-напівводний гіпс; від 50 % до 70 % іонів кальцію, що мають форму первинного кислого фосфату кальцію, вступають у реакцію із сірчаною кислотою з відщепленням кальцію; після завершення реакції перетворення кристалічних форм одержують високоякісний альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни.

[0043] Відповідно до даного винаходу, вирішальним для виробництва високоміцного альфа-напівводного гіпсу є вибір відповідного розчину для пропорційного регулювання утворення різних фаз гіпсу. Домішка для регулювання перетворення кристалічних форм даного винаходу вибрана з катіон-вмісного водорозчинного фосфату, катіон-вмісного сульфату, катіон-вмісної солі нітрату, катіон-вмісного цитрату, катіон-вмісного алкілбензолсульфонату і катіон-вмісної солі алкіл-жирної кислоти або їх суміші, при цьому, катіон вибраний з Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ і NH_4^+ або їх суміші. Ці катіон-вмісні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм сприяють утворенню і стабільному існуванню короткоциліндричного альфа-напівводного гіпсу в умовах суміші сірчаної кислоти і фосфорної кислоти.

[0044] Звичайний альфа-напівводний гіпс, а також високоякісний альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, одержуваний способом даного винаходу, може бути не тільки висушений і перетворений у гіпсовий порошок, але і використаний для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння.

[0045] Відповідно до даного винаходу, промивальну рідину використовують для розведення концентрованої сірчаної кислоти. З одного боку, рециркуляція промивальної рідини виключає утворення рідких відходів; з іншого боку, пара, що утворюється внаслідок тепловиділення при розчиненні концентрованої сірчаної кислоти, повністю використовується за допомогою подачі в резервуар перетворення кристалічних форм для підтримки температури і підведення тепла, необхідного для реакції перетворення кристалічних форм, таким чином, рециркулюється і повторно використовується теплота розведення. В умовах реального виробництва на технологічній лінії з річною продуктивністю 30000 тонн звичайного напівводного гіпсу і 70000 тонн альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни буде зекономлено близько 700000 юанів за рахунок використання теплоти розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0046] Даному винаходу властиві наступні позитивні ефекти.

[0047] 1. Даним винаходом забезпечується можливість ступеневого використання джерела кальцію і одночасного одержання 30 % - 50 % звичайного альфа-напівводного гіпсу і 50 % - 70 % високоякісного альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни.

[0048] 2. Відповідно до даного винаходу можуть бути використані фосфатні породи низької і середньої якості, при цьому, джерела фосфору і кальцію використовуються ефективно, так що вартість виробництва зменшена, ступінь використання фосфору фосфатної породи збільшена, вміст фосфору у двох типах альфа-напівводного гіпсу становить менше 0,1 %.

[0049] 3. Морфологію альфа-напівводного гіпсу, виробленого відповідно до даного винаходу, можна регулювати. Шляхом зміни складу домішки для регулювання перетворення кристалічних форм можна одержувати альфа-напівводний гіпс із різним аспектним відношенням, таким чином, задовольняючи різним запитам ринку.

[0050] 4. Спосіб даного винаходу застосовний для промислового великомасштабного виробництва або модифікації традиційної технології виробництва фосфорної кислоти, відповідаючи різним вимогам промислового виробництва і запитам ринку.

[0051] 5. У ході всього виробничого процесу не утворюється відходів і стічних вод, завдяки чому вирішується проблема утилізації фосфогіпсу в хімічній промисловості фосфору, досягаються екологічні переваги і економічний ефект.

Короткий опис креслень

[0052] Фіг. 1 являє собою технологічну схему способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одержання, у той же час, побічних продуктів - альфа-напівводного гіпсу і альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни відповідно до прикладів 1-5 даного винаходу;

[0053] Фіг. 2 являє собою технологічну схему способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одержання, у той же час, побічних продуктів - альфа-напівводного гіпсу, альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, бета-напівводного гіпсу і двоводного гіпсу відповідно до прикладів 6-7 даного винаходу.

5 Докладний опис винаходу

[0054] Для більш повного розуміння даного винаходу далі з посиланням на приклади описані переважні варіанти здійснення даного винаходу. Однак, варто розуміти, що цей опис призначений лише для додаткового пояснення відмінних рис і переваг даного винаходу, а не обмеження обсягу формули даного винаходу.

10 [0055] Всі хімічні реагенти, використані в прикладах заявленого винаходи, випускаються серійно.

Приклад 1

[0056] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: провінція Guizhou;

Вихідний матеріал 2: цитрат натрію, що випускається серійно;

15 Вихідний матеріал 3: сульфат алюмінію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: додецилсульфонат натрію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 5: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

20 Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0057] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

25 [0058] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:8, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 25 % ваг. При перемішуванні здійснили реакцію екстракції. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 30 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Близько 30 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 70 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А

35 фосфорної кислоти склала 2,5 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,6 моль/л.
[0059] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 30 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 25 % ваг. Температуру підтримували таку, що дорівнювала 85 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

45 [0060] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 2:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм перебувала змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 20 %.
55 Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: цитрат натрію 0,12 %, додецилсульфонат натрію 0,02 % і сульфат алюмінію 0,25 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 2 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних форм і безперервно

60

проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу Е промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази G і промивальної рідини Н. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину Н подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення, використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0061] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 2:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 9 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 21 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: цитрат натрію 0,15 %, додецилсульфонат натрію 0,03 % і сульфат алюмінію 0,37 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 2 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фазу розділили за допомогою стрічкового фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0062] Результати виконання способу:

[0063] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quimociac) використовували для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 20 % ваг. Вміст P_2O_5 в продукті – звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,06 % ваг.; вміст P_2O_5 в продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,07 % ваг.

[0064] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 1 до 2. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 8,0 МПа, міцністю на вигин в сухому стані 15 МПа, міцністю на стискання в сухому стані 93 МПа, початковим часом тужавіння 9 хв, кінцевим часом тужавіння 18 хв. Масова доля альфа-напівводного гіпсу склала 87 %.

[0065] Продукт - альфа-напівводний гіпс з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 1 до 2. Альфа-напівводний гіпс з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 9,0 МПа, міцністю на вигин в сухому стані 16 МПа, міцністю на стискання в сухому стані 90 МПа, початковим часом тужавіння 8 хв, кінцевим часом тужавіння 17 хв, ступенем білизни 95,6. Масова доля альфа-напівводного гіпсу складала 99,98 %.

Приклад 2

[0066] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце добування: провінція Guizhou;

Вихідний матеріал 2: цитрат натрію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: сульфат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, що використовувались в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. в резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0067] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

[0068] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти поміщали в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошка фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:25, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 30 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 26 % ваг. Регулюючи додавану кількість сірчаної кислоти, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Біля 50 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 50 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії в формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр з одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти склала 3,0 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,8 моль/л.

[0069] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. В резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 26 % ваг., який був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 30 % ваг. Температуру підтримували такою, що дорівнювала 90°C, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували в фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

[0070] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз в резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 3:1. В резервуарі I перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містила сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова доля сірчаної кислоти в перерахунку на H_2SO_4 в змішаній кислоті склала 11 %, масова доля фосфорної кислоти в перерахунку на P_2O_5 в змішаній кислоті склала 18 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: цитрат натрію 0,14 % і сульфат заліза 0,25 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 110°C. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділяли за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу E промили гарячою водою з температурою від 80 до 100°C з одержанням твердої фази G і промивальної рідини H. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину H подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення, використовували для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0071] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 3:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 18 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: цитрат натрію 0,19 %, сульфат заліза 0,30 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 110 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою стрічкового фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути висušена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0072] Результати виконання способу:

[0073] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quitocias) використали для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 29 % ваг. Вміст P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,05 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,06 % ваг.

[0074] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 7,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 13 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 91 МПа, початковим часом тужавіння 9 хв, кінцевим часом тужавіння 19 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 88 %.

[0075] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 8,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 14 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 90 МПа, початковим часом тужавіння 9 хв, кінцевим часом тужавіння 20 хв, ступенем білизни 96,6. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,99 %.

Приклад 3

[0076] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: провінція Guizhou;

Вихідний матеріал 2: сульфат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: додецилсульфонат натрію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0077] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

[0078] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:30, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 28 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 25 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстракційної суспензії. Близько 60 % іонів кальцію було перетворено на двоводний

гіпс, інші 40 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти склала 2,7 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,7 моль/л.

[0079] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 25 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 28 % ваг. Температуру підтримували таку, що дорівнювала 95 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2,5 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

[0080] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 4:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 19 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: сульфат заліза 0,25 %, додецилсульфат натрію 0,05 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 4 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу E промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази G і промивальної рідини H. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину H подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення, використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0081] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 4:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 19 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: сульфат заліза 0,25 %, додецилсульфонат натрію 0,05 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 4 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою стрічкового фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з

одержанням твердої фази К і промивальної рідини L. Тверда фаза К не тільки може бути висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0082] Результати виконання способу:

[0083] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quimosías) використали для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 26 % ваг. Вміст P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,06 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,04 % ваг.

[0084] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 3 до 4. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 8,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 17 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 89 МПа, початковим часом тужавіння 12 хв, кінцевим часом тужавіння 15 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 87 %.

[0085] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 3 до 4. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 10,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 91 МПа, початковим часом тужавіння 10 хв, кінцевим часом тужавіння 14 хв, ступенем білизни 97,6. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,99 %.

Приклад 4

[0086] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: провінція Guizhou;

Вихідний матеріал 2: нітрат магнію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: цитрат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0087] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

[0088] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:40, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 35 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Близько 50 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 50 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти склала 2,9 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,9 моль/л.

[0089] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 35 % ваг. Температуру підтримували такою, що дорівнювала 90 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення

кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

5 [0090] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної
кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних
форм підтримували таким, що дорівнювало 5:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм
була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова
10 частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова
частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 23 %. Відповідно
до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для
регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат магнію 0,10 %, цитрат заліза 0,12 %.
Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 90 °С. Після
15 завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої
фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних
форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду
фазу E промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази G
і промивальної рідини H. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-
напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і використана
20 для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д.,
шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину H подали в
резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну
частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для
25 продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар
декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I
перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм,
четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення
реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення,
використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і
30 резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0091] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення
кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної
кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у
резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 5:1. У
35 резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану
кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на
 H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на
 P_2O_5 у змішаній кислоті склала 23 %. Відповідно до масового складу системи перетворення
кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм:
40 нітрат магнію 0,10 %, цитрат заліза 0,12 %. Реакцію перетворення кристалічних форм
проводили 3 години при температурі 90 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази
розділили за допомогою стрічкового фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну
частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції
фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для
45 проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з
одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути
висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і
використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові
елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L
50 подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної
кислоти.

[0092] Результати виконання способу:

[0093] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quimocias) використали для
дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 28 % ваг. Вміст
55 P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,06 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті
- альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав
0,05 % ваг.

[0094] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту
JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному
60 збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму

з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 10,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 91 МПа, початковим часом тужавіння 10 хв, кінцевим часом тужавіння 13 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 88 %.

5 [0095] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 11,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 90 МПа, початковим часом тужавіння 11 хв, кінцевим часом тужавіння 14 хв, ступенем білизни 95,6. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,99 %.

Приклад 5

[0096] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: провінція Guizhou;

15 Вихідний матеріал 2: нітрат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: цитрат натрію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

20 [0097] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

[0098] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:45, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 20 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Близько 40 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 60 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти склала 2,1 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,8 моль/л.

[0099] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 20 % ваг. Температуру підтримували такою, що дорівнює 80 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

[0100] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнює 6:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H₂SO₄ у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P₂O₅ у змішаній кислоті склала 25 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат заліза 0,22 %, цитрат натрію 0,07 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних

форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу Е промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази Г і промивальної рідини Н. Тверда фаза Г не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину Н подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення, використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0101] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнює 6:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 25 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат заліза 0,22 %, цитрат натрію 0,07 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою стрічкового фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0102] Результати виконання способу:

[0103] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quimocias) використали для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 20 % ваг. Вміст P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,07 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,06 % ваг.

[0104] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 4 до 5. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 12,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 89 МПа, початковим часом тужавіння 13 хв, кінцевим часом тужавіння 16 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 89 %.

[0105] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 4 до 5. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 12,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 89 МПа, початковим часом тужавіння 14 хв, кінцевим часом тужавіння 18 хв, ступенем білизни 95,8. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,98 %.

Приклад 6

[0106] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: провінція Guizhou;
 60 Вихідний матеріал 2: нітрат магнію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: цитрат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0107] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

[0108] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:40, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 35 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Близько 50 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 50 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині А фосфорної кислоти склала 2,9 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,9 моль/л.

[0109] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 35 % ваг. Температуру підтримували такою, що дорівнює 90 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

[0110] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнює 5:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 23 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат магнію 0,10 %, цитрат заліза 0,12 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 90 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу E промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази G і промивальної рідини H. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і з одержанням двоводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни шляхом природного сушіння на повітрі. Двоводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни може бути підданий випалу у випалювальній печі при 150 °С, розмелений до розміру частинок 90-110 мкм із одержанням порошкоподібного бета-гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни. Промивальну рідину H подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм.

Пару, що утворилася в процесі розведення, використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

[0111] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнює 5:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 10 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 23 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат магнію 0,10 %, цитрат заліза 0,12 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 90 °С. Після завершення реакції твердої і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0112] Результати виконання способу:

[0113] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quimociac) використали для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 28 % ваг. Вміст P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,06 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,05 % ваг.

[0114] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 10,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 91 МПа, початковим часом тужавіння 10 хв, кінцевим часом тужавіння 13 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 88 %.

[0115] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JC/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 2 до 3. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 11,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 90 МПа, початковим часом тужавіння 11 хв, кінцевим часом тужавіння 14 хв, ступенем білизни 95,6. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,99 %.

[0116] Продукт - бета-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав національному стандарту "Будівельний гіпс" GB/T 9776-2008, характеризувався початковим часом тужавіння 7 хв 20 сек і кінцевим часом тужавіння 11 хв 15 сек, міцністю на вигин 2h 3,3 МПа, ступенем білизни 95. Масова частка бета-напівводного гіпсу становила більше 99,9 %.

[0117] Масова частка сульфату кальцію в продукті - двоводному гіпсі склала більше 99,8 %, масова частка зв'язаної води склала менше 0,2 %.

Приклад 7

[0118] Вихідний матеріал 1: фосфатна порода, місце видобування: Guizhou Kailin;

Вихідний матеріал 2: нітрат заліза, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 3: цитрат натрію, що випускається серійно;

Вихідний матеріал 4: сірчана кислота, концентрація 97 % ваг., що випускається серійно.

Всі розчини сірчаної кислоти, використані в цьому прикладі, були одержані шляхом розведення концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією 97 % ваг. у резервуарі розведення сірчаної кислоти.

[0119] Спосіб виробництва побічних продуктів екстракційної фосфорної кислоти - альфа-напівводного гіпсу, а також альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, включав наступні стадії:

5 [0120] (1) Порошок фосфатної породи і надлишок фосфорної кислоти помістили в екстракційний резервуар, при цьому, масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи і фосфорної кислоти склало 1:45, концентрація фосфорної кислоти дорівнювала 20 % ваг. Реакцію екстракції здійснювали при безперервному перемішуванні. Після завершення реакції екстракції додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг. Регулюючи кількість сірчаної кислоти, що додається, продовжували здійснювати реакцію з одержанням екстрактної суспензії. Близько 40 % іонів кальцію було перетворено на двоводний гіпс, інші 60 % іонів кальцію були присутні в екстрактній суспензії у формі первинного кислого фосфату кальцію. Потім розділили тверду і рідку фази екстрактної суспензії шляхом пропускання екстрактної суспензії через фільтр із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В. При цьому, концентрація фосфорної кислоти в екстракційному розчині А фосфорній кислоті склала 2,1 моль/л, концентрація іонів кальцію склала 0,8 моль/л.

15 [0121] (2) Екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), подали в резервуар декальцинації. У резервуар декальцинації додали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 27 % ваг., що був розведений фосфорною кислотою з концентрацією 20 % ваг. Температуру підтримували такою, що дорівнювала 80 °С, реакцію проводили при перемішуванні 2 г. Одержані волокнисті кристали гіпсу суспендували у фосфорній кислоті. Тверду і рідку фази суспензії волокнистих кристалів гіпсу розділили шляхом фільтрування з одержанням твердої фази С і фільтрату D. Фільтрат D розділили на чотири частини: одну частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, другу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, третю частину подали в екстракційний резервуар для проведення реакції екстракції фосфатної породи, четверту частину направили в кислотний резервуар як продукт - фосфорну кислоту.

20 [0122] (3) Тверду фазу С подали в резервуар I перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти, масове відношення рідкої і твердої фаз у резервуарі I перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнює 6:1. У резервуарі I перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 25 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат заліза 0,22 %, цитрат натрію 0,07 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази E і фільтрату F. Одержаний фільтрат F подали в резервуар I перетворення кристалічних форм і безперервно проводили реакцію перетворення кристалічних форм. Одержану тверду фазу E промили гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С з одержанням твердої фази G і промивальної рідини H. Тверда фаза G не тільки може бути висушена з одержанням альфа-напівводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни, але і з одержанням двоводного гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни шляхом природного сушіння на повітрі. Двоводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни може бути підданий випалу у випалювальній печі при 170 °С, розмелений до розміру частинок 75-90 мкм із одержанням порошкоподібного бета-гіпсу з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни. Промивальну рідину H подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти. Одну частину розчину розведеної сірчаної кислоти подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, другу частину подали в резервуар декальцинації для продовження реакції декальцинації, третю частину подали в резервуар I перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм, четверту частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Пару, що утворилася в процесі розведення, використали для підведення тепла до резервуара I перетворення кристалічних форм і резервуара II перетворення кристалічних форм.

25 [0123] (4) Шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), подали в резервуар II перетворення кристалічних форм, додали частину фільтрату D, частину фільтрату J і частину розчину сірчаної кислоти з резервуара розведення сірчаної кислоти. Масове відношення рідкої і твердої фаз у

резервуарі II перетворення кристалічних форм підтримували таким, що дорівнювало 6:1. У резервуарі II перетворення кристалічних форм була змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті склала 12 %, масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті склала 25 %. Відповідно до масового складу системи перетворення кристалічних форм ввели наступні домішки для регулювання перетворення кристалічних форм: нітрат заліза 0,22 %, цитрат натрію 0,07 %. Реакцію перетворення кристалічних форм проводили 3 години при температурі 100 °С. Після завершення реакції тверду і рідку фази розділили за допомогою фільтра з одержанням твердої фази I і фільтрату J. Одну частину фільтрату J подали в екстракційний резервуар для продовження реакції екстракції фосфатної породи, іншу частину подали в резервуар II перетворення кристалічних форм для проведення реакції перетворення кристалічних форм. Тверду фазу I промили гарячою водою з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L. Тверда фаза K не тільки може бути висушена в сушильній машині з одержанням звичайного альфа-напівводного гіпсу, але і використана для виготовлення гіпсових продуктів, таких як гіпсові плити, гіпсові блоки, гіпсові елементи і т.д., шляхом безпосереднього додавання води без сушіння. Промивальну рідину L подали в резервуар розведення сірчаної кислоти для розведення концентрованої сірчаної кислоти.

[0124] Результати виконання способу:

[0125] Хінолінфосформолібденовий гравіметричний метод (Quitocias) використали для дослідження рідкого продукту - фосфорної кислоти - концентрація якої склала 20 % ваг. Вміст P_2O_5 у продукті - звичайному альфа-напівводному гіпсі - склав 0,07 % ваг.; вміст P_2O_5 у продукті - альфа-напівводному гіпсі з високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - склав 0,06 % ваг.

[0126] Продукт - звичайний альфа-напівводний гіпс - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 4 до 5. Альфа-напівводний гіпс характеризувався міцністю на вигин 2h 12,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 89 МПа, початковим часом тужавіння 13 хв, кінцевим часом тужавіння 16 хв. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 89 %.

[0127] Продукт - альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав промислового стандарту JS/T 2038-2010. Дослідження з використанням оптичного мікроскопа при 200-кратному збільшенні показало, що альфа-напівводний гіпс мав гексагональну короткоциліндричну форму з аспектним відношенням 4 до 5. Альфа-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни характеризувався міцністю на вигин 2h 12,0 МПа, міцністю на вигин у сухому стані 20 МПа, міцністю на стискання у сухому стані 89 МПа, початковим часом тужавіння 14 хв, кінцевим часом тужавіння 18 хв, ступенем білизни 95,8. Масова частка альфа-напівводного гіпсу становила 99,98 %.

[0128] Продукт - бета-напівводний гіпс із високим ступенем чистоти і високим ступенем білизни - відповідав національному стандарту "Будівельний гіпс" GB/T 9776-2008, характеризувався початковим часом тужавіння 6 хв 50 сек і кінцевим часом тужавіння 10 хв 30 сек, міцністю на вигин 2h 3,2 МПа, ступенем білизни 95,2. Масова частка бета-напівводного гіпсу становила більше 99,9 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виробництва екстракційної фосфорної кислоти і одержання, у той же час, альфа-напівводного гіпсу I, а також альфа-напівводного гіпсу II як побічних продуктів, що включає наступні стадії, на яких:

(1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; тверду і рідку фази екстрактної суспензії розділяють із одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В; при цьому кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 10 до 50 % іонів кальцію перетворюються у двоводний гіпс, а інші 50-90 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію;

(2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D; причому фільтрат D розділяють на чотири частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1), реакції перетворення

кристалічних форм стадії (3), реакції перетворення кристалічних форм стадії (4), і використовують як готовий продукт - фосфорну кислоту, відповідно;

(3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, одержану на стадії (2), частину фільтрату D, одержаного на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу II, а також фільтрату F;

(4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, одержаного на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу I і фільтрату J, де чистота і білизна у альфа-напівводного гіпсу II вище, ніж у альфа-напівводного гіпсу I.

2. Спосіб за п. 1, що включає наступні стадії, на яких:

(1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; розділяють тверду і рідку фази екстрактної суспензії з одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В; при цьому кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 30 до 50 % іонів кальцію перетворюються у двоводний гіпс, а інші 50-70 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію;

(2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D; розділяють фільтрат D на чотири частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1), реакції перетворення кристалічних форм стадії (3), реакції перетворення кристалічних форм стадії (4), і використовують як готовий продукт - фосфорну кислоту, відповідно;

(3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, одержану на стадії (2), частину фільтрату D, одержаного на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу II, а також фільтрату F;

(4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, одержаного на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням альфа-напівводного гіпсу I і фільтрату J, де чистота і білизна у альфа-напівводного гіпсу II вище, ніж у альфа-напівводного гіпсу I.

3. Спосіб за п. 2, що включає наступні стадії, на яких:

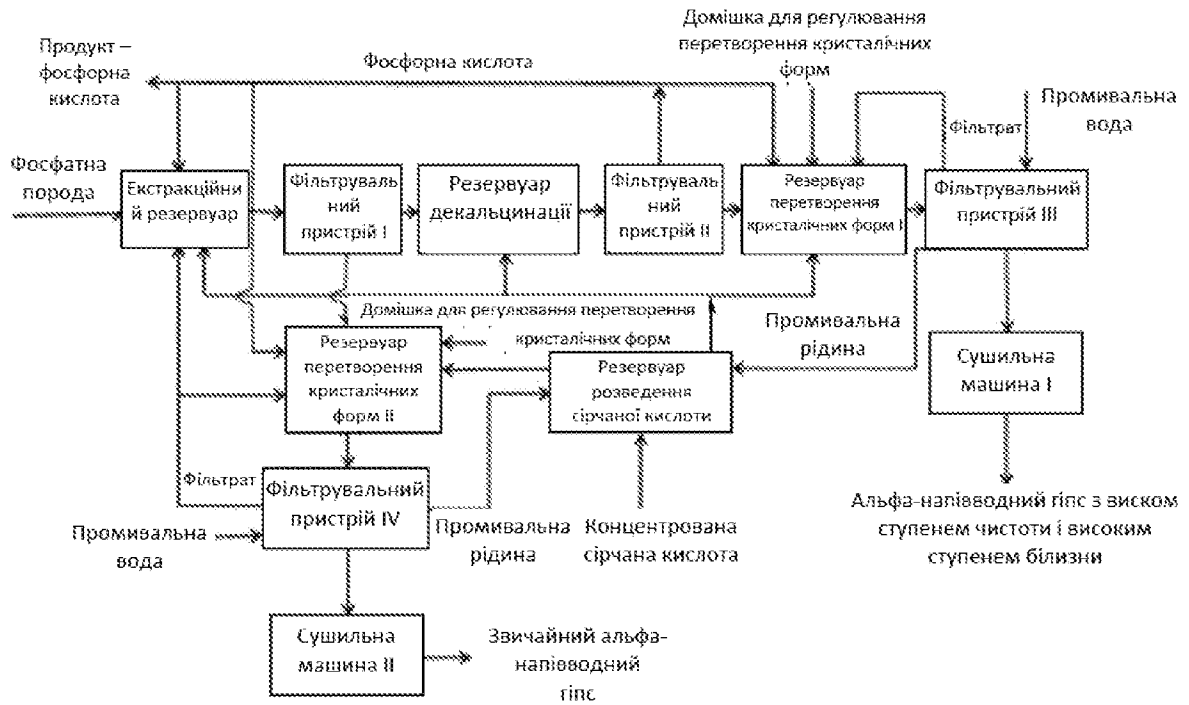
(1) змішують фосфорну кислоту і порошок фосфатної породи, при перемішуванні здійснюють реакцію екстракції; після завершення реакції екстракції додають розчин сірчаної кислоти, при цьому кількість розчину сірчаної кислоти, що додається, регулюють так, що від 30 до 50 % іонів кальцію перетворюються у двоводний гіпс, а інші 50-70 % іонів кальцію мають форму первинного кислого фосфату кальцію; продовжують здійснювати реакцію при перемішуванні з одержанням екстрактної суспензії; розділяють тверду і рідку фази екстрактної суспензії з одержанням екстрактного розчину А фосфорної кислоти і шлакової суспензії В;

(2) змішують екстрактний розчин А фосфорної кислоти, одержаний на стадії (1), і розчин сірчаної кислоти, здійснюють реакцію декальцинації; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази С і фільтрату D; розділяють фільтрат D на чотири частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1), реакції перетворення кристалічних форм стадії (3), реакції перетворення кристалічних форм стадії (4), і використовують як готовий продукт - фосфорну кислоту, відповідно;

(3) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи тверду фазу С, фільтрат D, одержаний на стадії (2), розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і рідку фази з одержанням твердої фази Е і фільтрату F; змішують одержаний фільтрат F і тверду фазу С і здійснюють циклічну реакцію перетворення кристалічних форм; промивають тверду фазу Е гарячою водою з температурою від 80 до 100 °С із одержанням твердої фази G і промивальної рідини H; використовують промивальну рідину H для розведення концентрованої сірчаної кислоти з одержанням розчину сірчаної кислоти; сушать тверду фазу G з одержанням альфа-напівводного гіпсу II;

(4) здійснюють реакцію перетворення кристалічних форм, використовуючи шлакову суспензію В, одержану на стадії (1), частину фільтрату D, розчин сірчаної кислоти і домішку для регулювання перетворення кристалічних форм; після завершення реакції розділяють тверду і

- рідку фази з одержанням твердої фази I і фільтрату J; ділять фільтрат J на дві частини, які використовують для реакції екстракції стадії (1) і змішування зі шлаковою суспензією B для циклічної реакції перетворення кристалічних форм, відповідно; промивають тверду фазу I гарячою водою з температурою від 80 до 100 °C з одержанням твердої фази K і промивальної рідини L, що використовують для розведення концентрованої сірчаної кислоти з одержанням розчину сірчаної кислоти; сушать тверду фазу K з одержанням альфа-напівводного гіпсу I, де чистота і білизна у альфа-напівводного гіпсу II вище, ніж у альфа-напівводного гіпсу I.
- 5 4. Спосіб за п. 3, у якому на стадії (1) тонкодисперсність порошку фосфатної породи становить від 80 до 100 меш; концентрація фосфорної кислоти в перерахуванні на H_3PO_4 становить від 20 до 35 % мас.; масове відношення твердої і рідкої фаз порошку фосфатної породи до фосфорної кислоти становить від 1:15 до 1:45.
- 10 5. Спосіб за п. 3, у якому на стадії (1) температура і реакції екстракції, і реакції після додавання розчину сірчаної кислоти становить від 50 до 80 °C; тривалість реакції екстракції становить від 1,5 до 4,5 год; після додавання розчину сірчаної кислоти реакцію продовжують при перемішуванні від 1 до 2 год.
- 15 6. Спосіб за п. 3, у якому на стадії (1) концентрація фосфорної кислоти в екстрактному розчині A фосфорної кислоти становить від 2 до 3 моль/л, а концентрація іонів кальцію становить від 0,5 до 1,0 моль/л.
- 20 7. Спосіб за п. 3, у якому на стадії (2) температура реакції декальцинації становить від 60 до 130 °C, тривалість реакції становить від 1,5 до 7,5 год.
8. Спосіб за п. 3, у якому на стадії (2) об'ємне відношення розчину сірчаної кислоти до екстрактного розчину A фосфорної кислоти становить від 1:3 до 1:5.
9. Спосіб за п. 3, у якому і на стадії (3), і на стадії (4) масове відношення рідкої і твердої фаз у ході реакції перетворення кристалічних форм становить (2-6):1; переважно, у систему перетворення кристалічних форм введена змішана кислота, що містить сірчану кислоту і фосфорну кислоту, при цьому, масова частка сірчаної кислоти в перерахуванні на H_2SO_4 у змішаній кислоті становить від 8 до 12 %, а масова частка фосфорної кислоти в перерахуванні на P_2O_5 у змішаній кислоті становить від 16 до 25 %.
- 25 10. Спосіб за п. 3, у якому і на стадії (3), і на стадії (4) температура реакції перетворення кристалічних форм становить від 60 до 130 °C, тривалість реакції перетворення кристалічних форм становить від 1,5 до 7,5 год.
- 30 11. Спосіб за п. 3, у якому і на стадії (3), і на стадії (4) домішка для регулювання перетворення кристалічних форм вибрана з катіонвмісного водорозчинного фосфату, катіонвмісного сульфату, катіонвмісного нітрату, катіонвмісного цитрату, катіонвмісного алкілбензолсульфонату, катіонвмісної солі алкіл-жирної кислоти або їх суміші, при цьому катіон вибраний з Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ і NH_4^+ або їх суміші.
- 35 12. Спосіб за п. 3, у якому на стадіях (3) і (4) кількість домішки, що додається, для регулювання перетворення кристалічних форм становить від 0,1 до 1,0 % мас. системи перетворення кристалічних форм.
- 40 13. Спосіб за п. 3, що включає розміщення твердої фази G, одержаної на стадії (C), на повітрі і витримання для поглинання води з утворенням двоводного гіпсу.
14. Спосіб за п. 3, що включає розміщення твердої фази G, одержаної на стадії (C), на повітрі і витримання для поглинання води; здійснення випалу з одержанням бета-напівводного гіпсу.
15. Спосіб за п. 14, у якому температура випалу становить від 140 до 180 °C.



ФІГ. 1

--



ФІГ. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601