



(10) 授权公告号 CN 110997560 B

(45) 授权公告日 2023.10.03

(21) 申请号 201880051613.4

(22) 申请日 2018.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110997560 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(30) 优先权数据
BE2017/5554 2017.08.11 BE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/071818 2018.08.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/030403 FR 2019.02.14

(73) 专利权人 普拉昂技术公司
地址 比利时昂日

(72) 发明人 亚历山大·瓦弗莱勒
利维奥·莱德勒 莱昂·尼南

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
专利代理师 李雪 陈万青

(51) Int.Cl.
C01B 25/01 (2006.01)
C01B 25/22 (2006.01)
C01B 25/225 (2006.01)
C01B 25/226 (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2005087661 A1, 2005.09.22
CN 1665745 A, 2005.09.07
US 4154799 A, 1979.05.15
US 2016297719 A1, 2016.10.13
JP S59207818 A, 1984.11.26
CN 101175691 A, 2008.05.07
CN 1978313 A, 2007.06.13
CN 105263872 A, 2016.01.20

审查员 陈维龙

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

用酸浸蚀磷酸盐源的方法

(57) 摘要

在如下条件下,使用硫酸对含钙或不含钙的磷酸盐源浸蚀20分钟至180分钟的预定时段的方法,其中来自硫酸以及可选的来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙之间的摩尔比为0.6至0.8,并且浸蚀槽中的 P_2O_5 含量小于6%。

1. 一种对含钙的磷酸盐源进行酸浸蚀以生产纯化的磷酸盐基化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 使用硫酸对所述磷酸盐源进行20分钟至180分钟的预定时段的酸浸蚀,形成含有第一固体物质和第一液相的第一悬浮液,其中,所述第一固体物质处于悬浮状态,所述第一固体物质至少包含钙硫酸盐和杂质,所述第一液相包含磷酸和溶解的磷酸二氢钙,所述浸蚀在来自所述硫酸和可能来自所述磷酸盐源的硫酸根与所述磷酸盐源中存在的钙之间摩尔比的范围为0.6至0.8并且 P_2O_5 含量小于6%的投入条件下进行;

b) 对所述第一悬浮液进行第一过滤,以使所述第一固体物质与所述第一液相分离;以及

c) 从所述第一液相中回收经纯化的磷酸盐基化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述酸浸蚀在1个、2个或更多个浸蚀槽中进行。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中,所述预定时段少于120分钟。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中,在一个或多个浸蚀槽中,所述液相中的 P_2O_5 含量小于5%。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述浸蚀在所述一个或多个浸蚀槽中于90°C或更低的温度下进行。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述硫酸在被添加到所述一个或多个浸蚀槽之前为稀硫酸。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述稀硫酸具有13wt%或更低的 H_2SO_4 浓度。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述来自所述硫酸和可能来自所述磷酸盐源的硫酸根与所述磷酸盐源中存在的钙之间摩尔比的范围为0.68至0.78。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,所述方法进一步包括在过滤之前向所述第一悬浮液中添加碱。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,所述方法进一步包括:在从所述第一液相回收所述经纯化的磷酸盐基化合物的步骤之前,在过滤后向所述第一液相中添加碱,形成第二悬浮液,所述第二悬浮液包括悬浮在第二液相中的第二固体物质;以及,对所述第二悬浮液进行过滤以使悬浮的所述第二固体物质与所述第二液相分离,由此从来自具有低含量的所述第二固体物质的所述第一液相的所述第二液相中回收第二经纯化的磷酸盐基化合物。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,通过将与所述第一液相分离的所述第一固体物质引入到所述第一悬浮液中使所述与所述第一液相分离的所述第一固体物质再循环。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述含钙的磷酸盐源选自磷酸盐含量相对于原料总重量低于 P_2O_5 的30wt%的任何原料。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述含钙的磷酸盐源选自由以下各项组成的组:灰烬、废水处理厂的污泥、猪粪和鸡粪。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述含钙的磷酸盐源选自由以下各项组成的组:骨灰和废水处理厂的污泥的灰烬。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述含钙的磷酸盐源选自 P_2O_5 大于25wt%的岩石。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述经纯化的磷酸盐基化合物是磷酸二氢钙

MCP、磷酸氢钙DCP或磷酸。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述经纯化的磷酸盐基化合物是食品级磷酸氢钙DCP,直接源自所述第一液相的酸或由DCP生产的磷酸。

18. 根据权利要求10所述的方法,其中,通过将所述第二液相引入到所述一个或多个浸蚀槽中来使所述第二液相再循环。

用酸浸蚀磷酸盐源的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及对含钙的磷酸盐源进行酸浸蚀以生产经纯化的磷酸盐基化合物的方法,并且涉及对不含钙的磷酸盐源进行酸浸蚀以生产经纯化的磷酸盐基化合物的方法。

背景技术

[0002] “不含钙的磷酸盐源”是指相对于磷酸盐源的干物质的总重量(105°C下干燥),与磷酸根离子、磷酸氢根离子和/或磷酸二氢根离子键合或未键合的钙的含量小于10wt%,优选小于5wt%,优选为1wt%,更优选为0.1wt%,甚至更优选为0.05wt%或更少。

[0003] 不含键合钙的磷酸盐源包括例如铁磷酸盐、铝磷酸盐、锂磷酸盐、锌磷酸盐、镁磷酸盐或混合磷酸盐。在该实施方式中,将钙添加到磷酸盐源中以使浸蚀槽中 SO_4/Ca 的摩尔比的范围为0.6至0.8。

[0004] 对含钙的磷酸盐源进行酸浸蚀是现有技术中所众所周知的。

[0005] 具有类似作用的传统工艺包括使磷酸盐岩石与硫酸在引起二水合硫酸钙或石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)结晶的条件下进行反应。然后可以使在第一反应器中获得的石膏浆料在第二反应器中经历会增加所形成的硫酸盐颗粒的尺寸的熟化过程,以提高可过滤性。然后过滤熟化的浆料,以获得游离 P_2O_5 的含量为约25wt%至35wt%的磷酸。

[0006] 我们还知道通过硫酸浸蚀生产的磷酸会产生较高温度和 P_2O_5 和/或 SO_3 浓度的半水合物形式的硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)浆料或无水合物形式的硫酸钙浆料。这些方法通常会生成浓磷酸和易于过滤的硫酸盐,但这些方法中 P_2O_5 的提取效率不如传统方法高。在酸浸蚀后,在某些情况下,将所获得的半水合硫酸钙转化为硫酸钙二水合物(Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 2008, pages 8 and 9)。

[0007] 我们还知道一种方法,其中使磷酸盐岩石再次经受根据传统方法的浸蚀条件,以得到第一浆料,在该第一浆料中,所形成的石膏具有可提供良好过滤性的粒度。然后,取样该第一浆料的一部分,并使该部分浆料经受将石膏转化为半水合物的条件,从而形成第二浆料。将其余的第一浆料与第二浆料进行混合,然后过滤所得的浆料(参见W0 2005/118470)。

[0008] 影响磷酸生产的主要问题在于富含 P_2O_5 的矿床的枯竭。这些矿床已被开采。现在,我们必须依靠 P_2O_5 含量被认为较少的矿物,例如 P_2O_5 含量相对于磷酸盐岩石为25wt%或更少的矿物,或者在某些情况下 P_2O_5 含量为20wt%或更少的矿物。

[0009] 国际专利申请W02011/067321中描述了能够使用这些矿物并在其中提取高品质生产磷酸的方法。该方法的浸蚀条件包括使所引入的硫酸与磷酸盐岩石中所含的钙之间发生明显的化学计量反应,而结晶的浆料中的游离 P_2O_5 含量则保持在38wt%至50wt%之间的高含量并且温度保持在70°C至90°C。令人惊讶地,这些条件产生了非常精细且稳定的二水合物晶体。然后对该浆料进行升温,在此期间,二水合物颗粒溶解并释放出未受浸蚀或共结晶的 P_2O_5 ,同时实现了具有良好过滤性的硫酸钙半水合物的结晶以及游离 SO_3 含量极低的磷酸的生产。应该注意的是, P_2O_5 含量低的矿物经常具有越来越高的杂质含量。杂质含量通常以

如下的比例来表示： $(Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO)/P_2O_5 \times 100$ ，也称为MER(微量元素比例)。磷酸盐被认为是典型的，其MER比例的范围为约5至8。

[0010] 超过10时，杂质含量非常重要，这是因为此时杂质开始在硫酸浸蚀矿物期间对石膏形式的硫酸钙的结晶产生不利影响。在此杂质含量水平下，磷酸的生产成为一个问题，这特别是因为影响二水合硫酸钙的结晶及其过滤的原因。因此，在浸蚀磷酸盐岩石后立即进行过滤的所有方法中，这都是一个明显的缺点。

[0011] 在诸如专利申请W02011/067321所描述的方法中，石膏的结晶也受到杂质的影响，但是由于其石膏并不旨在进行过滤，因此是无关紧要的。

[0012] 文献W02012/163425旨在开发一种通过浸蚀品质差的磷酸盐岩石来生产磷酸的方法，其中使用硫酸以使得能够从岩石中获得高品质的生产磷酸和良好的 P_2O_5 提取效率。此外，该方法必须能够在现有和传统设施中应用，并且不需要进行经济上不合理的昂贵的改造。根据该文献，该方法包括：在浸蚀过程中，在第一浆料中添加氟源，其中相对于磷酸盐岩石中所含的 P_2O_5 ，该氟源的氟含量的范围为1wt%至5wt%。浸蚀条件为使得能够在引入的硫酸与磷酸盐岩石中所含的钙之间提供基本化学计量的反应，其中该磷酸盐岩石主要为碳酸盐和钙磷酸盐的形式。由浸蚀产生的第一浆料的酸性水性相不包含或几乎不含游离硫酸，并且游离 P_2O_5 的含量相对较高。

[0013] 可以看出，由磷酸盐岩石生产磷酸的难以始终具有足够的浸蚀收率、品质合格的酸和或多或少易于变化的钙硫酸盐，在这种情况下，通常可接受的是，浓硫酸对磷酸盐岩石的浸蚀必须以化学计量反应来进行，以产生粗磷酸并确保 P_2O_5 的提取率是足够的并具有经济效益的。

[0014] 用硫酸通过化学计量反应对磷酸盐岩石进行浸蚀来生产磷酸的情况下，该反应记为：



[0016] 其中， SO_4/Ca 的摩尔比=3/3，即=1。

[0017] 还已知的是，如此生产的磷酸可以与石灰碱结合使用以生产食品级(用于人或动物)的磷酸氢钙(DCP)，或用于任何其他应用。

[0018] 文献GB-938468描述了利用盐酸由磷酸盐岩石或天然矿物来生产磷酸二氢钙(MCP)或磷酸氢钙(DCP)。

[0019] 文献W0 2015/082468描述了用盐酸浸蚀磷酸盐岩石。

[0020] 不幸的是，盐酸浸蚀方法需要DCP清除步骤，以消除例如在某些等级的工业DCP中不应存在的氯离子。使用盐酸的方法会产生残留的氯化钙，原料中的部分杂质会积聚在该氯化钙中。该方案需要额外的纯化处理才能实施。此外，浸蚀槽中盐酸的存在在温度高于或等于60°C时会导致设施中的腐蚀问题。

[0021] 从文献US3161466中我们还知道使用硫酸浸蚀磷酸盐岩石的方法。在该文献所描述的方法中，在浸蚀槽中进行第一次硫酸浸蚀，以获得糊状浆料，可以使该糊状浆料熟化或者将其转移到第二槽中，在该第二槽中，使其经受另外的酸浸蚀。该方法基于连续的pH控制、递增的pH增加，以用于使液相(液体)中存在的不同杂质选择性地沉淀。该液体包含大量的MCP和磷酸。

[0022] 不幸的是，该方法由于上述选择性沉淀而在每个步骤都需要严格的pH控制，而且

由于涉及到多个步骤以及处理磷酸盐岩石所需的时间而在经济上是不合理,因此该方法有局限性。

[0023] 最后,文献GB793801描述了另一种方法。在该文献中,所描述的方法包括用浓度为14%至62%的硫酸对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀。所描述的方法的目的是回收磷酸盐岩石中所含有的稀土。因此,关键步骤之一在于使磷酸盐岩石完全溶解以形成可从中提取稀土的液相。因此,该方法包括添加反应性二氧化硅以使稀土保持在溶液中,并且需要约24小时的浸蚀时间。该文献中所公开的 P_2O_5 相对于钙的含量(P_2O_5/Ca)为10/1至4/1。

[0024] 可以看出,该方法是费时的并且需要花费大量费用来处理磷酸盐岩石,但存在该方法能够通过提取具有重要市场价值的稀土而获利的事实。然而,在旨在生产经纯化的磷酸盐基物质的方法中,该方法的经济效益必然会受到质疑。

发明内容

[0025] 本发明的目的是通过提供在以下几方面之间具有最佳平衡的经济上可获利的方法来弥补现有技术的缺点:能耗、生产成本、生产设备中使用的材料的耐性和原料的灵活性。

[0026] 事实上,本发明的目的之一是提供一种能够处理具有高磷酸盐浓度的岩石以及具有低磷酸盐浓度和二次磷酸盐源的岩石的方法。

[0027] 为了解决这个问题,本发明涉及如在本文开篇所述,一种对含钙的磷酸盐源进行酸浸蚀以生产经纯化的磷酸盐基化合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0028] a) 用硫酸对所述磷酸盐源进行20分钟至180分钟的预定时间段的酸浸蚀,形成包含第一固体物质和第一液相的第一悬浮液,其中,所述第一固体物质处于悬浮状态,所述第一固体物质至少包含钙硫酸盐和杂质,所述第一液相包含磷酸和溶解的磷酸二氢钙,所述浸蚀在来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与钙的摩尔比介于0.6至0.8之间并且 P_2O_5 含量小于6%的投入条件下进行;

[0029] b) 对所述第一浆料进行第一过滤,以使所述第一固体物质与所述第一液相分离;以及

[0030] c) 从所述第一液相中回收经纯化的磷酸盐基化合物。

[0031] 有利地,所述 P_2O_5 含量为溶解在所述第一液相中的 P_2O_5 含量。

[0032] SO_4/Ca 的摩尔比限定了在投入试剂时对含Ca的磷酸盐源进行浸蚀所需的酸的量。

[0033] 有利地,所述酸浸蚀发生在1个、2个或更多个浸蚀槽中。可以看出,根据本发明的方法是在高度亚化学计量条件下的浸蚀方法,这是因为来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙之间的摩尔比(SO_4/Ca)介于0.6至0.8之间具有若干优点。首先,通过根据本发明的方法可以减少硫酸的消耗并且可以对多种磷酸盐源进行处理以生产多种经纯化的磷酸盐基化合物。实际上,根据本发明的方法可用于获得含有磷酸和磷酸二氢钙的液相,由其还可以得到磷酸氢钙,从而提供了很大的灵活性。实际上,可以对磷酸氢钙进行浸蚀以产生相对纯的磷酸及其衍生物。此外,浸蚀时段相对较短,从而通过与磷酸盐源有关的灵活性和获得的产品的多样性的共同作用降低了生产成本。由于降低的对反应环境的侵略性,维护成本也有所降低。

[0034] 为了实现来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与钙之间的摩尔比,钙含量主要

基于磷酸盐源中的钙含量,但是往往可以根据需要添加一些钙。

[0035] 有利地,根据本发明的方法包括以下步骤:

[0036] 在1个、2个或更多个浸蚀槽中,用硫酸对所述磷酸盐源进行20分钟至180分钟的预定时间段的酸浸蚀,形成含有第一固体物质和第一液相的第一悬浮液,其中,所述第一固体物质处于悬浮状态,所述第一固体物质至少包含钙硫酸盐和杂质,所述第一液相包含磷酸和溶解的磷酸二氢钙,所述浸蚀在来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙之间摩尔比为0.6到0.8并且浸蚀槽中的 P_2O_5 含量小于6%的投入条件下进行;

[0037] 对所述第一浆料进行第一过滤,以使所述第一固体物质与所述第一液相分离;以及

[0038] 从所述第一液相中回收经纯化的磷酸盐基化合物。

[0039] SO_4/Ca 的摩尔比限定了在一个或多个浸蚀槽中加入试剂时,浸蚀含Ca的磷酸盐源所需的酸的量。

[0040] 有利地,根据本发明的方法包括以下步骤:

[0041] 在1个、2个或更多个浸蚀槽中,用硫酸对所述磷酸盐源进行20分钟至180分钟的预定时间段的酸浸蚀,形成含有第一固体物质和第一液相的第一悬浮液,其中,第一固体物质处于悬浮状态,所述第一固体物质至少包含钙硫酸盐和杂质,所述第一液相包含磷酸和溶解的磷酸二氢钙,所述浸蚀在来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与钙之间的摩尔比为0.6到0.8并且一个或多个浸蚀槽中的 P_2O_5 含量小于6%的投入条件下进行;

[0042] 对所述第一浆料进行第一过滤,以使所述第一固体物质与所述第一液相分离;以及

[0043] 从所述第一液相中回收经纯化的磷酸盐基化合物。

[0044] SO_4/Ca 的摩尔比限定了在一个或多个浸蚀槽中的投入试剂时,浸蚀含Ca的磷酸盐源所需的酸的量。

[0045] 有利地,所述酸浸蚀的步骤a)包括:

[0046] 在一个浸蚀槽中进行酸浸蚀;或

[0047] 在添加有硫酸的第一浸蚀槽中进行酸浸蚀,随后将在第一浸蚀槽中已形成的或形成的第一悬浮液转移至未添加硫酸的第二浸蚀槽中;或

[0048] 在向两个连续的浸蚀槽中添加硫酸的情况下,在这两个槽中进行酸浸蚀;或

[0049] 在三个浸蚀槽中进行酸浸蚀;或

[0050] 在添加有硫酸的第一浸蚀槽中进行酸浸蚀,随后将在第一浸蚀槽中已形成的或形成的第一悬浮液转移至未添加硫酸的第二浸蚀槽和第三浸蚀槽中;或

[0051] 在添加有或未添加硫酸的第一浸蚀槽和第二浸蚀槽中进行酸浸蚀,然后将在第一浸蚀槽和第二浸蚀槽中已形成的或形成的所述第一悬浮液转移至未添加硫酸的第三浸蚀槽中。

[0052] 在本发明的一个具体实施方式中,根据本发明的方法包括以下步骤:

[0053] 在浸蚀槽中,用硫酸对所述磷酸盐源进行20分钟至180分钟的预定时间段的酸浸蚀,形成含有第一固体物质和第一液相的第一悬浮液,其中,第一固体物质处于悬浮状态,所述第一固体物质至少包含钙硫酸盐和杂质,所述第一液相包含磷酸和溶解的磷酸二氢钙,所述浸蚀在来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙之间的摩尔比为

0.6到0.8并且浸蚀槽中的 P_2O_5 含量小于6%的投入条件下;

[0054] 对所述第一浆料进行第一过滤,以使所述第一固体物质与所述第一液相分离;以及

[0055] 从所述第一液相中回收经纯化的磷酸盐基化合物。

[0056] SO_4/Ca 的摩尔比限定了在浸蚀槽中投入试剂时,浸蚀含Ca的磷酸盐源所需的酸的量。

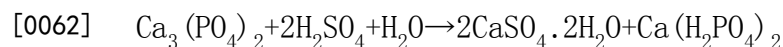
[0057] 在一个实施方式中,磷酸盐源不含任何的钙。“不含钙的磷酸盐源”是指相对于磷酸盐源的干物质的总重量(105℃干燥),钙含量为10wt%或更少,优选为5wt%或更少,优选为1wt%或更少,更优选为0.1wt%或更少,甚至更优选小于0.05wt%。

[0058] 不含钙的磷酸盐源可以是矿物来源或有机来源,例如有机废弃物的厌氧消化灰烬,例如肥料、废水处理厂的污泥、堆肥、粪便,金属工业或化学工业(包括磷酸盐化学、食品化学)的残余物、废水厂的污泥、人造肥料、肥料、粪便和有机废弃物。它们也可以以铁、铝、铅、锌和镁的磷酸盐形式存在。在该实施方式中,将钙添加到磷酸盐源中,以使浸蚀槽中的 SO_4/Ca 摩尔比达到0.6至0.8。

[0059] 出人意料的是,似乎可以采用高度亚化学计量比条件(使用少量硫酸来浸蚀磷酸盐源)与缩短的浸蚀时段的结合,以生产含有易于回收且经济可行的磷酸盐的经纯化的化合物,虽然一个或多个浸蚀槽中的 P_2O_5 的浓度降低了,但其仍具有可用于随后的生产的足够纯度,这些后续生产包括但不限于以工业规模的生产食品级DCP。因此,在根据本发明的方法中,无论磷酸盐源是否具有高磷酸盐浓度,从多种磷酸盐源中提取 P_2O_5 是最佳的。这意味着,一旦在生产场所实施该方法,则工业家就可以开采具有高钙磷酸盐浓度的常规矿石,也可以开采具有较低钙磷酸盐浓度或含钙磷酸的任何次级产品的矿石。

[0060] 通过使用来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙之间0.6至0.8的摩尔比,固体物质与液相之比较低,即悬浮液密度较低。存在于一个或多个浸蚀槽中的硫酸盐主要来自矿石,但也可能来自磷酸盐源并且可能来自于稀释水。实际上,一个或多个浸蚀槽中的固体物质的含量通常小于16%,优选范围为4%至15%,从而提供悬浮液而不是浆料,并且固体物质以低含量存在,这在如下的磷酸盐源的处理方法中通常是反直觉的,在该磷酸盐源的处理方法中,浸蚀时间短、硫酸被稀释并且过滤步骤是必需的。

[0061] 在根据本发明的方法中,反应是亚化学计量的,以及具有以下反应式:



[0063] 其中理论 SO_4/Ca 摩尔比为约0.66。

[0064] 通过采用来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙的摩尔比的范围为0.6至0.8,与理论 SO_4/Ca 比尽可能地接近,浸蚀条件使得能够主要保持在钙与磷酸根离子的沉淀曲线下,并因此产生可溶于酸性液相的MCP,其中测得 P_2O_5 的提取率超过90%。

[0065] 在一具体实施方式中,如果磷酸盐源不含钙,则可以通过在体系中添加钙来使得来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与钙摩尔比为0.6至0.8。

[0066] 术语“使用矿物酸,优选硫酸对磷酸盐源进行预定时间段的酸浸蚀”应被理解为,预定时段是用于分批浸蚀或连续浸蚀期间在一个或多个浸蚀槽,其中可能的再循环阶段中花费的平均时间,如下所述。

[0067] 在根据本发明的方法中,第一固体物质包括未浸蚀的钙磷酸盐和钙硫酸盐(硫酸钙半水合物、无水合物或石膏)和杂质。钙硫酸盐主要以石膏的形式存在(硫酸钙二水合物)。

[0068] 术语“磷酸二氢钙”用于表示具有通式 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP)的化合物,其已知有以多种名称,诸如磷酸一钙、一代磷酸钙、二磷酸钙、酸性磷酸钙、酸式磷酸钙、单碱磷酸钙、磷酸二氢钙。

[0069] 有利地,预定时段小于120分钟,优选小于90分钟,甚至更优选小于60分钟,并且尤其小于45分钟,甚至更尤其约为30分钟。

[0070] 可以看出,可以缩短发生酸浸蚀的预定时段,以达到短至60分钟,尤其45分钟,甚至30分钟的浸蚀时间。

[0071] 在一个特定实施方式中,一个或多个浸蚀槽中的 P_2O_5 含量小于5%,优选 P_2O_5 的范围为0.5%至4%,并且优选范围为1.5%至3%。

[0072] 实际上,在根据本发明的方法中,浸蚀介质中 P_2O_5 的含量相对较低,但是最终出乎意料地,该 P_2O_5 足够纯,可被作为经纯化的磷酸盐基化合物回收。

[0073] 在根据本发明的方法的另一优选的实施方式中,所述浸蚀在环境温度下进行。

[0074] 在根据本发明方法的优选实施方式中,所述浸蚀在90°C或更低,优选80°C或更低,优选75°C或更低,更优选60°C或更低,优选高于40°C的温度下于一个或多个浸蚀槽中进行。

[0075] 实际上,在本发明中,已经观察到,可以在通常较低的温度(肯定在40°C至60°C的温度)下进行酸浸蚀来处理矿石,从而消除了对热输入的需求并且从能耗的角度进一步降低了生产成本,同时使用了稀硫酸,从而减少了经纯化的磷酸盐基化合物中 SO_3 的残留。

[0076] 有利地,硫酸特别是在添加到浸蚀槽之前为稀硫酸,这降低了对于高浓度磷酸盐和低浓度磷酸盐的两种磷酸盐源的处理成本,同时还降低了液相中 SO_3 的含量。

[0077] 有利地,在根据本发明的方法中,相对于稀硫酸的总重量,所述稀硫酸具有小于14wt%,优选13wt%或更小,优选10wt%或更小,更特别是范围为0.5wt%至9wt%,优选范围为3wt%至7wt%,甚至更优选为约5wt%的 H_2SO_4 浓度。

[0078] 在另一实施方式中,硫酸是浓硫酸,并且,具体地,在一个或多个浸蚀槽中对其进行稀释,其中稀释水可以是饮用水、河水、海水、再循环水或得自于DCP生产过程中的水。

[0079] 如前所述,来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙的摩尔比的范围为0.6至0.8,该摩尔比足够低至接近最佳理论值,且能够使MCP和磷酸保持在液相中。面临的挑战是如何在使钙磷酸盐不沉淀的情况下达到硫酸钙的溶解度。因此,有利地,当硫酸为稀硫酸并且相对于稀硫酸的总重量,具有小于14wt%,优选10wt%或更小,甚至范围为0.5wt%至9wt%的 H_2SO_4 的浓度连同缩短的预定酸浸蚀的持续时间,通过降低溶液中的钙与磷酸根离子沉淀的风险并从而有利于在一个或多个浸蚀槽中形成液相形式而非沉淀形式的MCP和磷酸(这是因为一个或多个浸蚀槽中的反应介质已充分稀释以防止磷酸钙盐沉淀)来实现了最佳。只有钙硫酸盐,优选石膏以低于浸蚀磷酸盐源的传统方法中的量的量来沉淀。因此,在根据本发明的方法中,能够使用收回或回收的弱酸。

[0080] 在根据本发明的方法中,硫酸可以从磷酸盐工业、金属工业、化学工业等的现有流程中回收的稀硫酸。例如,可将在通过沉淀生产DCP后回收的液相再循环以稀释硫酸浸蚀溶液。优选地,将浸蚀硫酸储存在储存槽中。因此,浸蚀硫酸可以来自其他步骤的再循环,或

者得自于浓酸(浓度为98%或更低的硫酸)的稀释,其中该浓酸可以用水或在例如通过沉淀产生DCP之后回收的液相(第二液相)来稀释。优选地,在填充浸蚀槽期间,在管道中对硫酸进行稀释。

[0081] 更具体地,在根据本发明的方法中,来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与磷酸盐源中存在的钙的摩尔比的范围为0.68至0.78,优选为0.7至0.75。

[0082] 更具体地,在根据本发明的方法中,来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与钙的摩尔比的范围在投入时为0.68至0.78,优选为0.7至0.75。

[0083] 优选地,根据本发明的方法包括在过滤之前,将碱加入至所述第一悬浮液。

[0084] 将碱加入至所述第一悬浮液能够在过滤之前使钙氟化物沉淀(预中和),这取决于所需的最终化合物及其预期用途而可能是有利的。如果所添加的碱是钙碱性化合物,诸如粉末形式或石灰乳的生石灰或消石灰,或甚至石灰石,则有利于在过滤前形成石膏,这会减少液相中残余的 SO_3 含量。

[0085] 在另一实施方式中,根据本发明的方法包括:在所述从第一液相回收经纯化的磷酸盐基化合物的步骤之前,在过滤后向所述第一液相中添加碱,形成第二悬浮液,所述第二悬浮液包括悬浮在第二液相中的第二固体物质;以及过滤所述第二悬浮液以使悬浮液中的所述第二固体物质与所述第二液相分离,由此从源自具有低含量的第二固体物质的第一液相的第二液相中回收所述第二经纯化的磷酸盐基化合物,其中所述第二固体物质主要是氟化钙。

[0086] 在该实施方式中,如果在过滤之前已经添加了碱,则氟化钙已经在过滤期间被除去并且存在于第一固体物质中,而不管所需的经纯化的磷酸盐基化合物是DCP还是MCP和磷酸。DCP的生产依赖于向MCP中添加钙碱(中和),从而使得在如果氟化钙未事先被除去时导致氟化钙的沉淀。

[0087] 如果在过滤第一悬浮液之前未添加碱,则所述固体物质基本上包含钙硫酸盐化合物(硫酸钙半水合物、无水合物或石膏)、杂质和未浸蚀的磷酸盐,而氟仍处于第一液相中。

[0088] 当以可控的方式将碱添加到固体物质含量显著降低但仍含有氟的液相中时,可以选择性地除去氟化钙。在这种情况下,在随后可以考虑进行不同的步骤。

[0089] 如果由此从第二液相中回收的经纯化的磷酸盐基化合物是MCP和/或磷酸,则为了该目的而对第二液相进行回收和处理。

[0090] 如果由此从第二液相中回收的经纯化的磷酸盐基化合物是DCP,则通过在随后添加钙碱,诸如粉末形式或石灰乳的生石灰或消石灰,或石灰石来对第二液相进行处理。在这种情况下,在将钙碱添加到具有低氟化物含量的第二液相中而形成第三悬浮液,然后对该第三悬浮液进行过滤以回收含有DCP的第三固相。

[0091] 当然,当DCP可以含有氟或所使用的磷酸盐源不含氟时,通过向第一液相中添加钙碱,诸如生石灰、消石灰、石灰粉或石灰乳,或甚至石灰石来形成第二悬浮液,然后对该第二悬浮液进行过滤以一方面分离出含有DCP的第二种固体物质,并且另一方面分离出形成残余水的第二液相,其中该第二液相可进行再循环以形成用于对磷酸盐源进行酸浸蚀或者用于对浸蚀槽进行稀释的硫酸溶液。在这种情况下,不需要控制地添加碱以选择性沉淀氟化物。

[0092] 在一具体且优选的实施方式中,在过滤出第一固体物质之前,添加碱以使氟化物

沉淀并且从具有钙硫酸盐和未浸蚀的钙磷酸盐的第一液相中除去该氟化物。然后,随后通过添加钙碱,诸如生石灰、消石灰、粉末形式或石灰乳形式的石灰,或甚至石灰石来对第一液相进行处理,以形成含有沉淀的DCP作为第二固体物质的第二悬浮液,然后通过过滤、离心、倾析或任何其他固液分离方法从第二悬浮液中回收该第二固体物质。

[0093] 不管DCP是由第一液相形成还是由第二液相形成,如上所述,将化学计量的钙碱添加到例如在中和反应器中的第一液相或第二液相中以使DCP沉淀,其中优选将pH值的范围控制为5至6。

[0094] 使DCP沉淀的优选方式是向第一液相或第二液相中添加精细研磨的石灰石以中和含有MCP和磷酸的液相。中和优选进行至少30分钟以使中和反应完全并使CO₂完全释放。在优选的实施方式中,为了获得范围为5至6的pH值,加入石灰乳以确保DCP完全沉淀,从而能够提取残余液体中所有的P₂O₅。

[0095] 更具体地,在根据本发明的方法中,通过将所述第一液相分离的所述固体物质引入第一悬浮液来部分地或全部地再循环。

[0096] 实际上,有利的是增加在浸蚀槽中或在过滤装置中的第一悬浮液中的固体物质含量,以有助于过滤该第一悬浮液或能够处理对第一固体物质中存在的残余钙磷酸盐。

[0097] 含有钙硫酸盐和可能的钙氟化物的第一悬浮液优选通过任何液/固分离方法(诸如过滤装置、由申请人制造的旋转过滤器),通过离心、倾析、旋液分离器或带式过滤器来进行回收,以使第一固体物质与第一液相分离。第一液相是P₂O₅的稀溶液,其中含有稍微过量,例如范围为0.05%至0.6%,优选为0.1%至0.25%的硫酸盐。

[0098] 在过滤期间,可以用水对过滤装置进行清洗,以去除滤饼的间隙水并回收残留在硫酸钙饼中的痕量P₂O₅。清洗并分离硫酸钙。然而,在进行该操作之前,使硫酸钙在一个或多个浸蚀槽中再循环以改进磷酸盐源的浸蚀条件,并且从而改进形成第一固体物质的硫酸钙的沉淀并促进其过滤。

[0099] 因此,可以设想的是,再循环操作通过将一部分经清洁的硫酸钙再循环到浸蚀槽来进行,以使硫酸钙的悬浮液密度相对于悬浮液的总重量增加至显著超过10wt%。

[0100] 还可以设想的是,再循环通过在分离之前设置第一悬浮液的增稠剂来进行,从而使得能够对增稠的悬浮液的一部分进行取样并将其返回到浸蚀槽。

[0101] 该再循环增加了悬浮液或一个或多个浸蚀槽中的固体物质的密度,并有助于从介质和/或浸蚀槽中消除硫酸钙过饱和;这防止了该悬浮液的不受控制的晶核化,并使得能够在第一悬浮液中获得结晶的硫酸钙颗粒。该再循环还防止了阻止硫酸对矿物的浸蚀反应的反应。

[0102] 在根据本发明的另一实施方式中,与所述第二液相分离的所述第二固体物质通过引入到所述第一悬浮液和所述第二悬浮液中而进行再循环。优选地,当所述第二固体物质是氟化钙时,对其不进行再循环。

[0103] 为此目的,在某些情况下,如果过滤由于固体物质含量低而变得复杂,则有利的是通过将第二固体物质引入到第一悬浮液或第二悬浮液中来增加固体物质含量,例如添加晶种。

[0104] 实际上,当生产DCP时,将含有DCP的悬浮液过滤或离心,以使DCP与液相分离。由于液相实际上是水,因此无需清洗分离的DCP滤饼,并且液相可以有利地在硫酸槽、管道中再

循环或者直接在一个或多个浸蚀槽中再循环。在某些情况下,当适当地进行第一液相的纯化时,减少了杂质的量,这有利于对分离DCP之后回收的液相实施再循环。

[0105] 优选地,所述磷酸盐源定义为含有磷酸盐的任何有机物质或矿物质,其相对于干物质(105°C干燥)的总重量包含至少45wt%,优选40wt%或更少,优选30wt%或更少,优选20wt%或更少,优选10%wt%或更少的 P_2O_5 。在该磷酸盐源中,钙可以与磷酸根离子、磷酸氢根离子和/或磷酸二氢根离子键合或不键合。所述源可以选自以下项的组:传统的磷酸盐岩石; P_2O_5 含量低的磷酸盐岩石;各种矿物源或有机源的灰烬,例如有机废弃物(如肥料)的厌氧消化灰烬、废水处理厂的污泥、堆肥、粪便、金属工业或化学工业(包括磷酸盐化学、食品化学)的残留物、废水厂的污泥、鸟粪、骨灰、肥料、粪便和有机废弃物。

[0106] 在另一实施方式中,磷酸盐源不含任何的钙。例如,在该实施方式中,相对于干物质的总重量(105°C干燥),磷酸盐源的钙含量为5wt%,优选为1wt%,更优选为0.1wt%或更少。这些磷酸盐源包括铁磷酸盐、铝磷酸盐或有机磷酸盐。在这种方式中,钙可以以石灰、石灰乳、碳酸钙、氯化钙以及可能地以含钙的磷酸盐岩石的形式添加。来自硫酸和可能来自磷酸盐源的硫酸根与添加的钙之间的摩尔比的范围为0.6至0.8。

[0107] 一般而言,在钙缺乏的情况下,该可以以石灰、石灰乳、碳酸钙、氯化钙以及可能的含钙的磷酸盐岩石的形式添加。

[0108] 在本发明中,术语“传统磷酸盐岩石”用于描述典型的 P_2O_5 分析大于25%且可以增强或不增强的岩石,即,该岩石经受几种物理化学处理(研磨、筛分、清洗,浮选)以增加岩石的滴度(P_2O_5)。

[0109] 在本发明中,术语“ P_2O_5 含量低的磷酸盐岩石”用于描述小于25%,优选20%的典型的 P_2O_5 分析。

[0110] 术语“灰烬、废水处理厂的污泥、骨灰、肥料或磷酸盐含量相对于原料的总重量为 P_2O_5 重量的40%或更少的任何原料”用来描述通常难以回收的二次磷酸盐源,例如来自废水处理厂的污泥的灰烬、植物材料(木材、麦麸)、小火烧成的灰烬、焚化废弃物或用于发电的生物质的副产品。

[0111] 更具体地,在根据本发明的方法中,所述经纯化的磷酸盐基化合物为磷酸二氢钙MCP、磷酸氢钙DCP,更尤其为食品级磷酸氢钙DCP(供人或动物消耗),磷酸及其衍生物,例如直接源自所述第一液相的酸或由所述DCP生产的磷酸。

[0112] 术语“磷酸氢钙(DCP)”用于表示具有式 $CaHPO_4$ 的二碱式磷酸钙或磷酸氢钙,其可以是无水形式(DCPA)或二水合物的形式(DCPD)。

[0113] 术语“食品级磷酸氢钙(DCP)”应理解为用于动物食用(特别是饲料级和宠物食品)、人类食用以及牙科和口腔护理行业的任何DCP。

[0114] 在根据本发明方法的优选实施方式中,所述第二液相通过被引入到所述一个或多个浸蚀槽中来进行再循环。

[0115] 在所附权利要求中示出了根据本发明方法的其他实施方式。

[0116] 本发明还涉及无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP,其具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.025wt%或更少的氯化物含量,和/或相对于所述磷酸氢钙的总重量,2wt%或更少的氟化物含量,和/或相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.15wt%或更少的 Na_2O 含量。

[0117] 更具体地,本发明涉及无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP,其具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.02wt%或更少的氯化物含量,和/或相对于所述磷酸氢钙的总重量,1wt%或更少的氟化物含量,该磷酸氢钙特别是作为动物饲料的添加剂。

[0118] 替代性地,本发明涉及无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP,其具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.02wt%或更少的氯化物含量,更具体地,该磷酸氢钙作为化肥成分,或作为被浸蚀以生产磷酸的磷酸盐源。

[0119] 在所附的权利要求中示出了根据本发明的磷酸氢钙的其他实施方式。

[0120] 本发明还涉及根据本发明的磷酸氢钙DCP在动物饲料,特别是饲料等级(牛、家禽、水产养殖、养猪业)和宠物的动物饲料中的用途,所述磷酸氢钙DCP为无水形式或二水合物形式,并且具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.02wt%或更少的氯化物含量,以及相对于所述磷酸氢钙的总重量,1wt%或更少的氟化物含量。

[0121] 本发明还涉及根据本发明磷酸氢钙DCP特别是作为用于化肥的成分或作为用于产生磷酸的磷酸盐源的用途,所述磷酸氢钙DCP为无水形式或二水合物的形式,并且具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.02wt%或更少的氯化物含量。

[0122] 本发明还涉及通过根据本发明的方法获得的无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP。

[0123] 有利地,根据本发明的方法获得的无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.025wt%或更少的氯化物含量,和/或相对于所述磷酸氢钙的总重量,2wt%或更少的氟化物含量,和/或相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.15wt%或更少的 Na_2O 含量。

[0124] 更具体地,根据本发明的方法获得的无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,0.02wt%或更少的氯化物含量。

[0125] 有利地,根据本发明的方法获得的无水形式或二水合物形式的磷酸氢钙DCP具有相对于所述磷酸氢钙的总重量,1wt%或更少的氟化物含量。

具体实施方式

[0126] 通过下文参照实施例给出但不限于此的描述,将更加明确本发明的其他特征、细节和优点。

[0127] 根据本发明的方法具有一系列优点,这些优点使得能够实施竞争性方法。实际上,本发明的方法可以使用稀硫酸或再循环的硫酸,其具有相对于稀硫酸的总重量,例如小于14wt%,优选地在0.5wt%至10wt%之间,特别是在1wt%至7wt%之间,更特别是在2wt%至5wt%之间,更特别是在3wt%至4wt%之间浓度,从而降低了原料的成本。没有限制,该硫酸可以用于浸蚀各种磷酸盐源,例如具有低 P_2O_5 含量或次级磷源的岩石。

[0128] 通过在根据本发明的亚化学计量条件下以例如0.68至0.8之间的 SO_4/Ca 比进行,能够节省20%至25%的 H_2SO_4 ,并且使提取效率有利地大于85%,并且优选大于90%。

[0129] 浸蚀时间相对较短,缩短至90分钟或更短,例如30分钟至60分钟之间。

[0130] 相对于传统的浸蚀方法,浸蚀温度也相对较低,例如在40°C至60°C之间,而传统的浸蚀温度在75°C至95°C之间,这使得能够实现良好的节能效果。

[0131] 相对于第一液相的总重量,第一悬浮液的液相中的 P_2O_5 含量的范围优选在1wt%至

5wt%之间,特别是在1.5wt%至3.5wt%之间,并且甚至在2wt%至3wt%之间。

[0132] 根据本发明的方法可以进一步用于使磷酸盐源中所含有的As、Al、U、Th和Na相对于这些元素的初始重量的纯化率大于50%,优选大于60%。

[0133] 更具体地,本发明涉及但不限于如下的DCP,该DCP例如通过根据本发明的方法获得并且具有适用于人类或动物食用的食物中的氯化物含量和氟化物含量,即相对于该DCP的总重量,小于0.025wt%的氯化物含量,甚至达到低至1ppm的含量,以及小于2wt%的氟化物含量,甚至达到低至0.1wt%的含量。

[0134] 优选地,由于被高度稀释的硫酸浸蚀,DCP包含低含量的残余 SO_3 。在某些实施方式中,相对于DCP的总重量, Na_2O 含量也小于0.15wt%。

[0135] 在有利的DCP产品中,相对于DCP的总重量, MgO 含量也小于1wt%。

[0136] 更特别地,根据本发明的有利的DCP具有相对于DCP,小于100ppm,优选小于50ppm,更特别是小于10ppm,更特别是小于1ppm的Sr含量。

[0137] 根据本发明的DCP进一步具有相对于DCP,通常小于5ppm的Th含量。

[0138] 类似地,相对于DCP,根据本发明的DCP中的Mn含量小于10ppm。

[0139] 通常,相对于DCP,根据本发明的DCP中的Mo含量小于2ppm。

[0140] 最后,根据本发明的DCP优选具有小于32ppm的 U_3O_8 含量。

[0141] 本发明的另一个目的是提供一种磷酸氢钙DCP组合物,该磷酸氢钙DCP组合物包含

[0142] a) 相对于该磷酸氢钙的总重量的40wt%或更高的CaO含量,

[0143] b) 相对于该磷酸氢钙的总重量的0.020wt%或更少的氯化物含量,

[0144] c) 相对于该磷酸氢钙的总重量的2wt%或更少的氟化物含量,

[0145] d) 相对于该磷酸氢钙的总重量的0.15wt%或更少的 Na_2O 含量。

[0146] 可以看出,根据本发明的DCP具有用于人和动物食物以及技术应用中所需的品质。

[0147] 实施例

[0148] 实施例1.-实验室规模的对磷酸盐源进行浸蚀

[0149] 在30分钟的浸蚀时段期间,于60°C的浸蚀温度下使100g的磷酸盐源(磷酸盐岩石)与稀释至浓度为2%的硫酸进行接触,其中 SO_4/Ca 摩尔比为0.8,其中该磷酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有30.5g的 P_2O_5 、49.5wt%的当量CaO、3.95wt%的氟、0.308wt%的当量 Fe_2O_3 、0.547wt%的当量 Al_2O_3 和0.303wt%的当量 MgO 。 SO_4/Ca 摩尔比限定了在浸蚀槽投入时,浸蚀含Ca的磷酸盐源所需的酸的量。

[0150] 一旦添加了添加剂,将组合物搅拌半小时,然后进行过滤。

[0151] 然后将悬浮液在布氏漏斗中真空过滤。记录由此获得的不同量,并对钙磷酸盐和液相产物进行分析。

[0152] 在实验室方案中,采用批次处理,无需进行清洗。然而,对清洗进行外推并计算滤饼的浸渍液体中的 P_2O_5 的量。

[0153] 浸蚀产率通过以下计算公式来计算:(滤液中 P_2O_5 的质量+滤饼的浸渍液中 P_2O_5 的质量)/(磷酸盐源中 P_2O_5 的总质量)。浸渍液中的 P_2O_5 含量对应于在工业过程中能够通过清洗滤饼回收的 P_2O_5 。

[0154] 所添加的稀硫酸的量为3499g,其中 SO_4 含量为70.2g。由于磷酸盐源的钙含量, $\text{SO}_4/$

Ca比为0.8。

[0155] 所回收的液相的体积为3.09升,重量为3125g,并且pH为2.1。相对于液相的总重量,液相中的 P_2O_5 含量为0.83wt%,并且 SO_3 含量为0.16wt%。浸渍液中 P_2O_5 的质量为1.2g。

[0156] 第一溶液中的CaO/ P_2O_5 摩尔比为0.58,而相对于液相的重量,液相中的残余CaO含量为0.19wt%。

[0157] 对 P_2O_5 的浸蚀产率为89%。可以看出,尽管使用2%的低浓度硫酸且亚化学计量浸蚀条件以及仅30分钟的总浸蚀时段,但对 P_2O_5 的浸蚀率仍然显著较高。

[0158] 实施例2.-实验室规模的对磷酸盐源进行浸蚀

[0159] 根据实施例1的方案,在30分钟的浸蚀时段期间,于40℃的浸蚀温度下,使150g的磷酸盐源(岩石)与稀释至浓度为5%的硫酸进行接触,其中 SO_4/Ca 摩尔比为0.8,其中该磷酸盐源(岩石)相对于该磷酸盐源的重量,含有15.8g的 P_2O_5 、27.6wt%的当量CaO、2.2wt%的氟、2.37wt%的当量 Fe_2O_3 、2.88wt%的当量 Al_2O_3 和0.416wt%的当量MgO。

[0160] 所添加的稀硫酸的量为1131g,其中 SO_4 含量为61.0g。由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 比为0.8。

[0161] 所回收的液相的体积为0.955升,重量为976g,并且pH为1.8。相对于液相的总重量,液相中的 P_2O_5 含量为1.97wt%,并且 SO_3 含量为0.27wt%。浸渍液中 P_2O_5 的质量为3.24g。

[0162] 第一溶液中的CaO/ P_2O_5 摩尔比为0.43,而相对于液相的重量,液相中的残余CaO含量为0.33wt%。

[0163] 对 P_2O_5 的浸蚀产率为95%。可以看出,尽管使用5%的低浓度硫酸以及非常低磷酸盐含量的磷酸盐源并且采用亚化学计量的浸蚀条件以及仅30分钟的总浸蚀时段,但对 P_2O_5 的浸蚀率仍然显著较高。

[0164] 实施例3.-实验室规模的对磷酸盐源进行浸蚀

[0165] 根据实施例1的方案,在30分钟的浸蚀时段期间,于60℃的浸蚀温度下,使100g的磷酸盐源(磷酸盐岩石)与稀释至浓度为5%的硫酸进行接触,其中 SO_4/Ca 摩尔比为0.8,其中该磷酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有30.5g的 P_2O_5 、49.5wt%的当量CaO、3.95wt%的氟、0.308wt%的当量 Fe_2O_3 、0.547wt%的当量 Al_2O_3 和0.303wt%的当量MgO。

[0166] 所添加的稀硫酸的量为1398g,其中 SO_4 含量为70.1g。由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 比为0.8。

[0167] 所回收的液相的体积为1.13升,重量为1161g,并且pH为2.2。相对于液相的总重量,液相中的 P_2O_5 含量为2wt%,并且 SO_3 含量为0.20wt%。浸渍液中 P_2O_5 的质量为2.6g。

[0168] 第一溶液中的CaO/ P_2O_5 摩尔比为0.38,而相对于液相的重量,液相中的残余CaO含量为0.30wt%。

[0169] 对 P_2O_5 的浸蚀产率为85%。可以看出,尽管使用5%的低浓度硫酸以及亚化学计量的浸蚀条件且其中仅为30分钟的总浸蚀时段,但对 P_2O_5 的浸蚀率仍然显著较高。

[0170] 比较例1.-实验室规模的对磷酸盐源进行浸蚀

[0171] 根据实施例1的方案,在30分钟的浸蚀时段期间,于60℃的浸蚀温度下,使100g的磷酸盐源(磷酸盐岩石)与稀释至浓度为5%的硫酸进行接触,但是在该情况下, SO_4/Ca 摩尔比为1,其中该磷酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有30.5g的 P_2O_5 、49.5wt%的当量CaO、3.95wt%的氟、0.308wt%的当量 Fe_2O_3 、0.547wt%的当量 Al_2O_3 和0.303wt%的当量MgO。

[0172] 所添加的稀硫酸的量为1747g,其中 SO_4 含量为87.2g。由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 比为1。

[0173] 所回收的液相的体积为1.4升,重量为1429g,并且pH为2.1。相对于液相的总重量,液相中的 P_2O_5 含量为1.63wt%,并且 SO_3 含量为0.61wt%。浸渍液中 P_2O_5 的质量为3.5g。

[0174] 第一溶液中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比为0.26,而相对于液相的重量,液相中的残余 CaO 含量为0.17wt%。

[0175] 对 P_2O_5 的浸蚀产率为88%。可以看出,对于相似水平的浸蚀产率,以化学计量条件进行的比较例所消耗的硫酸更高。用于中和所需的钙源也将显著更高。

[0176] 实施例4.-中试规模的对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀

[0177] 该中试项目包括3个带有油加热双壳的恒温搅拌槽。这些槽是连续的溢流槽;前两个槽具有20升的容量,且第三个槽具有30升的容量并且仅用作过滤前的缓冲槽。

[0178] 将10升水倒入第一个槽中,并将其加热到工作温度。将磷酸盐源和稀硫酸以与所需浸蚀条件(SO_4/Ca 比、用于浸蚀磷酸源的浸蚀持续时间和 H_2SO_4 浓度、浸蚀槽中的 P_2O_5 含量)相对应的流量添加到第一反应器中。

[0179] 所产生的悬浮液溢出到第二反应器中。第二反应器配置用于在过滤之前进行中和。过滤之前的中和不是系统地进行。

[0180] 悬浮液最终溢出到供应过滤单元的第三反应器中。

[0181] 每30分钟过滤一次悬浮量。交替执行两种类型的过滤:

[0182] 在浸蚀反应器中进行用于再循环的过滤:未清洁滤饼,而是将该滤饼在第一(浸蚀)反应器中再循环,以增加反应介质中固体的比例。将液相(滤液)倒入大桶中并储存用于中和和产生DCP步骤。在工业规模上肯定不需要进行该过滤步骤。当然,可以进行该过滤步骤,但这不是必需的。对于中试规模项目,因为该步骤优选地能增加浸蚀反应器中的固体物质的含量,因此可有利地进行该步骤。

[0183] 用于生产硫酸钙的过滤:在这种情况下,用预定量的水清洗硫酸钙饼,以回收浸渍液中所含有的 P_2O_5 。将液相和清洗滤液倒入滤液回收桶中。移走硫酸钙以进行排空。

[0184] 使设备处于稳定状态,收集硫酸钙和液相(滤液)样品进行分析,并且还对不同的产物进行分析。

[0185] 如下计算产率:液相中 P_2O_5 的质量(g/h)/磷酸盐源中 P_2O_5 的质量(g/h)。

[0186] 在相对于稀酸的重量被稀释到10wt%的硫酸的存在下,将岩石形式的磷酸盐源添加到浸蚀槽中,其中 SO_4/Ca 摩尔比为0.8,其中该岩石形式的磷酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有30.3wt%的 P_2O_5 、47.6wt%的当量 CaO 、3.68wt%的氟,0.144wt%的当量 Fe_2O_3 、0.18wt%的当量 Al_2O_3 以及0.542wt%的当量 MgO 。浸蚀温度为60°C,并且浸蚀持续时间约为1小时。浸蚀槽中的pH为2.04。岩石的流量为2.67kg/h,并且酸的流量为17.5L/h。相对于悬浮液的总重量,浸蚀悬浮液中的 P_2O_5 含量为4.5wt%。

[0187] 在过滤期间,所回收的液相的流量为16.13kg/h。

[0188] 浸蚀产率为93%。

[0189] 可以看出,通过中试项目证实了实验室试验,并且在稀硫酸存在下以及浸蚀槽中低 P_2O_5 含量(<6%)和短浸蚀时段的条件下,对磷酸盐岩石的浸蚀产率在以亚化学计量条件进行时尤其高。

[0190] 实施例5.-中试规模的对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀

[0191] 所进行的中试与实施例4的中试相同,并且采用与实施例4相同的方法。

[0192] 在相对于稀酸的重量被稀释到5wt%的硫酸的存在下,将与实施例4相同的磷酸盐源添加到浸蚀槽中,其中由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 摩尔比为0.7。浸蚀温度为60℃,并且浸蚀持续时间约为1小时。浸蚀槽中的pH为2.5。岩石的流量为3kg/h,酸的流量为35.6L/h。相对于悬浮液的总重量,浸蚀悬浮液中的 P_2O_5 含量为2.32wt%。

[0193] 在过滤期间,所回收的液相的流量为35.44kg/h。

[0194] 浸蚀产率为94%。

[0195] 可以看出,相对于实施例4,尽管硫酸以其稀释后的两倍存在,但 P_2O_5 产率甚至更高。

[0196] 实施例6.-中试规模的对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀

[0197] 进行与实施例4相同的中试项目,采用与实施例4相同的方法,除了在第二反应器,即在过滤前的中和反应器中,通过添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 石灰乳来将pH调节至2.48。

[0198] 在相对于稀酸的重量被稀释到5wt%的硫酸的存在下,将岩石形式的磷酸盐源添加到浸蚀槽中,其中,由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 比为0.8,其中该硫酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有34.9wt%的 P_2O_5 、49.8wt%的当量 CaO 、3.78wt%的氟、0.136wt%的当量 Fe_2O_3 、0.386wt%的当量 Al_2O_3 和0.156wt%的当量 MgO 。浸蚀温度为60℃,并且浸蚀持续时间约为1小时。浸蚀槽中的pH为2。岩石的流量为2.6kg/h,酸的流量为35.7L/h。相对于悬浮液的总重量,浸蚀悬浮液中的 P_2O_5 含量为2.10wt%。

[0199] 在过滤期间,所回收的液相的流量为38.22kg/h。

[0200] 浸蚀产率为92%。

[0201] 实施例7.-中试规模的对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀

[0202] 进行与实施例4相同的中试项目,并且采用与实施例4相同的方法。

[0203] 在相对于稀酸的重量被稀释到5wt%的硫酸的存在下,将岩石形式的磷酸盐源添加到浸蚀槽中,其中,由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 比为0.8,其中该磷酸盐源相对于该磷酸盐源的重量,含有24.90wt%的 P_2O_5 、40.5wt%的当量 CaO 、2.54wt%的氟、3.97wt%的当量 Fe_2O_3 、1.13wt%的当量 Al_2O_3 和1.88wt%的当量 MgO 。浸蚀温度为60℃,并且浸蚀持续时间约为1小时。浸蚀槽中的pH为1.95。岩石的流量为3.19kg/h,酸的流量为34.5L/h。相对于悬浮液的总重量,浸蚀悬浮液中的 P_2O_5 含量为1.82wt%。

[0204] 在过滤期间,所回收的液相的流量为37.91kg/h。

[0205] 浸蚀产率为90%。

[0206] 实施例8.-中试规模的由磷酸盐岩石生产DCP

[0207] 为了生产DCP,在第一次浸蚀以独立方式使用为进行岩石的浸蚀而进行的中试。因此,按顺序使用设备的项目。

[0208] 所进行的中试与实施例4的中试相同。在该实施例中,通过以下方式进行中和来对从实施例7的过滤中回收的液相进行处理以使DCP沉淀:

[0209] 将生石灰(或石灰石)添加到反应器中的标称流量中,该反应器中还引入了从实施例7中回收的液相,并定期控制pH值。

[0210] 当pH等于5.5/6时,启动滤液进料泵。定期控制pH值,并调节石灰石或生石灰的进

料流量以将pH值保持在5.5至6之间。

[0211] 每隔30分钟从缓冲槽进行一次过滤。每隔第二次,使含有硫酸钙的滤饼在第一浸蚀反应器中再循环以增加反应介质中固体物质的比率。

[0212] 回收含有沉淀的DCP的生产滤饼,并将母液储存在桶中。收集产物样品(DCP和母液)进行分析。

[0213] 中和温度为60°C,第一槽中的pH为4.4,而第二槽中的pH达到5.55。生石灰的流量为1.05kg/h。

[0214] 通过公式(DCP中的 P_2O_5 含量/MCP溶液和酸中初始存在的 P_2O_5)来计算DCP的沉淀率,操作的 P_2O_5 结果为92%。

[0215] 比较例2.-中试规模的对磷酸盐岩石进行亚化学计量的浸蚀

[0216] 所进行的中试与实施例4的中试相同,并且采用与实施例4相同的方法。

[0217] 在相对于酸的重量20wt%的硫酸的存在下,将与实施例4相同的磷酸盐源添加到浸蚀槽中,其中由于磷酸盐源的钙含量, SO_4/Ca 摩尔比为0.8。浸蚀温度为60°C,并且浸蚀持续时间约为1小时。浸蚀槽中的pH为1.73。岩石的流量为5kg/h,酸的流量为15.6L/h。相对于悬浮液的总重量,浸蚀悬浮液中的 P_2O_5 含量为7.10wt%。

[0218] 在过滤期间,所回收的液相的流量为13.3kg/h。

[0219] 浸蚀产率为65%。

[0220] 可以看出,相对于实施例4,硫酸以较高浓度存在,并且 P_2O_5 含量大于6%,产率降低至65%。

[0221] 应该理解,本发明决不限于上述实施例,并且在不脱离所附权利要求的范围的情况下可以对本发明进行许多修改。