

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035648**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.07.21**

(21) Номер заявки  
**201690927**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.05.20**

(51) Int. Cl. **C01B 25/32** (2006.01)  
**C01B 25/36** (2006.01)  
**C01F 11/36** (2006.01)  
**C01F 11/46** (2006.01)  
**C05B 11/06** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ОБРАБОТКИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ИЗ УСТАНОВОК ДЛЯ СЖИГАНИЯ ОТХОДОВ МОКРЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВЫВАРИВАНИЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ, КАЛЬЦИЯ, ФОСФОРА И АЗОТА**

---

(31) **102013018650.1**

(32) **2013.11.06**

(33) **DE**

(43) **2017.01.30**

(86) **PCT/EP2014/001361**

(87) **WO 2015/067328 2015.05.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**РЕМОНДИС АКВА ГМБХ УНД КО.  
КГ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Лемкуль Йозеф (умер), Лебек Мартин  
(DE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) **GB-A-665257  
WO-A1-2010108630  
WO-A1-2011137880  
US-A-2524174  
US-A-418259  
GB-A-799490  
DE-C-875951**

---

(57) Изобретение относится к способу обработки фосфатсодержащих отходов, в частности фосфатсодержащих зольных остатков из установок для сжигания отходов, путем мокрого химического вываривания для получения соединений алюминия, кальция, фосфора и азота.

---

**B1**

**035648**

**035648**

**B1**

Изобретение относится к способу обработки фосфатсодержащих отходов, в частности, фосфатсодержащих зольных остатков, из установок для сжигания отходов путем мокрого химического вываривания для получения соединений алюминия, кальция, фосфора и азота.

Для получения удобрений требуются природные фосфаты. Для возможности компенсации ограниченных запасов фосфоритов в принципе известно, что в европейских индустриальных странах прилагаются усилия к регенерации фосфора и соответственно фосфатов из отходов и сточных вод (см. патентный документ DE 102012015065 B3). Это обосновывается еще и тем, что природные фосфаты во все большей степени загрязнены тяжелыми металлами, такими как кадмий и уран, и это загрязнение оказывается затем в удобрениях и в грунтовых водах.

Существенными ресурсами фосфатов в Европе являются сточные воды из коммунальных и промышленных очистных установок. Только в Германии в сточные воды попадают почти 50000 мг/т фосфора в год, и наибольшая часть его с помощью осадителей, таких как соли железа и алюминия, коагулируется в виде металлических солей и выделяется в осадок со сгущенным шламом. Фосфорсодержащие осадки от очистки сточных вод сейчас чаще сжигаются, и образующаяся при этом зола отправляется на свалку или "растрачивается" иным образом (например, в дорожном строительстве, для закладки выработок пустой породой), откуда содержащийся там фосфор - за немногими исключениями в опытно-промышленных установках - уже не может быть получен обратно.

Подобно тому, как в других промышленных процессах вторичной переработки, например для регенерации железа из металлолома, вторичного использования бумаги из макулатуры, повторного извлечения меди и других металлов из электрических приборов, также возможна промышленная регенерация фосфора из отходов. Существенная предпосылка для этого состоит в том, что фосфорсодержащие остатки имеют достаточно высокую концентрацию фосфора и незначительную загрязненность и, по существу, соответствуют используемым в настоящее время природным фосфатам, по возможности без вредных загрязнений ураном и кадмием.

Фосфаты получают из природного фосфорита (горной породы, с содержанием фосфора около 30% в расчете на  $P_2O_5$ ) кислотным вывариванием с использованием преимущественно серной кислоты, причем образуются фосфорная кислота и/или кальций-фосфатное удобрение (так называемый "суперфосфат"). Зольные остатки от сожженных сгущенных шламов или отходов животноводства, таких как костная мука, содержат до 35 вес%  $P_2O_5$ , правда, в зависимости от осадительного средства, а также до 25 вес% оксидов железа, алюминия или кальция. Это высокое содержание оксидов металлов, которое может быть до десяти раз выше, чем в природном фосфате, значительно ограничивает применение золы сгущенных шламов в качестве альтернативы природному фосфату в промышленных процессах. Разрешение проблемы показано в патентном документе DE 102012015065 B3, причем при очистке сточных вод фосфаты связываются с помощью солей алюминия, и затем преобразуются в фосфат кальция, тем самым остающаяся при последующем сжигании сгущенного шлама зола по большей части содержит фосфат кальция и по возможности мало соединений алюминия и железа. Обогащенная фосфатом кальция зола пригодна для использования в качестве сырьевого фосфата для получения удобрений, правда, всегда в сочетании с сопутствующими загрязнениями из золы.

Зольные остатки, которые образуются от сжигания сгущенных шламов, биологических отходов, биологически разлагаемых отходов, отходов животноводства и т.д., таких как костная мука, содержат разнообразные регенерируемые вещества. Нижеследующая таблица показывает основные компоненты (в расчете на оксиды) и содержание регенерируемых веществ в некоторых зольных остатках, которые образуются при сжигании сгущенного шлама:

	Зола А	Зола В	Зола С
% $Fe_2O_3$	21,9	3,1	11,9
% $Al_2O_3$	9,3	21,5	12,4
% CaO	15,2	14,5	11,4
% $P_2O_5$	21,0	23,0	20,5
% $SiO_2$	18,2	27,0	23,0

Особенную ценность зольным остаткам придает содержание в них  $P_2O_5$ , CaO и  $Al_2O_3$ .

Напрямую регенерировать повторно используемые вещества в таких зольных остатках эффективно и экономично до пригодных для продажи продуктам невозможно. Описываемое здесь изобретение представляет произвольно выполняемый многостадийный способ, с помощью которого из зольных остатков могут быть получены не только содержащие фосфат кальция удобрения, но и более ценные фосфаты, такие как чистый фосфат кальция, и/или нитрат-фосфат кальция, или фосфорная кислота, и/или смесь азотной и фосфорной кислот, а также сульфат кальция (гипс) и гидроксофосфат алюминия.

Соответствующий изобретению способ основывается на том, что регенерируемые вещества из золы в результате фракционного растворения в минеральных кислотах и при добавлении подходящих реак-

тантов преобразуются в разнообразные продукты, в частности в продукты из группы нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), фосфата кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) и гидроксофосфата алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \times \text{AlPO}_4$ ).

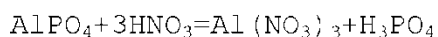
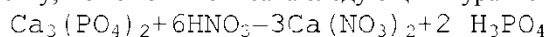
Соответствующий изобретению способ схематически изображен в фиг. 1.

При растворении регенерируемых веществ из фосфатсодержащих зольных остатков в стадии 1 категорически не применяется соляная кислота или другая галогеноводородная кислота, как это в настоящее время отчасти делается согласно прототипу.

Когда зольные остатки обрабатываются соляной кислотой, растворяются соли железа, алюминия и кальция, преимущественно их фосфаты. Хотя из объединенного реакционного раствора могут быть получены различные фракции соединений алюминия и/или фосфат кальция, однако недостатком являются хлоридные компоненты, которые, поскольку все обсуждаемые хлориды являются легкорастворимыми, в конечном итоге остаются как сточные воды процесса, или могут быть регенерированы лишь очень трудоемким путем, например выпариванием.

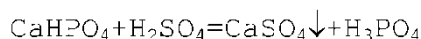
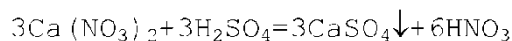
Этот существенный недостаток эффективно устраняется изобретением в одном (произвольно выполняемом) многостадийном способе, в котором в первой стадии для обработки золы (в процессе растворения в кислоте) применяется не разбавленная соляная кислота, а разбавленная азотная кислота и/или разбавленная фосфорная кислота. Соли этих кислот, такие как фосфат кальция или нитрат кальция, являются значительно более высокоценными по сравнению, например, с хлоридами натрия или кальция, так что процессами осаждения и выпаривания могут быть получены соли, прежде всего фосфат кальция и нитрат кальция, и в результате их продажи, прежде всего в качестве NP-удобрений (NP=азотно-фосфорные удобрения), весь процесс регенерации становится экономически выгодным.

Первая стадия, по существу, может быть описана следующими уравнениями:

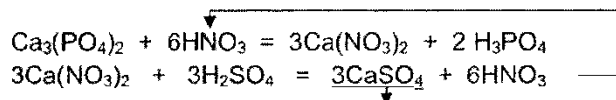


Из твердых веществ, например из золы, прежде всего растворяются Ca- и Al-ионы, тогда как Fe-ионы переходят в раствор только в незначительных количествах и остаются в осадке с тоже почти нерастворимыми силикатами ( $\text{SiO}_2$ ). Нерастворенные компоненты согласно прототипу отделяются от кислотного реакционного раствора фильтрованием, например с использованием отстойника, вакуумного ленточного фильтра или фильтр-пресса. Для уменьшения потерь предпочтительным является промывание осадка в фильтрационных установках водой и возвращение промывной воды в качестве воды для разбавления реакционной кислоты в первую стадию процесса.

По завершении стадии 1 добавлением серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) к полученному фильтрату или жидкостной фракции после стадии 1 теперь может быть осажден сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ; гипс). Это выполняется в кислотном, профильтрованном реакционном растворе во второй стадии согласно химическому уравнению



Чтобы сократить расход азотной кислоты и сделать процесс более экономичным, важным этапом многостадийного способа является регенерация азотной и соответственно фосфорной кислоты. Так, почти полная регенерация азотной и соответственно фосфорной кислоты возможна, когда разбавленная серная кислота дозируется в стехиометрическом соотношении сообразно содержанию кальция, причем осаждение с образованием сульфата кальция (гипса) совершенно неожиданно оказалось возможным даже при значении pH ниже 1. В совокупности обеих стадий получается следующее химическое уравнение:

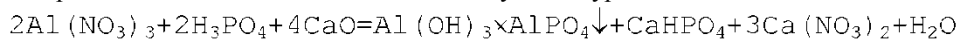


Осадок сульфата кальция (гипс) отфильтровывается известным путем, обезвоживается и промывается водой. Эта кислотная промывная вода также предпочтительно возвращается в первую стадию процесса в каждом случае воды для разбавления. Обезвоженный гипс может быть дополнительно переработан в дополнительных стадиях процесса вне описываемой здесь последовательности технологических стадий, например кальцинированием до ангидрита или химическим преобразованием согласно патентному документу SE 19611454 A1.

В результате многократной рециркуляции этим путем все новым и новым растворением фосфата из золы концентрация фосфорной кислоты еще более повышается, и могла бы быть увеличена до концентрации свыше 30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , если бы не мешали прежде всего также совместно переходящие в раствор ионы алюминия. В зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в золе, концентрация Al в реакционной кислоте может повыситься до более чем 5%, так что продажа уже становится невозможной. Эта проблема разрешается согласно изобретению в третьей стадии, в которой ионы алюминия осаждаются в виде гидроксофосфата алюминия добавлением предпочтительно оксида кальция.

Вследствие высокой концентрации солей в реакционной кислоте осаждение гидроксофосфата алюминия неожиданно становится возможным уже при добавлении небольших количеств гидроксид-ионов при лишь незначительном повышении значения pH и без того в очень кислой области от pH около 1-1,5 до pH около 2,0-2,5. Это предпочтительно достигается добавлением оксида кальция (CaO), но также добавлением гидроксида кальция, карбоната кальция, силиката кальция (известкового песчаника), гидроксида натрия или натриевого жидкого стекла. Осадок гидроксофосфата алюминия отделяется и соответственно получается фильтрованием согласно прототипу, например с использованием отстойника, вакуумного ленточного фильтра или фильтр-пресса.

Процесс третьей стадии может быть описан следующим уравнением:

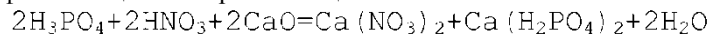


В то время как фосфат кальция и нитрат кальция остаются в растворе, Al-соли осаждаются в виде осадка уже при значениях pH около 2.

После отделения (обеднения) Ca- и Al-ионов во второй и третьей технологических стадиях образуется только еще незначительно загрязненная фосфорная кислота и соответственно смесь азотной и фосфорной кислот. Она может быть сконцентрирована выпариванием и может быть использована как фосфорная кислота или смесь азотной и фосфорной кислот для получения удобрения, причем посредством этой кислоты могут быть обработаны вывариванием минеральные природные фосфаты, что соответствует прототипу.

Кроме того, очищенная фосфорная кислота или смесь азотной и фосфорной кислот могут быть возвращены и согласно изобретению использованы в первой стадии для растворения содержащихся в золе веществ.

В одном предпочтительном варианте способа, в котором образуется смесь азотной и фосфорной кислот, в четвертой стадии смесь азотной и фосфорной кислот нейтрализуется известняком (карбонатом кальция) или негашеной известью (оксидом кальция), и осадок высушивается выпариванием, так что образуется смесь фосфата кальция и нитрата кальция.



Этот смешевой продукт представляет собой предпочитаемое NP-удобрение.

Фиг. 2 показывает обзор технологических стадий.

Если все четыре стадии 1-4 проводятся последовательно друг за другом, то в единственном способе из фосфатсодержащих твердых веществ, например зольных остатков, могут быть одновременно получены регенерируемые вещества нитрат кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), фосфат кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) и гидроксофосфат алюминия ( $(\text{Al}(\text{OH})_3 \times \text{AlPO}_4)$ ).

Очевидно, что отнюдь не должны в обязательном порядке проводиться все четыре стадии способа. Равным образом возможно, например, получение только фосфата кальция и сульфата кальция (гипса) (стадии 1, 2, 4). В альтернативном варианте могут быть проведены только стадии 1, 3 и 4.

Также представляла бы интерес возможность исключения стадий 2 и 3, так что стадия 4 может быть проведена непосредственно сразу после стадии 1.

Кроме того, можно варьировать очередность по времени, для чего, например, после стадии 1 проводится стадия 3, затем стадия 2 и за ней 4.

Как было подробно описано выше, образовавшаяся фосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) или полученная смесь азотной и фосфорной кислот ( $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ ) после стадии 2 и после стадии 3 могут быть опять возвращены для использования в обработке золы в стадии 1. Эта рециркуляция обедненной алюминием (Al) и кальцием (Ca) кислоты позволяет чрезвычайно сократить затраты, поскольку для растворения золы требуется меньшее количество свежей кислоты.

Тем самым в первом аспекте A1 настоящее изобретение относится к способу получения фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) из фосфат-кальцийсодержащих зольных остатков от установок для сжигания отходов, включающему стадии:

- а) зольные остатки вводят в контакт с разбавленной фосфорной кислотой;
- б) отделяют нерастворимую в кислоте часть твердых веществ;
- в) добавлением серной кислоты к фильтрату значение pH устанавливают на величину <1 и получают и отделяют осадок сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ );
- г) фильтрат со стадии (в), содержащий фосфорную кислоту, по меньшей мере частично, возвращают для использования в стадию а);
- д) фильтрат стадии г), не использованный на стадии а), концентрируют с получением фосфорной кислоты.

Во втором аспекте A2 способ отличается тем, что ф) дополнительно добавляют оксид кальция или карбонат кальция к фильтрату стадии (в) и получают и отделяют осадок фосфата кальция.

В третьем аспекте A3 способ отличается тем, что стадию е) осуществляют путем выпаривания.

В четвертом аспекте A4 способ отличается тем, что по меньшей мере 10% фильтрата, полученного на стадии д), возвращают для использования в стадии а), предпочтительно по меньшей мере 20%, более предпочтительно от 20 до 80% и еще более предпочтительно от 40 до 60% в расчете на общее количество

полученного фильтрата.

В пятом аспекте А5 способ отличается тем, что фосфат-кальцийсодержащие зольные остатки получают сжиганием фосфат-кальцийсодержащих сгущенных шламов, биологических отходов и/или отходов животноводства в установках для сжигания отходов.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, фосфатсодержащая зола получается сжиганием сгущенных шламов, биологически разлагаемых отходов, биологических отходов и/или отходов животноводства.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, фосфатсодержащая зола получается сжиганием сгущенных шламов, биологически разлагаемых отходов, биологических отходов и/или отходов животноводства в установках для сжигания отходов.

Понятие "осадок" в смысле изобретения подразумевает осаждение растворенного вещества в виде твердого вещества из раствора, обычно инициируемое добавлением подходящих веществ (осадителей). В частности, понятие включает каждый полностью или частично нерастворимый осадок в форме хлопьев, капелек или кристаллического материала в любой из микрокристаллической, кристаллической или аморфной форме. Термин "осадок" безусловно включает каждую дополнительную переработку, модификацию, рафинирование и т.д. полученных соответствующим изобретению способом осадков в порошки, пудры, пылевидные частицы, сыпучие материалы, гранулированные материалы, крупный песок и т.д.

Термин "фосфат кальция" в смысле изобретения включает  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Термин "зола" в смысле изобретения имеет отношение ко всякому твердому остатку от сжигания органических материалов, например сгущенного шлама, биологически разлагаемых отходов, биологических отходов и/или отходов животноводства, отходов с боен и от разделки рыбы, например костной муки. Зола состоит прежде всего из оксидов и (би)карбонатов разнообразных металлов, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и т.д.

Термин "фосфатсодержащая зола" в смысле изобретения относится к зольным остаткам, как здесь определяемым, которые содержат по меньшей мере один фосфат, как здесь определяемый.

Термин "фосфаты" в смысле изобретения имеет отношение к одному из  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Кроме того, термин "фосфаты" относится к солям и сложным эфирам ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и определенно включает также продукты конденсации (полимеры) ортофосфорной кислоты и их сложные эфиры. В частности, термин "фосфаты" относится к металлическим солям фосфорной кислоты с общей формулой  $\text{X}(\text{Y})\text{m}(\text{PO}_4)\text{n}$ , причем X и по выбору Y представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из алюминия, бериллия, висмута, свинца, кадмия, хрома, железа, галлия, индия, калия, кобальта, меди, магния, марганца, молибдена, натрия, никеля, осмия, палладия, родия, рутения, стронция, титана, ванадия, вольфрама, цинка, олова.

Понятие "установки для сжигания отходов" в смысле изобретения имеет отношение ко всем без исключения установкам, устройствам и тому подобным, которые пригодны для сжигания горючих в атмосферном воздухе компонентов в отходах любого типа.

Термин "сгущенный шлам" в смысле изобретения относится ко всякой суспензии тонко диспергированных частиц твердого вещества в жидкости.

В одном предпочтительном варианте исполнения жидкость, в которой суспендированы частицы, представляет собой сточные воды, как здесь определяемые.

Понятие "сточные воды" в смысле изобретения имеет отношение ко всем жидкостям водной природы, и/или органической природы, или их смесям, которые не имеют качества питьевой воды в смысле Предписания в отношении подготовки питьевой воды (TrinkwV), и/или национальных, и/или международных нормативов качества питьевой воды (например, стандарта DIN 2000 в Германии). Кроме того, понятие "сточные воды" включает все сточные воды согласно 54 Раздела 1 Закона о водном балансе (WHG).

В одном предпочтительном варианте исполнения в отношении сточных вод в смысле изобретения речь идет о загрязненной в результате использования и соответственно имеющей измененные свойства или состав воде. Кроме того, понятие "сточные воды" в смысле изобретения включает воду, свойства которой изменены в результате домашнего, промышленного, сельскохозяйственного или прочего использования, и собранную при сухой погоде проточную воду (загрязненную воду), а также собранную из атмосферных осадков с площадей застройки или с уплотненных поверхностей проточную воду (дождевую воду). Выходящие и собранные из установок для обработки, хранения и складирования отходов жидкости также считаются загрязненной водой.

Загрязненные воды представляют собой домашние сточные воды из туалетов (канализационные, или черные воды), санитарно-гигиенических устройств, кухонь и стиральных машин (мочная, или серая вода), а также сточные воды из производств, которые сбрасываются в общественную канализацию (производственные, или промышленные сточные воды). Сточными водами также считается нагретая вода из холодильных установок. К сточным водам в смысле изобретения относятся отработанные воды, которые образуются из действующих согласно различным технологиям очистки и обработки установок для водоподготовки.

В одном особенно предпочтительном варианте исполнения сгущенный шлам подразумевается как первичный шлам, необработанный шлам, избыточный шлам, как обработанный и/или стабилизированный сгущенный шлам (аэробный/анаэробный).

Термин "биологические отходы" в смысле изобретения имеет отношение ко всем органическим отходам животного или растительного происхождения, которые образуются в домашнем обиходе или в промышленности и могут разлагаться под действием микроорганизмов, обитающих в почве живых организмов или ферментов. К ним относятся, например, пищевые остатки и состриженная с газонов трава. Как правило, биологические отходы заготавливаются отдельно в так называемых мусорных контейнерах для органических отходов и рассортировываются компостированием и перегниванием. Образующиеся при этом компост и сброживаемый материал часто опять отправляются в окружающую среду, помимо всего прочего, для садоводства и сельского хозяйства. При этом термин "биологические отходы" включает как отходы согласно дефиниции в типовых ЕУ-положениях относительно садовых и парковых отходов, а также пищевые и кухонные отходы (из домашних хозяйств, предприятий общественного питания, предприятий по снабжению готовым питанием, розничной торговли и от переработок на предприятиях пищевой промышленности).

Термин "биологически разлагаемые отходы" в смысле изобретения включают наряду с биологическими отходами, как здесь определяемыми, кроме того также все органические отходы животного или растительного происхождения из сельского и лесного хозяйства, которые могут разлагаться под действием микроорганизмов, обитающих в почве живых организмов или ферментов. В частности, этот термин включает все органические отходы животного или растительного происхождения из сельского и лесного хозяйства, которые, кроме того, содержат по меньшей мере один из следующих биологически разлагаемых материалов, выбранных из списка, состоящего из древесины, бумаги и картона.

Термин "животные отходы" в смысле изобретения включает туши животных, павших, убитых или мертворожденных крупных или домашних животных, или их частей, а также отходы с боен, испорченные пищевые продукты животного происхождения и побочные животные продукты, такие как молоко, яйца, конфискаты, но также содержимое кишок и жидкий навоз, а также все прочие продукты, фабрикаты.

В частности, термин "животные отходы" в смысле изобретения включает мясо и животные побочные продукты домашних животных, диких животных или промысловых зверей, которые были умерщвлены или околели вследствие болезней, в частности зараженных трансмиссивной губкообразной энцефалопатией (TSE) трупов животных, а также загрязненных химикатами или запрещенными веществами животных и подопытных животных. Кроме того, сюда входят мясо и побочные продукты с риском других непереносимых болезней.

Кроме того, термин "животные отходы" в смысле изобретения включает мертвых, то есть не забитых животных, животные побочные продукты (например, молоко) и всякие животные продукты с остатками медикаментов. Также, безусловно, к ним относятся все отходы и побочные продукты с мяскокомбинатов, кухонные и пищевые отходы, среди которых больше непригодные для употребления человеком пищевые продукты животного происхождения, сырое молоко, свежая рыба или свежие рыбные побочные продукты. В частности, сюда входят

- кухонные и пищевые отходы любого типа,
- рыба и прочие морские животные, а также отходы от разделки рыбы любого типа,
- бывшие животные продукты питания, которые по иным, не связанным с опасностью для здоровья основаниям, например ввиду дефектов упаковки, определены как непригодные для потребления человеком,
- части туш с боен,
- сырое молоко,
- оболочки, побочные продукты инкубаторов и побочные продукты в виде лопнувших яиц,
- волосы, мех, рога и т.д.,
- животные отходы из пищевой промышленности,
- шкуры, копыта и рога, свиная щетина и перья животных,
- мясо с истекшим сроком хранения,
- недоброкачественное мясо,
- мясо животных со значительной стрессовой нагрузкой,
- кровь животных (не жвачных), которые были забиты после исследования на скотобойне,
- части туш забитых животных и побочные продукты, которые накопились при изготовлении предназначенных для потребления человеком изделий, обезжиренные кости и обрезь, а также костная мука.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, сжигание сгущенного шлама, биологически разлагаемых отходов, биологических отходов и/или животных отходов выполняется в установках для сжигания отходов при температурах от 600 до 1200°C, предпочтительно при температурах от 800 до 900°C.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, реакция твердого вещества (золы) проводится с использованием азотной кислоты.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому

вышеуказанных вариантах исполнения, реакция твердого вещества (золы) проводится с использованием фосфорной кислоты.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, реакция твердого вещества (золы) проводится с использованием смеси минеральных кислот из фосфорной кислоты и азотной кислоты, и не содержащей никаких галогеноводородных кислот. В частности, смесь минеральных кислот не содержит соляную кислоту.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, смесь минеральных кислот присутствует с концентрацией от 5 до 50 вес%, предпочтительно от 10 до 30 вес% в разбавленном водой растворе.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, фосфатсодержащая зола взаимодействует со смесью минеральных кислот в реакторе, причем содержание золы составляет от 5 до 50 вес%, предпочтительно от 20 до 30 вес% в расчете на разбавленную минеральную кислоту.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения смесь минеральных кислот содержит, по меньшей мере, фосфорную и азотную кислоты.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, смесь минеральных кислот в дополнение к фосфорной и азотной кислотам содержит также серную кислоту.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, продолжительность реакции между кислотой и золой составляет от 2 до 300 мин, предпочтительно от 10 до 60 мин.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, температура реакционной смеси составляет от 20 до 90°C, предпочтительно от 60 до 80°C.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения нерастворимая в кислоте часть твердого вещества отделяется механическим способом фильтрации и/или обезвоживания.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение нерастворимой в кислоте части твердого вещества выполняется в устройствах для удаления воды (например, вакуумном ленточном фильтре, камерном фильтр-прессе, мембранном фильтр-прессе, сетчатом ленточном прессе, в центрифуге).

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение нерастворимой в кислоте части твердого вещества производится с помощью вакуумного ленточного фильтра.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения остаток после отделения нерастворимой в кислоте части твердого вещества в фильтрационном устройстве промывается водой, и промывная вода возвращается в первую технологическую стадию.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, добавление серной кислоты выполняется в степени разбавления от 10 до 98 вес%, предпочтительно от 40 до 80 вес%.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, серная кислота добавляется в молярном соотношении, которое соответствует концентрации растворенного кальция, при 0,5 Са к 1,5 SO<sub>4</sub> (сульфат), предпочтительно 1,0 Са к 1,0 SO<sub>4</sub> (сульфат).

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения добавление серной кислоты выполняется в реакторе с мешалкой.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения время пребывания в реакторе с мешалкой после добавления серной кислоты составляет от 5 до 60 мин, предпочтительно от 10 до 30 мин.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения температура реакционной смеси (при осаждении сульфата кальция после добавления серной кислоты) в реакторе с мешалкой составляет от 20 до 90°C, предпочтительно от 60 до 90°C.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения осадок сульфата кальция отделяется механическим способом фильтрации и/или обезвоживания.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение осадка сульфата кальция выполняется в устройствах для удаления воды (например, вакуумном ленточном фильтре, камерном фильтр-прессе, мембранном

фильтр-прессе, сетчатом ленточном прессе, в центрифуге).

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение осадка сульфата кальция производится с использованием вакуумного ленточного фильтра.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения остаток после отделения осадка сульфата кальция в фильтрационном устройстве промывается водой и промывная вода возвращается в первую технологическую стадию.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения полученный после отделения осадка сульфата кальция фильтрат (разбавленная смесь минеральных кислот), по меньшей мере частично, опять используется для растворения твердых веществ.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А2, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения доля вовлекаемого в рециркуляцию фильтрата составляет по меньшей мере 10%, предпочтительно по меньшей мере 20%, еще более предпочтительно от 20 до 80 и наиболее предпочтительно от 40 до 60% в расчете на все количество полученного фильтрата.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, после отделения нерастворимой в кислоте части золы или после отделения осадка сульфата кальция, значение рН фильтрата или жидкостной фракции повышается с использованием гидроксидов или соответственно оксидов щелочных или щелочноземельных металлов, предпочтительно с помощью едкого натра, едкого кали, раствора натриевого жидкого стекла, гидроксида кальция или карбоната кальция.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения значение рН в реакторе с мешалкой устанавливается на величину от 2,0 до 3,0, предпочтительно на величину от 2,0 до 2,5.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения продолжительность обработки в реакторе с мешалкой составляет от 5 до 60 мин, предпочтительно от 10 до 30 мин.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения гидроксофосфат алюминия отделяется и соответственно получается механическим способом фильтрации и/или обезвоживания.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение осадка гидроксофосфата алюминия выполняется в устройствах для удаления воды (например, вакуумном ленточном фильтре, камерном фильтр-прессе, мембранном фильтр-прессе, сетчатом ленточном прессе, в центрифуге).

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов А3, А4 и А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения отделение/получение осадка гидроксофосфата алюминия производится с использованием ленточного фильтра.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения фильтрат или жидкостная фракция, содержащие азотную кислоту ( $\text{HNO}_3$ ) и/или фосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), по выбору получается после отделения силиката железа (Fe), и/или сульфата кальция, и/или гидроксофосфата алюминия выпариванием с концентрированием до содержания кислоты от 30 до 70 вес%, предпочтительно от 40 до 60 вес%.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения в фильтрате или жидкостной фракции, содержащих азотную кислоту ( $\text{HNO}_3$ ) и/или фосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), по выбору полученных после отделения силиката железа (Fe), и/или сульфата кальция, и/или гидроксофосфата алюминия, значение рН устанавливается добавлением оксида кальция или карбоната кальция с образованием содержащих кальций осадков на величину от 4 до 12, предпочтительно от 6 до 9.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения добавление оксида кальция или карбоната кальция к фильтрату или жидкостной фракции, содержащим азотную кислоту ( $\text{HNO}_3$ ) и/или фосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), по выбору полученным после отделения силиката железа (Fe), и/или сульфата кальция, и/или гидроксофосфата алюминия, выполняется в реакторе с мешалкой с образованием содержащих кальций осадков.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения, полученная после образования содержащих кальций осадков суспензия твердых веществ до такой степени выпаривается подведением тепла или высушивается распылением, что образуется твердое вещество с остаточной влажностью от 0 до 25 вес%, предпочтительно от 2 до 10 вес%.

В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения осадок или осадки присутствует(ют) как полностью или частично нерастворимый осадок в форме хлопьев, капелек или кристаллического материала в любой из микрокристаллической, кристаллической или аморфной формы.



В предпочтительных вариантах исполнения аспектов от А1 до А5, а также относящихся к этому вышеуказанным вариантам исполнения осадок или осадки подвергает(ют)ся дополнительной переработке, модификации, рафинированию и т.д. в порошки, пудры, пылевидные частицы, сыпучий материал, гранулированные материалы, крупный песок и т.д.

#### Примеры

Весь процесс в целом описывается нижеследующей процедурой испытания.

Исходный материал представляет собой золу из установки для сжигания сгущенного шлама. Существенные компоненты были проанализированы следующими:

вес% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,0
вес% CaO	17,5
вес% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,9
вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
вес% SiO <sub>2</sub>	19,5

100 г золы в химическом стакане обрабатывают 300 г разбавленной кислоты. Разбавленная кислота состоит из 70 вес% воды; 15 вес% HNO<sub>3</sub> и 15 вес% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Суспензию перемешивают в течение 30 мин при температуре 40°C и затем профильтровывают с отсасыванием через воронку с пористой перегородкой (нутч-фильтр). Затем осадок на фильтре взвешивают и после этого высушивают при температуре 100°C.

Влажный осадок на фильтре =122 г.

Высушенный осадок на фильтре =72 г.

Из этого рассчитывается, что из 100 г золы 72 г оказались нерастворимыми в кислоте, 28 г (=28%) растворились в кислоте. В целом были выделены 275 г фильтрата и затем проанализированы. Результаты анализа в нижеследующей таблице были соотнесены с теоретическими значениями, которые получаются, если бы, по существу, все содержимое золы растворилось на 100% (в фильтрате и во влажной части осадка на фильтре).

	(100%)	(как есть)	Растворимо в кислоте
вес% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17,78*	13,68	88,7%
вес% CaO	5,37	4,80	89,4%
вес% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,25	0,47	5,7%
вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	1,56	75,7%
вес% SiO <sub>2</sub>	5,98	0,02	0,3%

\*7,69% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получаются из золы, 10,09% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из добавленной фосфорной кислоты

Результаты показывают, что достигаются высокие степени растворения фосфата, кальция и алюминия, тогда как железо растворяется лишь незначительно и кремний как SiO<sub>2</sub> согласно ожиданиям почти нерастворим. Концентрация H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> повысилась от прежней 15 вес% до теперешней 13,68×1,37=18,7 вес% (1,37=коэффициент пересчета P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Выпариванием вдвое получается кислота с 37,4% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 30% HNO<sub>3</sub>. Эта кислота может быть использована для получения удобрения или может быть нейтрализована с использованием CaO и затем выпарена, причем образуется двойная соль Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Этот способ имеет тот недостаток, что, с одной стороны, требуются значительные количества азотной и фосфорной кислот, с другой стороны, загрязняющие примеси солей железа и алюминия ухудшают качество продукта. Процесс был бы экономичным на пределе допустимого, и сильно ограничено создание добавленной стоимости конечного продукта.

Эти проблемы, которые оказываются наиболее острыми прежде всего при высоких концентрациях алюминия в зольных остатках сгущенного шлама (которые могут составлять свыше 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), разрешаются соответствующим изобретению многостадийным способом в стадии 2 и стадии 3 следующим образом.

Осадок на фильтре (вес 122 г во влажном состоянии) из описанной 1-й стадии (процесса растворения золы) промывают 100 г горячей (70-90°C) воды. Полученный промывной фильтрат вместе с 200 г фильтрата из 1-й стадии (разбавленной кислоты) смешивают в химическом стакане с 25 г серной кислоты (48%-ной по весу) (совокупный вес=100+200+25=325 г). Через несколько минут соответственно вышеописанной реакции выпадает белый сульфат кальция. Через 30 мин осадок был отфильтрован с отсасыванием через воронку с пористой перегородкой (нутч-фильтр). Были получены 280 г фильтрата и 43 г гипса в виде влажного осадка на фильтре. Фильтрат был проанализирован.

Результаты анализа сопоставлены в нижеследующей таблице со значениями, которые получаются из параллельного эксперимента, в котором фильтрат из 1-й стадии плюс промывная вода были проанализированы в вышеуказанных соотношениях.

	Фильтрат+промывная вода (WW)	После осаждения Са
Значение pH	1,9	0,9
вес% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,58	9,43
вес% СаО	3,70	1,45
вес% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,33
вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98	1,01

Данные показывают, что содержание Са снижается, также одновременно со значением pH, поскольку могли образовываться дополнительные H-ионы. Кислотный фильтрат 2-й стадии теперь может быть использован для растворения золы, причем теперь от добавления H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> можно полностью отказаться, так как из фосфатсодержащей золы постоянно образуется новая фосфорная кислота. Следует особенно подчеркнуть эту стадию в многостадийном способе, поскольку применением серной кислоты в целом снижаются затраты на кислоту (серная кислота благодаря своей эффективности является выгодной по цене кислотой) и поскольку дополнительно получается гипс.

При вовлекаемом в рециркуляцию фильтрате (обедненной кальцием разбавленной кислоте) рецептура 1-й стадии теперь является следующей: 100 г золы обрабатывают в химическом стакане 300 г разбавленной кислоты. Разбавленная кислота состоит из 270 г рециркуляционной жидкости и 20 г HNO<sub>3</sub>. Суспензию перемешивают в течение 30 мин при температуре 40°C и затем профильтровывают с отсасыванием через воронку с пористой перегородкой (нутч-фильтр). Затем осадок на фильтре взвешивают и после этого высушивают при температуре 100°C.

Влажный осадок на фильтре=130 г.

Высушенный осадок на фильтре=75 г.

Из этого рассчитывается, что из 100 г золы 75 г оказались нерастворимыми в кислоте, 25 г (=25%) растворяются в кислоте. В целом были выделены 258 г фильтрата (разбавленной кислоты) и затем проанализированы. Результаты анализа по существу, соответствуют результатам 1-й начальной стадии, только содержание СаО при 5,8% СаО было слегка выше (поскольку еще дополнительный кальций был внесен с рециркуляционной жидкостью), тогда как содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дополнительно повысилось от 1,5 до 2,6%. Теперь в 3-й стадии добавлением небольших количеств оксида кальция снижается концентрация алюминия в разбавленной кислоте. Для этого 150 г разбавленной кислоты при комнатной температуре смешивают с 1 г СаО. Образовался осадок, который через 15 мин был отфильтрован с отсасыванием через воронку с пористой перегородкой (нутч-фильтр). Было получено 123 г фильтрата и 25 г влажного осадка на фильтре. Фильтрат был проанализирован.

Результаты анализа сопоставлены в нижеследующей таблице со значениями, которые получаются из параллельного эксперимента, в котором разбавленная кислота была проанализирована перед добавлением СаО.

	Разбавленная кислота	После осаждения Al
Значение pH	0,9	2,2
вес% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,35	8,95
вес% СаО	5,84	6,42
вес% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54	0,48
вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,61	0,84

В результате незначительного повышения величины pH образовался осадок Al-PO<sub>4</sub>, что можно видеть в сниженных значениях для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Совершенно обдуманно в результате осаждения значения снижаются лишь незначительно, так как это должно предотвращать только слишком сильное обогащение Al-ионами. Промытый водой и высушенный осадок был проанализирован со следующим результатом:

вес% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31,3
вес% СаО	1,1
вес% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,1

Осадок в дополнительном эксперименте был дополнительно обработан согласно патентному документу DE 102012015065 B3 от 2013.07.18 и был преобразован в раствор алюмината натрия и осадок фосфата кальция.

Описанные здесь технологические стадии в зависимости от концентрации Са- и Al-ионов в реакционной кислоте (соответственно соответствующих концентраций оксидов в золе) могут быть применены разнообразными путями. Сущность изобретения состоит в том, что сочетанием технологических стадий обеспечивается возможность экономически выгодного проведения процесса и прежде всего получения

обедненного алюминием конечного продукта.

Очищенная  $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ -кислота предпочтительно нейтрализуется действием  $\text{CaO}$  до значения pH 6 и концентрируется выпариванием воды, например с использованием распылительной сушишки. Образуется двойная соль из нитрата кальция и фосфата кальция. Согласно изобретению удалось получить соль со следующим составом: 19,5 вес%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 28,5 вес%  $\text{CaO}$ ; 24,3 вес%  $\text{NO}_3$ ; 0,8 вес%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,6 вес%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Фиг. 3 схематически показывает различные последовательности технологических стадий.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) из фосфат-кальцийсодержащих зольных остатков от установок для сжигания отходов, включающий стадии:

- зольные остатки вводят в контакт с разбавленной фосфорной кислотой;
- отделяют нерастворимую в кислоте часть твердых веществ;
- добавлением серной кислоты к фильтрату значение pH устанавливают на величину  $<1$  и получают и отделяют осадок сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ );
- фильтрат со стадии (с), содержащий фосфорную кислоту, по меньшей мере частично, возвращают для использования в стадии а);
- фильтрат стадии d), не использованный на стадии а), концентрируют с получением фосфорной кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что:

- дополнительно добавляют оксид кальция или карбонат кальция к фильтрату стадии (с) и получают и отделяют осадок фосфата кальция.

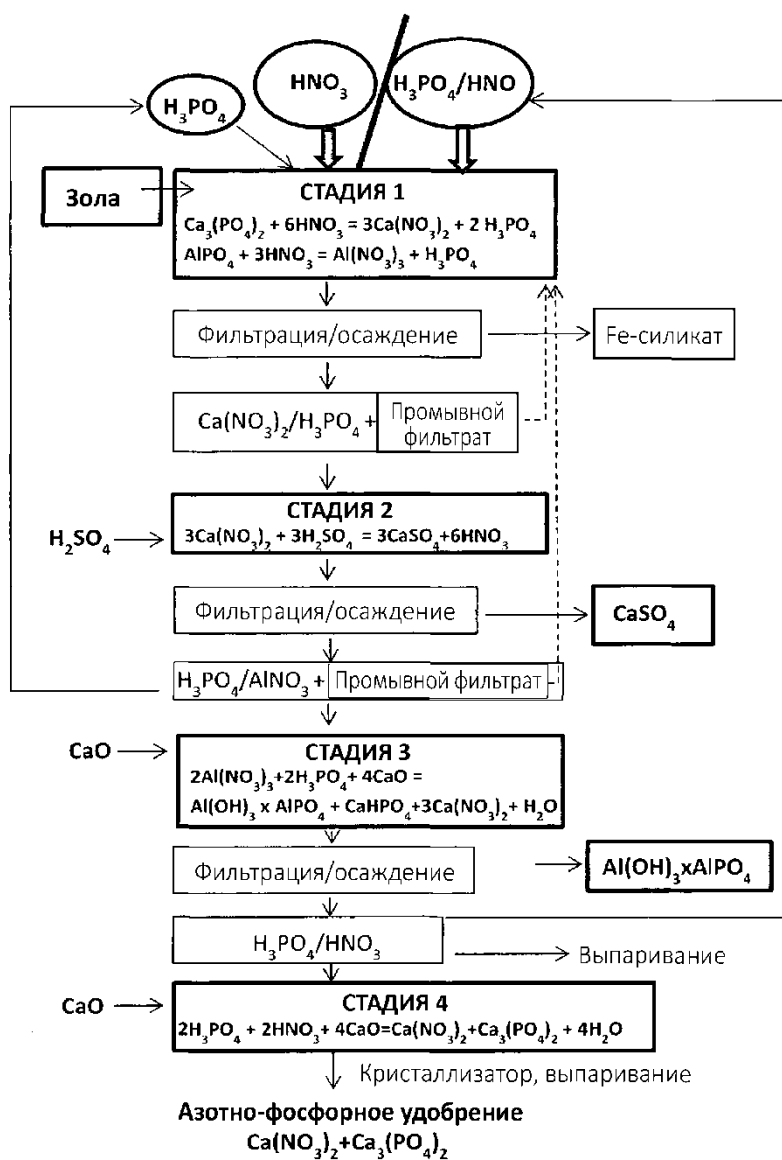
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что стадию е) осуществляют путем выпаривания.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что по меньшей мере 10% фильтрата, полученного на стадии d), возвращают для использования в стадии а), предпочтительно по меньшей мере 20%, более предпочтительно от 20 до 80% и еще более предпочтительно от 40 до 60% в расчете на общее количество полученного фильтрата.

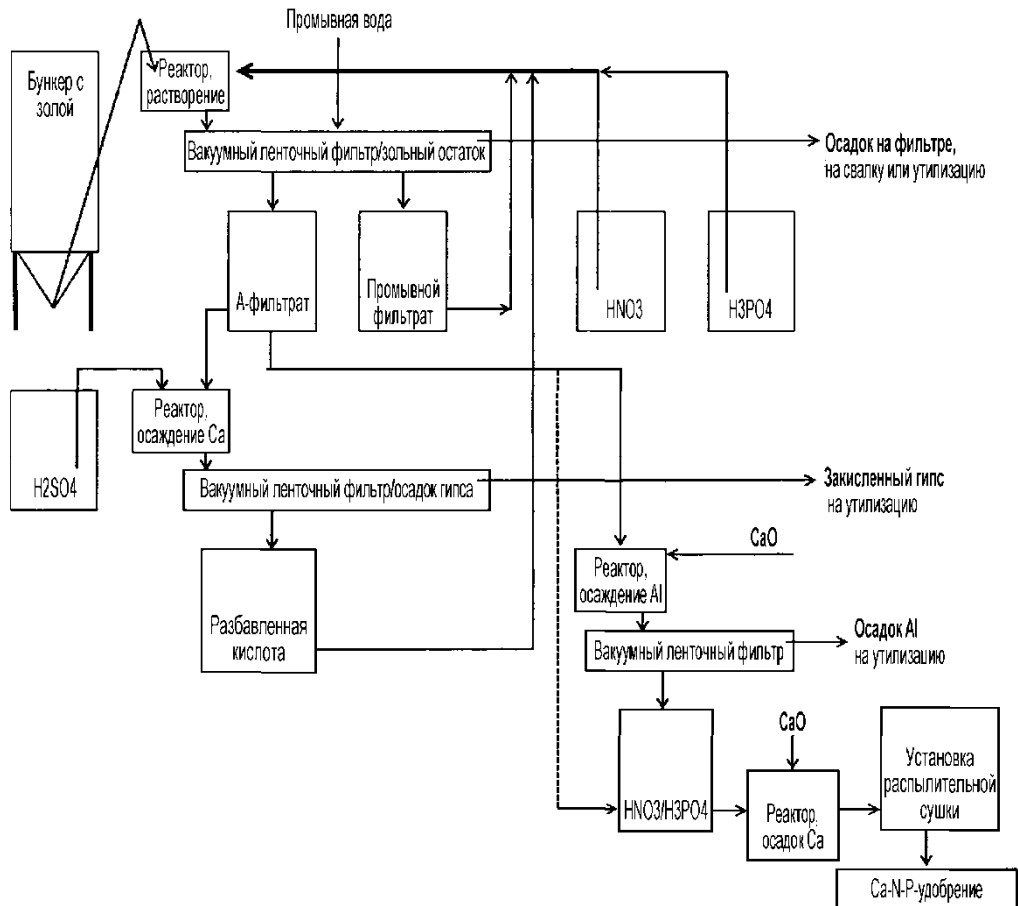
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что фосфат-кальцийсодержащие зольные остатки получают сжиганием фосфат-кальцийсодержащих сгущенных шламов, биологических отходов и/или отходов животноводства в установках для сжигания отходов.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

