

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038221**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.26

(21) Номер заявки
201892676

(22) Дата подачи заявки
2017.06.22

(51) Int. Cl. **C01B 25/22** (2006.01)
C01B 25/231 (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

(31) **2016/5463**

(32) **2016.06.23**

(33) **BE**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/EP2017/065371**

(87) **WO 2017/220718 2017.12.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПРЭЙОН ТЕКНОЛОДЖИЗ (BE)

(72) Изобретатель:
Анри Тома, Теи Тибо (BE)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2015082468**
EP-B1-0169842
WO-A1-2012163425

(57) В изобретении представлен способ получения сульфата кальция, включающий получение DCP путем воздействия кислоты на источник фосфата, гидролиза выделенного DCP с помощью серной кислоты в условиях, вызывающих образование первой взвеси гипса, суспендированного в кислой водной фазе с содержанием свободного SO₃, равным или меньше 1,5 мас.%, и содержанием свободного P₂O₅, преобразование по меньшей мере части указанной первой взвеси путем нагревания до температуры выше 80°C и возможно добавления серной кислоты с солубилизацией кристаллов гипса и перекристаллизацией солубилизованного сульфата кальция во второй взвеси кристаллов α-полугидрата сульфата кальция, суспендированных в водной фазе на основе фосфорной кислоты, в которой содержание свободного SO₃ меньше 10 мас.%, и разделение указанной водной фазы и осадка на фильтре на основе особенно чистого α-полугидрата сульфата кальция.

B1

038221

038221

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам получения сульфата кальция.

Предшествующий уровень техники

В течение длительного времени использовались различные известные методы для получения фосфорной кислоты мокрым способом, включающим воздействие серной кислоты на исходные фосфатные материалы, такие как фосфатные руды и различные фосфатные породы. Эти способы дают в избытке побочный продукт, который присутствует в форме сульфата кальция. В зависимости от применяемых в способе условий получают сульфат кальция известным путем в форме дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, также называемого природным гипсом, полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ или даже безводного CaSO_4 . Такие вторичные продукты обычно плохо ценятся и даже не извлекаются из-за их неудовлетворительного качества.

Как правило, в способах получения фосфорной кислоты путем так называемого классического воздействия серной кислоты совместно с фосфорной кислотой получают гипс, имеющий низкую степень чистоты и, в частности, содержащий еще неприемлемое количество P_2O_5 в кристаллах гипса для применения его штукатурками. На некоторых производственных участках от такого гипса целиком и просто избавляются, в частности, как мусора.

Когда в конце способа получения фосфорной кислоты получают осадок на фильтре на основе полугидрата сульфата кальция, указанный осадок на фильтре обычно складывают для повторной гидратации с использованием пропитки его водой или даже прямого разбивания в водной среде, превращая его таким образом в форму дигидрата сульфата кальция. Затем гипс используют в различных применениях как небольшую добавку, например в цементе. Иногда его сушат в условиях, созданных для повторного получения полугидрата, что делает такой тип обработки особенно дорогостоящим. Однако этот сульфат кальция остается неподходящим для применения в областях, где требуется высокая степень чистоты, например для изготовления сухой штукатурки, формованных изделий и т.д.

Для того чтобы преодолеть такую ситуацию, предложены многие способы очистки сульфата кальция, полученного в итоге, например, использование способа тщательного промывания осадка, извлеченного с фильтра, в частности, путем выщелачивания с использованием серной кислоты.

В производстве фосфорной кислоты также известны способы, которые включают сначала стадию обработки породы для того, чтобы экстрагировать фосфат. Эти способы включают

получение моногидрофосфата кальция (DCP или дикальцийфосфата) путем воздействия кислоты на источник фосфата в водной среде с образованием пульпы, включающей водную фазу, содержащую водорастворимый фосфат кальция, и твердой фазы, содержащей примеси, отделение водной фазы,

нейтрализацию последней нейтрализующим соединением кальция с осаждением в водном растворе указанного моногидрофосфата кальция,

выделение осажденного моногидрофосфата кальция из указанного водного раствора, и

гидролиз выделенного моногидрофосфата кальция в водной среде с помощью серной кислоты в условиях, вызывающих образование взвеси кристаллов дигидрата сульфата кальция, суспендированных в кислой водной фазе, содержащих свободный P_2O_5 (см., например, WO 2010/043262, WO 2015/082468, US 2013970 и US 4088738).

В документе WO 2010/043262 раскрывается способ получения фосфорной кислоты высокой степени чистоты, который является очень сложным. Во время одной из его многочисленных стадий на моногидрофосфат кальция воздействуют серной кислотой высокой концентрации во взвеси и в условиях, в которых на этой стадии образуются фосфорная кислота в низкой концентрации и гипс, который сразу же отбрасывают.

Способ согласно заявке на патент WO 2015/082468 относится к получению фосфатов, предназначенных для сельскохозяйственного или агропродовольственного применения. В нем раскрывается стадия гидролиза моногидрофосфата кальция, которая приводит к образованию дигидрата сульфата кальция. Его получают или непосредственно во время гидролиза, т.е. имеется неудовлетворительное содержание P_2O_5 , который сокристаллизуется с кристаллами гипса, или его получают из полугидрата сульфата кальция, полученного во время гидролиза, который сразу же превращается в гипс. Такая конверсия происходит за счет обработки полугидрата соляной кислотой или, возможно, серной кислотой, что приводит к высокому расходу кислоты и дает сульфат кальция, имеющий нежелательно высокий уровень кислотности. Также известно, что способы, выполняемые в условиях, дающих возрастание образования полугидрата во время воздействия серной кислоты, имеют низкую эффективность экстрагирования P_2O_5 , которая ниже, чем при получении обычными методами с воздействием серной кислоты.

В способе согласно патенту US 2013970 раскрывается получение фосфорной кислоты, описанный в настоящем описании выше, недостатком которого является существенная инкапсуляция P_2O_5 в кристаллах гипса, образовавшихся во время воздействия серной кислоты, что делает его неподходящим для применения штукатурками.

Способ согласно патенту US 4088738 включает очень сложное воздействие на моногидрофосфат кальция сильно разбавленной смесью фосфорной кислоты и серной кислоты на повторяющихся стадиях.

К жидкой среде, образованной такой смесью, добавляют по частям предварительно полученный моногидрофосфат кальция, затем часть этой смеси регулярно отбирают и фильтруют, и добавленную фосфорную кислоту возвращают в цикл в жидкой среде, в то время как небольшие порции серной кислоты последовательно добавляют к смеси. Эти операции повторяют до тех пор, пока не получают высокую концентрацию фосфорной кислоты. Отфильтрованный осадок состоит из гипса.

Все эти способы известного уровня техники в данный момент позволяют получать гипс в их процессах, причем указанный гипс является продуктом, который непосредственно является менее ценным. Кроме того, в этих четырех способах потребляется значительное количество кислоты, в частности серной кислоты, что повышает производственные издержки и приводит к беспокойству в связи с коррозией, касающейся используемого оборудования.

Действительно, существует потребность в сульфате кальция для штукатурок, который не только имеет высокую степень чистоты, но также имеет качества, допускающие использовать его в областях, требующих аккуратности, таких как получение сухой штукатурки, отливка в гипсовые формы, или в применениях, требующих материал с высокой механической прочностью. Достижимыми свойствами являются, в особенности, прочность на сжатие, прочность на изгиб, а также длительность затвердевания. Для таких применений штукатурки используют специфический сульфат кальция α -полугидрат сульфата кальция.

Сущность изобретения

Поэтому целью настоящего изобретения является разработка способа получения α -полугидрата сульфата кальция, который имеет высокую химическую чистоту и который может быть непосредственно использован штукатурками, в частности, для изготовления изделий, имеющих высокую степень чистоты и хорошее качество затвердевания и механическую прочность. Необходимо, чтобы получение такого сульфата не оказывало вредного влияния на совместное производство фосфорной кислоты, и в частности, эффективность экстрагирования P_2O_5 во время воздействия на фосфатный материал.

Эта проблема решается способом получения сульфата кальция, включающим получение моногидрофосфата кальция путем воздействия в водной среде на источник фосфата кислотой с образованием пульпы, включающей водную фазу, содержащую водорастворимый фосфат кальция, и твердую фазу, содержащую примеси, отделение водной фазы, нейтрализацию последней нейтрализующим соединением кальция с осаждением указанного моногидрофосфата кальция в водном растворе, выделение выпавшего в осадок моногидрофосфата кальция из водного раствора, и гидролиз выделенного моногидрофосфата кальция в водной среде серной кислотой в условиях, вызывающих образование первой взвеси кристаллов дигидрата сульфата кальция, суспендированных в кислой водной фазе, содержащей свободный P_2O_5 .

Согласно изобретению гидролиз осуществляют для того, чтобы получить в первой взвеси содержание свободного SO_2 , равное или меньше 1,5 мас.% от первой взвеси, и способ также включает преобразование по меньшей мере части указанной первой взвеси путем нагревания до температуры выше $80^\circ C$ и возможно добавления серной кислоты, посредством чего солюбилизация кристаллов дигидрата сульфата кальция и перекристаллизация солюбилизованного сульфата кальция приводят ко второй взвеси кристаллов α -полугидрата сульфата кальция, суспендированных в водной фазе на основе фосфорной кислоты, в которой содержание свободного SO_2 меньше 10 мас.%, предпочтительно меньше 8 мас.%, в частности меньшей 5 мас.% от второй взвеси, и разделение в указанной второй суспензии водной фазы на основе фосфорной кислоты и осадка на фильтре на основе α -полугидрата сульфата кальция.

Этот способ имеет преимущество одновременного осуществления стадии сернокислотного гидролиза фосфатного материала, из которого многие примеси уже удалены, и получение эффективного выхода экстрагирования P_2O_5 . Действительно, во время преобразования извлекается P_2O_5 , сокристаллизованный с кристаллами гипса, что дает сульфат кальция, имеющий содержание P_2O_5 меньше 0,6 мас.%. Условия преобразования таковы, что получают искомым конечный продукт α -полугидрат сульфата кальция. При этом последующая очистка больше не требуется.

Преимущественно этот способ дополнительно включает стадии сушки и измельчения выделенного α -полугидрата сульфата кальция. Затем после сушки и измельчения до частиц требуемого размера штукатурки могут использовать его непосредственно.

Источник фосфата, используемый согласно изобретению, может представлять собой любой материал, содержащий значительное количество P_2O_5 , например фосфатную руду, фосфатную породу, шлаки, шлам с установки по обработке сточных вод, костные удобрения, свиной навоз, их смеси и подобные материалы.

Кислота, используемая для воздействия на источник фосфата в водной среде, может представлять собой фосфорную кислоту, хлороводородную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту или их смеси. Фаза, выделенная из суспензии, содержит большое число примесей металлов, в частности тяжелых ме-

таллов, радиоактивных элементов или нерастворимые инертные материалы. Водная фаза, выделенная из суспензии, содержит водорастворимый фосфат кальция, т.е. дигидрофосфат кальция (МСР или монокальцийфосфат), а также растворимые соли, которые зависят от используемых кислот, например хлорид кальция, нитрат кальция, и подобные продукты.

Нейтрализующее соединение кальция, используемое для нейтрализации водной фазы, содержащей водорастворимый фосфат кальция, преимущественно представляет собой быстротвердеющую известь или гашеную известь, карбонат кальция или другую кальциевую соль, имеющую эффект нейтрализации. Нейтрализацию преимущественно выполняют при рН, выбранном так, что моногидрофосфат кальция выпадает в осадок, в то время как соли одной или нескольких используемых кислот остаются в растворе, преимущественно такой рН равен примерно 2,5-4.

Полученный в конечном осадке на фильтре α -полугидрат сульфата кальция содержит примерно 10-25 мас.% пропитывающей воды. Следовательно, полугидрат преимущественно должен быть сразу высушен с тем, чтобы предотвратить любую повторную гидратацию в форму дигидрата. Преимущественно α -полугидрат сульфата кальция после сушки имеет содержание кристаллизационной воды от 6,2 до 1,5 мас.%. Предпочтительно содержание воды в полугидрате сульфата кальция, полученное после сушки, составляет 6,2%.

Измельчение α -полугидрата сульфата кальция, высушенного таким образом, выполняют в зависимости от свойств скорости затвердевания или механической прочности, желательных для потребителя. Измельчение и сушка могут происходить одновременно или отдельно. Если продукт α -полугидрат сульфата кальция имеет остаточную кислотность, желательно ее нейтрализовать, в частности, путем добавления нейтрализующего агента, такого как оксид, гидроксид или карбонат кальция или их смесей. В такой сульфат кальция также могут быть добавлены добавки, требующиеся для производства гипса.

Согласно изобретению гидролиз выполняют в условиях, приводящих к образованию гипса в первой взвеси. Согласно таким условиям первая взвесь имеет содержание свободного SO_3 , равное или меньше 1,5 мас.%, и которое преимущественно является низким содержанием.

Согласно одному конкретному воплощению изобретения гидролиз выполняют с серной кислотой при температуре выше 65°C и ниже 75°C , предпочтительно при примерно 70°C , при содержании свободного P_2O_5 в кислой водной фазе 30-39 мас.% от первой взвеси и при содержании свободного SO_3 в указанной кислой водной фазе свыше 0,5 мас.% от первой взвеси, предпочтительно от 0,8 до 1,2 мас.%, преимущественно примерно 1 мас.%. В таких условиях полученный сульфат кальция образуется из гипса, кристаллизуется с одновременным инкапсулированием P_2O_5 в количествах, которые неприемлемы для штукатуров. Этот P_2O_5 высвобождается во время стадии преобразования, когда гипс солибилизируется, и полугидрат, кристаллизующийся во второй взвеси, может таким образом иметь содержание P_2O_5 меньше 0,6 мас.%.

В таком воплощении способ может дополнительно включать перед стадией преобразования стадии деления первой взвеси на первую фракцию и вторую фракцию и

фильтрации первой фракции с отделением в виде фильтрата произведенной фосфорной кислоты и в виде осадка на фильтре дигидрата сульфата кальция, который смешивают с указанной второй фракцией для того, чтобы подвергнуть указанному преобразованию.

Указанное преобразование выполняют при температуре от 85 до 90°C с добавлением серной кислоты для того, чтобы получить в водной фазе на основе фосфорной кислоты со второй взвесью содержание свободного SO_3 больше 2 мас.% от второй взвеси, предпочтительно от 5 до 6,5 мас.%.

Поэтому такое воплощение включает стадию фильтрации после каждой из стадий гидролиза и преобразования. Гипс, образующий осадок на фильтре после первой фильтрации, вводят во фракцию нефилтрованной взвеси, которую подвергают преобразованию, и таким образом весь сульфат кальция выделяется во время этого процесса в форме чистого α -полугидрата сульфата кальция и может быть сразу же использован штукатурками предпочтительно после сушки и измельчения до гранул искомого размера. С другой стороны, фосфорная кислота, отфильтрованная во время стадии первой фильтрации, является высококачественной произведенной кислотой. Предпочтительно водную фазу на основе фосфорной кислоты, отделенную от осадка на фильтре на основе α -полугидрата сульфата кальция, возвращают в цикл во время вышеуказанной стадии гидролиза. Она состоит из смеси фосфорной кислоты и серной кислоты, которые вполне подходят для применения на стадии гидролиза.

Согласно одному особенно важному воплощению изобретения гидролиз выполняют при температуре от 70 до 90°C при содержании свободного P_2O_5 в кислой водной фазе 38-50 мас.% от первой взвеси и при содержании свободного SO_3 в кислой водной фазе менее 0,5 мас.% и больше 0,05 мас.% от первой взвеси. В таких температурных условиях и условиях концентрации P_2O_5 обычно должен получаться полугидрат. Преимущественно путем добавления серной кислоты во время гидролиза вблизи стехиометрических соотношений снова получают дигидрат сульфата кальция.

Предпочтительно в этом последнем воплощении преобразование выполняют для всей указанной первой взвеси при температуре, равной или выше 90°C , с тем, чтобы получить в водной фазе на основе фосфорной кислоты со второй взвесью содержание свободного P_2O_5 35-45 мас.% и содержание свобод-

ного SO_3 менее 2 мас.%, предпочтительно менее 1,0 мас.% и больше 0,1 мас.% относительно массы второй взвеси, причем водная фаза на основе фосфорной кислоты после указанной сепарации является произведенной фосфорной кислотой. Осадок с единственной стадии фильтрации после стадии преобразования представляет собой очень чистый α -полугидрат сульфата кальция, который можно использовать непосредственно, в частности, после сушки и измельчения до гранул искомого размера.

Следует отметить, что в этом воплощении во время преобразования можно добавлять совсем небольшое количество серной кислоты. Также возможно, что стадия преобразования не включает такое добавление. В любом случае расход серной кислоты в этом воплощении способа по изобретению является особенно низким.

В некоторых применениях способ по изобретению также можно рассматривать на предмет дополнительного включения выдерживания выделенного α -полугидрата сульфата кальция с тем, чтобы получить β -дигидрат сульфата кальция. Складированный α -полугидрат сульфата кальция постепенно повторно гидратируется, и затем полученный таким образом β -гипс можно высушить.

Другие подробности и особенности изобретения можно получить из прилагаемой формулы изобретения.

Подробное описание изобретения

Теперь способ согласно изобретению будет описан подробнее с обращением к прилагаемым фигурам.

На различных фигурах идентичные или схожие элементы имеют одни и те же номера.

Фиг. 1 показывает в форме блок-схемы пример размещения оборудования в одном воплощении способа по изобретению.

Фиг. 2 показывает таким же путем пример размещения оборудования в другом воплощении способа по изобретению.

Размещение, показанное на фиг. 1, включает реактор для воздействия 1, в который вводят по 2 измельченную фосфатную породу и по 3 сильную кислоту, например хлороводородную кислоту. В этом реакторе применяют следующие условия:

температура 50-70°C;

время пребывания <1 ч.

Пульпу 4, полученную в реакторе 1, получают из водной фазы, в которой растворены дигидрофосфат кальция (MCP) и хлорид кальция, и твердой фазы, содержащей примеси металлов и радиоактивные элементы, присутствующие в породе. Эти две фазы разделяют на установке фильтрации 5. Примеси отбрасывают по 6, в то время как водную фазу 7 нейтрализуют в баке 8 путем добавления в него по 9 основного агента, например карбоната кальция. Такое добавление регулируют так, чтобы повышение pH достигало величины предпочтительно от 2,5 до 3,0. Вследствие этого моногидрофосфат кальция (DCP) выпадает в осадок, в то время как другие соли, такие как хлорид кальция, остаются в растворенном состоянии. Затем полученную суспензию передают на установку фильтрации 10, которую используют для выделения в твердой форме моногидрофосфата кальция 11 из водного раствора хлорида кальция 32, который отводят для использования в других обработках или для возвращения в цикл.

Затем моногидрофосфат кальция добавляют в реактор для гидролиза 12, где его подвергают действию серной кислоты, добавляемой по 13, например серной кислоты в концентрации 98-99 мас.%. Эта реакция является экзотермической и не требует подачи тепла, но только терморегулирования реактора известными методами.

В этом реакторе применяют следующие рабочие условия:

температура >65- <75°C, предпочтительно 70°C;

% свободного P_2O_5 - 30-38 мас.%;

% свободного SO_3 - >0,5-1,5 мас.%, предпочтительно 0,8-1,2 мас.%, в частности 1,0 мас.%;

время пребывания 2-4 ч, предпочтительно 3 ч.

В таких условиях в кислой водной фазе образуется взвесь гипса, имеющая значительное содержание свободного P_2O_5 . Первую фракцию 14 этой взвеси передают на установку фильтрации 15. Полученный фильтрат 16 представляет собой высококачественную произведенную фосфорную кислоту, и осадок на фильтре 17, образованный из гипса, передают в виде второй фракции 18 взвеси от гидролиза в бак для преобразования 19. В этом баке повышают температуру известным способом, например добавляя водяной пар по 20, и небольшое количество добавляемой серной кислоты добавляют в реакционную среду по 21.

В баке для преобразования применяют следующие условия:

температура >80°C, предпочтительно 85-90°C;

% свободного P_2O_5 - 24-32 мас.%;

% свободного SO_3 - 2-10 мас.%, предпочтительно 5-8,0 мас.%;

время пребывания 45-90 мин, предпочтительно 60 мин.

В таких условиях дигидрат сульфата кальция солибилизируется, высвобождает количества P_2O_5 , которые он содержит, и повторно кристаллизуется в форме особенно чистого и легко фильтруемого α -

полугидрата сульфата кальция, который имеет только экстремально низкое содержание P_2O_5 .

Затем вторую образовавшуюся таким образом взвесь 22 передают на установку фильтрации 23. Фильтрат 24, образовавшийся из смеси фосфорной кислоты и серной кислоты, можно вернуть в цикл в реактор для гидролиза 12. Осадок на фильтре, образованный α -полугидратом сульфата кальция, который еще пропитан водой, можно сразу передать по 25 на установку сушки 26, где его сушат таким образом, что он преимущественно содержит не более 6,2% кристаллизационной воды, что предотвращает его повторную гидратацию. Затем сухой полугидрат подают по 27 на установку измельчения 28 (например, ножевую мельницу), из которой продукт, измельченный до гранул нужного размера, можно передать по 20 на применения, где его можно реализовать непосредственно, в конечном счете с различными подходящими добавками, для промышленных продуктов с особыми изложенными механическими свойствами.

Преимущественно стадию сушки 26 и стадию измельчения 28 можно одновременно реализовать в мельнице-сушилке; в таком случае конвейер 27 не требуется.

Следует иметь в виду, что этот способ, который представлен как осуществляемый в одном процессе, можно продлить между стадиями. Например, выделенный ДСР можно хранить перед использованием в гидролизе.

Фиг. 2 показывает способ по изобретению, который после выделения ДСР проходит по-другому. Поэтому часть способа, предшествующая реактору для гидролиза 12, может быть перенесена из фиг. 1.

В этом примере воплощения рабочие условия в реакторе для гидролиза 12 следующие:

температура 70-90°C, предпочтительно 70-80°C;

% свободного P_2O_5 - 38-50 мас.%;

% свободного SO_3 - 0,05-0,5 мас.%;

время пребывания 2-4 ч.

Взвесь гипса, неожиданно образовавшуюся в таких условиях, не фильтруют и переносят целиком по 30 в бак для преобразования 19.

Взвесь греют, например, водяным паром по 20, и возможно добавляют небольшое количество серной кислоты по 21, однако это необязательно. Рабочие условия в баке для преобразования 19 следующие:

температура >90°C, предпочтительно 90-105°C;

% свободного P_2O_5 - 35-45 мас.%;

% свободного SO_3 - <2 мас.%, предпочтительно 0,1-1,0 мас.%;

время пребывания 0,5-1,5 ч.

Таким образом получают вторую взвесь 22 α -полугидрата сульфата кальция, которую затем переносят на установку фильтрации 23. Фильтрат 31 представляет собой фосфорную кислоту весьма высокого качества с высоким содержанием P_2O_5 , которая является произведенной кислотой. Осадок на фильтре 25 пропитан водой, как в первом примере воплощения, его сушат, затем измельчают и получают α -полугидрат сульфата кальция, готовый к применению.

Пример.

Получают α -полугидрат сульфата кальция в рабочих условиях способа, показанных на фиг. 1.

Выполняют химический анализ двух сухих образцов, и результаты сводят в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Анализ при 250 °C	Образец 1	Образец 2
P_2O_5 , %	0,18	0,19
CaO, %	41,48	41,16
Al_2O_3 , %	0,0364	0,0763
F, %	0,1188	0,0626
SiO_2 , %	0,1550	0,1575
Fe_2O_3 , %	0,0189	0,0187
MgO, %	<0,0050	<0,0050
Na_2O , %	0,0406	0,0468
K_2O , %	0,0563	0,1006
Th, ч/млн	<6,1500	<6,2500
Sr, %	0,0332	0,0525
Ti, ч/млн	22,5092	41,0467
U_3O_8 , ч/млн	12,6691	<1,250
Cd, ч/млн	<0,615	<0,625
As, ч/млн	3,5670	0,3044
Pb, ч/млн	148,4894	160,0000
Hg, ч/млн	<0,123	<0,125
Всего C, ч/млн	84,8708	85,0000

Эта таблица показывает, что полученный α -полугидрат сульфата кальция является особенно чистым, в частности, подходящим для применения штукатурками.

Как видно из таблицы, такой полугидрат сульфата кальция содержит исключительно мало P_2O_5 , что является ключевым требованием для штукатурок. Действительно, P_2O_5 является элементом, который влияет на время затвердевания цементов и штукатурки.

С другой стороны, показано, что остаточное содержание Na_2O значительно ниже 1500 ч./млн, даже ниже 500 ч./млн, что является особым преимуществом для применения сульфата кальция в сухой штука-

турке. Действительно, Na_2O имеет недостаток, вызывая выцветание сульфата кальция после кладки.

Затем проводят испытания на прочность на изгиб согласно следующей процедуре.

Образцы полугидрата, анализированные выше, повторно гидратируют с целью получения штукатурного раствора (отношение вода/сульфат кальция $\sim 0,34$). Полученный таким образом штукатурный раствор разливают в прямоугольные параллелепипедные формы ($3,9 \times 3,9 \times 16,2$ см). После затвердевания куски испытываемой штукатурки извлекают из форм и подвергают испытанию на прочность на изгиб. Каждый испытываемый кусок в форме бруска помещают на три точки опоры и применяют напряжение в центральной точке. Напряжение постепенно повышают до тех пор, пока кусок не разрушится.

Такие испытания на прочность на изгиб проводят через различные промежутки времени после затвердевания и извлечения из форм.

Таблица 2

Время после извлечения из форм (дни)	1	7	21
Прочность на изгиб (МПа)	4,81	6,08	6,37

Такие результаты следовательно показывают, что полугидрат сульфата кальция имеет прочность на изгиб больше 2,5 МПа, преимущественно больше 4 МПа.

В испытаниях на прочность на сжатие образцы также показывают прочность больше 5 МПа, преимущественно больше 10 МПа.

Следует иметь в виду, что настоящее изобретение никоим образом не ограничивается примером воплощения, раскрытым в настоящем описании выше, и что можно осуществить многие модификации без отхода от объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сульфата кальция, включающий стадии получения моногидрофосфата кальция путем воздействия кислоты на источник фосфата в водной среде с образованием пульпы, включающей водную фазу, содержащую водорастворимый фосфат кальция, и твердой фазы, содержащей примеси, отделения водной фазы, нейтрализации последней нейтрализующим соединением кальция с осаждением в водном растворе указанного моногидрофосфата кальция, выделения осажденного моногидрофосфата кальция из указанного водного раствора и гидролиза выделенного моногидрофосфата кальция в водной среде с помощью серной кислоты с образованием первой взвеси кристаллов дигидрата сульфата кальция, суспендированных в кислой водной фазе с содержанием свободного P_2O_5 , отличающийся тем, что гидролиз выполняют при температуре выше 65°C и ниже 75°C при содержании свободного P_2O_5 в кислой водной фазе 30-38 мас.% от первой взвеси и содержании свободного SO_3 в указанной кислой водной фазе больше 0,5 мас.% от первой взвеси с получением в первой взвеси содержания свободного SO_3 , равного или меньше 1,5 мас.% от первой взвеси, и тем, что способ дополнительно включает стадии преобразования по меньшей мере части указанной первой взвеси путем нагревания до температуры выше 80°C , посредством чего солубилизация кристаллов дигидрата сульфата кальция и перекристаллизация солубилизованного сульфата кальция приводят к получению второй взвеси кристаллов α -полугидрата сульфата кальция, суспендированных в водной фазе на основе фосфорной кислоты, в которой содержание свободного SO_3 меньше 10 мас.% от второй взвеси, и разделения указанной второй взвеси на водную фазу на основе фосфорной кислоты и осадок на фильтре на основе α -полугидрата сульфата кальция.
2. Способ получения сульфата кальция по п.1, дополнительно включающий стадии сушки и измельчения отделенного α -полугидрата сульфата кальция.
3. Способ получения по п.2, отличающийся тем, что высушенный α -полугидрат сульфата кальция имеет содержание кристаллизационной воды от 6,2 до 1,5 мас.%.
4. Способ получения по п.2 или 3, отличающийся тем, что измельчение и сушку отделенного α -полугидрата сульфата кальция проводят одновременно или раздельно.
5. Способ по любому из пп.2-4, отличающийся тем, что отделенный α -полугидрат сульфата кальция имеет остаточную кислотность и тем, что способ дополнительно включает нейтрализацию указанной остаточной кислотности.
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что содержание свободного SO_3 в водной фазе на основе фосфорной кислоты со стадии преобразования меньше 8 мас.%, предпочтительно меньше 5 мас.% от второй взвеси.
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что источником фосфата являются фосфатная руда, фосфатная порода, шлаки, шлам с установки по обработке сточных вод, костные удобрения, свиной навоз или их смеси.
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что он дополнительно включает перед указанным преобразо-

ванием стадии

деления первой взвеси на первую фракцию и вторую фракцию и

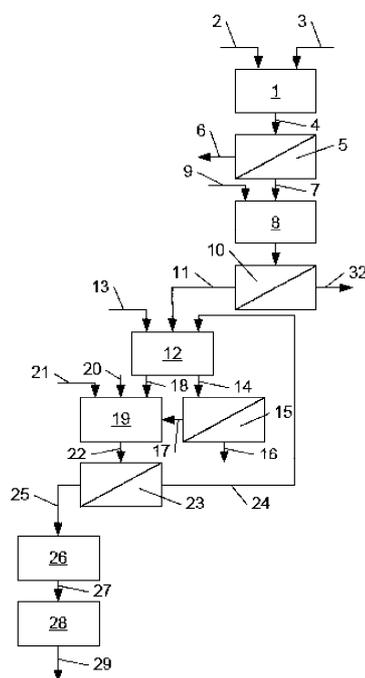
фльтрации первой фракции с отделением в виде фильтрата произведенной фосфорной кислоты и в виде осадка на фильтре дигидрата сульфата кальция, который смешивают с указанной второй фракцией для того, чтобы подвергнуть указанному преобразованию,

и тем, что указанное преобразование выполняют при температуре от 85 до 90°C с добавлением серной кислоты для того, чтобы получить в водной фазе на основе фосфорной кислоты со второй взвесью содержание свободного SO_3 с концентрацией более 2 мас.% от второй взвеси.

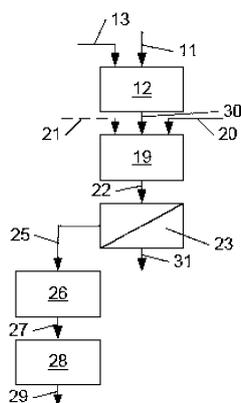
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную водную фазу на основе фосфорной кислоты, отделенную от осадка на фильтре на основе α -полугидрата сульфата кальция, возвращают в цикл во время вышеуказанной стадии гидролиза.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно включает выдерживание выделенного α -полугидрата сульфата кальция с получением β -дигидрат сульфата кальция.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что гидролиз и преобразование происходят в отдельных реакторах.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2