

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035357**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.06.01**

(21) Номер заявки  
**201890418**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.08.03**

(51) Int. Cl. **C05B 7/00** (2006.01)  
**C01B 25/238** (2006.01)  
**C05B 11/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АММОНИЙФОСФАТНОГО УДОБРЕНИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАДМИЯ**

---

(31) **1557483**

(32) **2015.08.03**

(33) **FR**

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/MA2016/000012**

(87) **WO 2017/023153 2017.02.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОуСиПи СА (МА)**

(72) Изобретатель:  
**Хулуд Мехди, Коссир Абделаали,  
Самране Камаль (МА)**

(74) Представитель:  
**Воробьева Е.В., Фелицына С.Б. (RU)**

(56) **WO-A1-8002418  
MA-A1-18993  
FR-A1-2284559  
FR-A1-2257542  
EP-A1-0040122  
EP-A1-0638516**

---

(57) Изобретение относится к способу изготовления аммонийфосфатного удобрения (12) из водного раствора фосфорной кислоты (1), которая характеризуется концентрацией  $P_2O_5$ , составляющей менее чем 50%, и получается в результате мокрой обработки фосфатной руды, при этом упомянутая фосфорная кислота (1) содержит следовые количества кадмия, где способ включает следующие стадии: (а) частичная нейтрализация упомянутого раствора фосфорной кислоты (1) газообразным аммиаком (2) вплоть до молярного соотношения N/P в диапазоне от 0,1 до 0,8 с получением частично нейтрализованного раствора (4); (b) проведение реакции между упомянутым частично нейтрализованным раствором (4) и источником сульфида (6) в целях получения осадка сульфида кадмия (9); (с) отделение упомянутого осадка сульфида кадмия (9) в целях получения очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты (10); (d) аммонизация и гранулирование упомянутого очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты (10) для получения упомянутого аммонийфосфатного удобрения (12).

**B1**

**035357**

**035357**

**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу изготовления аммонийфосфатного удобрения, характеризующегося низким содержанием кадмия.

#### Уровень техники

Фосфатные руды составляют основной источник фосфора, используемого при удобрении почв и улучшении урожаев в сельском хозяйстве. Превращение горной породы в удобрение включает изготовление фосфорной кислоты, которое осуществляют почти что исключительно при использовании мокрого технологического процесса в результате кислотного выщелачивания руд, последний приводит к получению кислот, которые после превращения приводят к получению удобрений, содержащих примеси, основная часть которых представляет собой кадмий. Качество руд меняется, и кадмий, представляющий собой элемент, уровни содержания которого в удобрениях ограничиваются в нескольких странах, может присутствовать в фосфатных рудах при высоких уровнях содержания.

Вплоть до настоящего времени были исследованы различные технологические процессы декадмирования фосфатов и их производных. Некоторые расположены до химического обогащения руды при одновременной обработке фосфатсодержащей горной породы; другие подвергают обработке фосфорную кислоту, полученную в результате мокрой обработки фосфатной руды. Способы декадмирования руды включают прокаливание при высокой температуре, таким образом, они являются в особенности энергозатратными. Что касается способов декадмирования после экстрагирования руды, то были исследованы различные базовые принципы, в числе которых следующие.

Декадмирование в результате совместной кристаллизации в безводном сульфате кальция. Как это демонстрирует распределение кадмия между фосфорной кислотой и осадком сульфата кальция, доля кадмия в ангидрите (безводном сульфате кальция) может в сто раз превышать то, что наблюдается для дигидрата. Данное свойство делает возможным уменьшение кадмия в фосфорнокислотной среде при использовании перекристаллизации. Однако данный принцип является ограниченно эффективным при необходимости уменьшения высоких уровней содержания кадмия.

Декадмирование в результате жидкостно-жидкостного экстрагирования. Однако способы экстрагирования не показали себя очень хорошо подходящими для использования технически и экономически при обработке больших количеств растворов, реализуемых в способах изготовления удобрения. Это обуславливается, в частности, высокой стоимостью растворителей и возникающими техническими проблемами, в значительной мере связанными с образованием эмульсий.

Декадмирование при использовании ионообменных смол. В данном контексте могут быть предусмотрены два механизма: (i) катионный обмен, который делает необходимыми в случае кадмия крупногабаритные башни по причинам сродства к кадмию; также производятся большие объемы регенерационных растворов, которые требуют проведения надлежащей обработки; (ii) анионный обмен, который делает необходимым использование источников галогенидов (в значительной мере бромидов или иодидов) в целях получения ионов галогенида/кадмия, обладающих высоким сродством к используемым смолам.

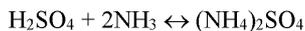
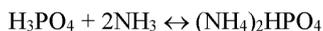
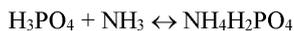
Химическое осаждение кадмия.

В числе способов на основе химического осаждения кадмия может быть упомянут способ, который представляет собой сущность предмета патента US 4986970, в котором в качестве осадителей используют металлические соли сложных О-эфиров дитиоугольной кислоты. Данные осадители представляют собой дорогостоящие сераорганические продукты, такие, что данный способ не является очень привлекательным с экономической точки зрения.

Еще один способ декадмирования фосфорной кислоты, который имеет в своей основе осаждение под воздействием сульфидов, заключается в способе, предложенном в патенте US 4378340, в котором предлагается предварительная нейтрализация фосфорной кислоты перед осаждением сульфидами ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) при использовании гидроксида аммония, гидроксида калия или гидроксида натрия в качестве основания. Данный способ приводит к получению декадмированных кислот, которые являются несовместимыми с обычным режимом производства удобрений на основе соединений MAP (моноаммонийфосфат) и DAP (диаммонийфосфат). Действительно, они могут привести либо к значительному разбавлению в случае раствора гидроксида аммония (насыщенный раствор содержит эквивалент в 0,308 кг аммиака/л), либо к модифицированию среды в результате введения других элементов в случае гидроксида калия или гидроксида натрия, что предотвращает получение соответствующих требованиям удобрений на основе соединений MAP и DAP.

Насколько это известно изобретателям, ни один из существующих способов декадмирования не реализуется в ходе технологических процессов изготовления аммонийфосфатных удобрений.

Аммонийфосфатные удобрения изготавливают в результате проведения реакции между фосфорной кислотой и аммиаком в целях получения либо моноаммонийфосфата (MAP), либо диаммонийфосфата (DAP) в соответствии с реакциями:



при одновременном контролируемом выдерживании молярного соотношения аммиак/фосфорная кислота в ходе технологического процесса нейтрализации. Нейтрализацию фосфорной кислоты аммиаком в общем случае проводят в несколько стадий при использовании различного реакционного оборудования: емкостей с перемешиванием, трубчатых реакторов, грануляторов и тому подобного.

В большой доле способов, используемых в настоящее время, проводят первую стадию нейтрализации, в общем случае называемую предварительным реактором, молярное соотношение азот/фосфор (N/P) для суспензии, произведенной на данной стадии, выдерживают на уровне значения, которое доводит до максимума растворимость фосфатов аммония. Данное молярное соотношение в общем случае подстраивают до попадания в диапазон от 1,4 до 1,5 в случае соединения DAP и от 0,6 до 0,7 в случае соединения MAP. Суспензия, полученная таким образом, может быть введена либо в дополнительный реактор, в общем случае относящийся к трубчатому типу, для проведения в нем предпоследней аммонизации перед распылением в гранулятор-аммонизатор на слой рециклового продукта, на который также распыляют аммиак, или вместо этого может быть введена непосредственно в гранулятор-аммонизатор из предварительного реактора без промежуточной аммонизации.

Таким образом, стадия гранулирования составляет конечную стадию аммонизации, сопровождающую формование с образованием гранул посредством перемещения слоя, вызываемым вращением гранулирующего оборудования. Данная стадия также делает возможным удаление части влаги из формованного продукта, но в общем случае требуется дополнительная стадия высушивания в специализированной единице оборудования. После высушивания продукт проходит через гранулометрическую классификацию, представляющую собой стадию, которая также производит циркулирующую нагрузку, отправляемую на рецикл в гранулятор, после этого продукт, характеризующийся размером частиц, удовлетворяющим требованиям, охлаждают и подвергают обработке путем нанесения покрытия, которое делает возможным улучшение его физического качества в отношении образования пыли и/или слеживания.

При использовании данного технологического процесса изготовления фосфатных удобрений все первоначальное количество кадмия в фосфорной кислоте обнаруживается снова в произведенных удобрениях.

#### **Краткое раскрытие изобретения**

Одна цель изобретения заключается в преодолении вышеупомянутых недостатков и в предложении способа изготовления аммонийфосфатного удобрения, характеризующегося низким уровнем содержания кадмия, который может быть реализован в промышленном масштабе, и который не создает обременения в отношении стоимости упомянутого удобрения.

В соответствии с изобретением предлагается способ изготовления аммонийфосфатного удобрения из водного раствора фосфорной кислоты, который характеризуется концентрацией  $\text{P}_2\text{O}_5$ , составляющей менее чем 50%, и получается в результате мокрой обработки фосфатной руды, при этом упомянутая фосфорная кислота содержит следовые количества кадмия, включающий следующие далее стадии:

- (a) нейтрализация упомянутого раствора фосфорной кислоты аммиаком вплоть до молярного соотношения N/P в диапазоне от 0,1 до 0,8;
- (b) проведение реакции между упомянутым частично нейтрализованным раствором и источником сульфида в целях получения осадка сульфида кадмия (9);
- (c) отделение упомянутого осадка в целях получения очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты;
- (d) аммонизация и гранулирование упомянутого очищенного раствора в целях получения упомянутого удобрения.

В соответствии с одним вариантом осуществления перед стадией аммонизации-гранулирования реализуют дополнительную аммонизацию очищенного раствора в целях получения молярного соотношения N/P, определенного для получения удобрения, относящегося к типу NP или NPK.

В выгодном варианте концентрация раствора фосфорной кислоты находится в диапазоне от 20 до 50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , предпочтительно от 25 до 45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления молярное соотношение N/P во время стадии (b) осаждения сульфида кадмия находится в диапазоне от 0,2 до 0,6, предпочтительно от 0,3 до 0,5.

В выгодном варианте источник сульфида используют в избытке по отношению к количеству кадмия, присутствующего в растворе фосфорной кислоты.

Введенный источник сульфида в общем случае реализует от 3 до 15 кг эквивалентного твердого соединения  $\text{NaHS}$  при расчете на 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

В соответствии с одним вариантом осуществления источник серы представляет собой водный рас-

твор NaHS или любой другой источник сульфида, который характеризуется растворимостью в фосфорной кислоте, достаточной для достижения стехиометрического количества, необходимого для декадмирования.

В соответствии с одним вариантом осуществления стадию (b) реакции с источником сульфида проводят в перемешиваемом реакторе, работающем под давлением.

В альтернативном варианте стадию (b) реакции с источником сульфида проводят в трубчатом реакторе, работающем под давлением.

Стадия (a) частичной нейтрализации под воздействием аммиака и стадия (b) реакции с источником сульфида могут быть реализованы раздельно или одновременно.

В соответствии с одним вариантом осуществления между стадией (c) отделения и стадией (d) гранулирования способ включает стадию концентрирования очищенного раствора.

Еще одна цель изобретения относится к удобрению, которое может быть получено при использовании способа, соответствующего представленному выше описанию изобретения, и отличается тем, что оно характеризуется уровнем содержания кадмия, составляющим менее чем 40 мг/кг  $P_2O_5$ .

#### **Краткое описание чертежей**

Другие характеристики и преимущества изобретения станут ясными исходя из подробного описания изобретения, которое следует далее, при обращении к прилагающимся чертежам, в числе которых:

фиг. 1 представляет собой структурную схему способа изготовления удобрения, соответствующего одному варианту осуществления изобретения;

фиг. 2 представляет собой структурную схему способа изготовления удобрения, соответствующего еще одному варианту осуществления.

#### **Подробное описание изобретения**

Способ декадмирования, реализованный в настоящем изобретении, имеет в своей основе осаждение кадмия в форме сульфидов в ходе способа изготовления аммонийфосфатных удобрений.

Сульфиды, подобно карбонатам, оксидам и гидроксидам, представляют собой нерастворимые в воде соли. Подобно кадмию, другие следовые металлические элементы также приводят к получению осадков  $M_nS_m$  (при этом M представляет собой символ рассматриваемого металла, n и m представляют собой стехиометрические количества упомянутого металла и серы в осадке), характеризующихся очень низкой растворимостью. Однако на осаждение значительное воздействие оказывает кислотность среды.

Способ, соответствующий изобретению, имеет в своей основе повторное регулирование стадий реакции между аммиаком и фосфорной кислотой, необходимой для изготовления аммонийфосфатных удобрений, в результате интегрирования в них, при благоприятствовании этому реакционной среды, стадии осаждения кадмия в форме сульфида кадмия.

Основными стадиями способа изготовления являются следующие стадии.

Первая стадия реакции между фосфорной кислотой и аммиаком. Частичную нейтрализацию проводят вплоть до молярного соотношения N/P, которое позволяет избежать образования фосфатов аммония в рабочих условиях способа. В зависимости от концентрации  $P_2O_5$  в растворе фосфорной кислоты, которая может достигать вплоть до 50%  $P_2O_5$ , может быть использовано молярное соотношение N/P в диапазоне от 0,1 до 0,8.

Добавление неорганического источника сульфида, такого как, например, раствор NaHS, что приводит к образованию осадка сульфида кадмия.

Отделение упомянутого осадка в присутствии аммонизированной кислоты при использовании методики отделения, самой по себе известной, в целях получения очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты.

Необязательно концентрирование упомянутого очищенного раствора.

При необходимости осуществление дополнительной аммонизации очищенного раствора (необязательно концентрированного) для получения молярного соотношения N/P, желательного для удобрения.

Гранулирование аммонизированной кислоты в целях получения удобрения.

На фиг. 1 проиллюстрирован один вариант осуществления упомянутого способа.

Исходный продукт представляет собой водный раствор фосфорной кислоты 1, содержащий вплоть до 50%  $P_2O_5$ , предпочтительно от 20 до 50%  $P_2O_5$ , а по еще более предпочтительному варианту от 25 до 45%  $P_2O_5$ . Упомянутый раствор характеризуется уровнем содержания кадмия, который может превосходить 150 мг/кг  $P_2O_5$ .

Упомянутый раствор 1 вводят в газо-жидкостной реактор 2, в который также вводят и газообразный аммиак 3. Реактор 2 может относиться к типу емкости с перемешиванием или трубчатого реактора. Молярное соотношение азот/фосфор для аммонизированной кислоты 4, полученной в реакторе 2, находится в диапазоне от 0,1 до 0,8, предпочтительно от 0,2 до 0,6, а по еще более предпочтительному варианту от 0,3 до 0,5.

После этого аммонизированную кислоту 4 вводят в реакцию с источником сульфида 6, таким как водный раствор NaHS или  $Na_2S$ , в реакторе 5 в целях получения раствора 7, содержащего осадок сульфида кадмия. В сущности говоря, источник сульфида может быть любым источником сульфида, который характеризуется растворимостью в фосфорной кислоте, достаточной для достижения стехиометрическо-

го количества, необходимого для декадмирования. Реактор 5 может относиться к типу перемешиваемой емкости или трубчатого реактора, работающих под давлением. Стадии предварительной нейтрализации и осаждения могут быть проведены одновременно, поскольку они являются быстрыми реакциями, тогда реакторы 2 и 5 будут объединены в один.

По одному в особенности выгодному варианту источник сульфида используют в избытке по отношению к количеству кадмия, присутствующего в фосфорной кислоте, в целях обеспечения осаждения практически всего количества присутствующего кадмия. При учете уровней содержания кадмия, обычно встречающихся в фосфорной кислоте, количество твердого соединения NaHS предпочтительно находится в диапазоне от 3 до 15 кг при расчете на одну тонну  $P_2O_5$ .

Осадок 9 отделяют в устройстве для отделения 8 при использовании известной методики отделения, такой как фильтрование, декантирование или центрифугирование.

После этого очищенный раствор 10, полученный в конце стадии отделения, подвергают дополнительной аммонизации в одну или несколько стадий, во время и/или до гранулирования в грануляторе 11, под действием аммиака в состоянии газа и/или сжатой жидкости 13 для достижения молярного соотношения N/P, такого, которое является желательным для удобрения 12.

Гранулирование в грануляторе 11 может быть проведено в присутствии различных материалов: рецикловое удобрение (циркулирующей нагрузки), источников питательных элементов и микроэлементов, балластных вещества, добавок и тому подобного в соответствии с действующими способами.

Гранулированное удобрение 12 может быть двойным (типа MAP, DAP и тому подобного) или тройным (NPK) удобрением в случае использования источника калия во время изготовления, при этом упомянутый источник добавляют во время гранулирования.

На фиг. 2 проиллюстрирован альтернативный вариант осуществления изобретения. Элементы, которые являются идентичными элементам на фиг. 1, обозначаются теми же самыми ссылочными позициями и, таким образом, не описываются снова.

Данная альтернатива после стадии отделения, реализованной в устройстве 8, включает концентрирование очищенного раствора 10 в результате упаривания в устройстве для упаривания 14.

Таким образом, возможной является реализация предшествующих стадий при низких концентрациях  $P_2O_5$  (говоря другими словами, обычно составляющих менее чем 30%), которые являются более благоприятными для осаждения сульфидов кадмия. Гранулирование и необязательно дополнительная аммонизация могут быть реализованы при использовании очищенного раствора 10 и концентрированного раствора 15.

Независимо от варианта осуществления, полученное удобрение характеризуется содержанием кадмия менее 40 мг/кг  $P_2O_5$ .

#### Пример 1.

Исходный продукт представляет собой водный раствор фосфорной кислоты, содержащий 42%  $P_2O_5$  и содержащий 61 ч./млн кадмия (то есть 145,2 мг Cd/кг  $P_2O_5$ ), изготовленный при использовании мокрого технологического процесса посредством сернокислотного экстрагирования фосфатной руды.

Аммонизацию упомянутого раствора реализуют вплоть до молярного соотношения N/P=0,4 в первом реакторе.

После этого аммонизированную кислоту непрерывно вводят при расходе 110 г/мин совместно с 1,53 г/мин 30 мас.% раствора NaHS, полученного из твердого соединения NaHS, характеризующегося 70% степенью чистоты (содержащего приблизительно 30% кристаллизационной воды), во второй реактор, относящийся к трубчатому типу.

Время пребывания в упомянутом реакторе составляет 3 мин, а температура реакции составляет 80°C.

Продукт реакции отфильтровывают в целях удаления осадка сульфида кадмия, после этого раствор, очищенный таким образом, подвергают аммонизации для достижения соотношения N/P 1,85 и гранулированию в форме соединения DAP.

Полученное удобрение характеризуется уровнем содержания кадмия 19,2 мг Cd/кг  $P_2O_5$ .

#### Пример 2.

Цель данного второго примера заключается в том, чтобы показать эффект влияния концентрации  $P_2O_5$  в исходной фосфорной кислоте на характеристики по уменьшению содержания кадмия в результате сравнения испытания из примера 1 с двумя другими испытаниями, проведенными в соответствии с тем же самым протоколом, как и в примере 1, но при других концентрациях фосфорной кислоты.

В табл. 1 обобщенно представлены условия испытаний и полученные характеристики.

Таблица 1

Уровень содержания P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в фосфорной кислоте (%)	29	38	42
Средний уровень содержания кадмия (ч./млн.) в исходном продукте (фосфорной кислоте)	45,7	55,9	61,0
Соотношение Cd/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (мг/кг) в исходном продукте	152,3	147,0	145,2
Молярное соотношение в ходе аммонизации (N/P)	0,4	0,4	0,4
Время пребывания в реакторе для смеси	3	3	3
Расход при подаче аммонизированной фосфорной кислоты (г/мин)	95,95	102,52	109,39
Массовый расход при подаче раствора NaHS (г/мин)	0,87	1,30	1,53
Уровень содержания кадмия (мг Cd/кг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) в конечном продукте (удобрении)	6,4	12,8	19,2
Выход по удалению кадмия (%)	95,8	91,3	86,8

Как это демонстрируют результаты, представленные в табл. 1, для одного и того же соотношения N/P по завершении стадии предварительной нейтрализации выход по удалению кадмия является лучшим при уменьшенной концентрации P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Пример 3.

Цель примера 3 заключается в исследовании воздействия молярного соотношения N/P для аммонизированной кислоты во время осаждения сульфидов кадмия на характеристики по декадмированию для удобрения.

С данной целью сопоставляют испытания, проводимые для концентрации исходной фосфорной кислоты при 29% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и молярных соотношений в ходе частичной нейтрализации N/P соответственно 0,2, 0,4 и 0,6.

В табл. 2 обобщенно представлены условия испытаний и полученные характеристики.

Таблица 2

Уровень содержания P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в фосфорной кислоте (%)	29	29	29
Средний уровень содержания кадмия (ч./млн.) в исходном продукте (фосфорной кислоте)	45,7	45,7	45,7
Соотношение Cd/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (мг/кг) в исходном продукте	152,3	152,3	152,3
Молярное соотношение в ходе аммонизации (N/P)	0,2	0,4	0,6
Время пребывания в реакторе для смеси предварительно аммонизированная кислота/NaHS (мин)	3	3	3
Расход при подаче аммонизированной фосфорной кислоты (г/мин)	95,95	95,95	95,95
Массовый расход при подаче раствора NaHS (г/мин)	0,87	0,87	0,87
Уровень содержания кадмия (мг Cd/кг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) в конечном продукте (удобрении)	21,2	6,4	2,4
Выход по удалению кадмия (%)	86,1	95,8	98,4

Как это демонстрируют результаты, представленные в табл. 2, для одной и той же концентрации исходной фосфорной кислоты выход по удалению кадмия является лучшим при высоком молярном соотношении в ходе аммонизации (N/P).

Пример 4.

В данном примере извлекают пользу из хороших характеристик по декадмированию посредством способа, использующего разбавленный раствор фосфорной кислоты, в данном случае при концентрации 27% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и последующее концентрирование, в соответствии с представлением на фиг. 2.

В табл. 3 представлены условия испытания и характеристики, полученные при использовании двух молярных соотношений в ходе аммонизации (соответственно, 0,2 и 0,4).

Таблица 3

Обозначение примера	4.1	4.2
Уровень содержания $P_2O_5$ (%) в фосфорной кислоте	27	
Средний уровень содержания кадмия (ч./млн.) в исходном продукте (фосфорной кислоте)	41,2	
Соотношение $Cd/P_2O_5$ (мг/кг) в исходном продукте	152	
Молярное соотношение в ходе аммонизации (N/P)	0,2	0,4
Время пребывания в реакторе для смеси предварительно аммонизированная кислота/NaHS (мин)	3	3
Расход аммонизированной фосфорной кислоты (г/мин)	96	96
Массовый расход раствора NaHS (г/мин)	0,87	0,87
Средний уровень содержания Cd на выходе (ч./млн.)	5,1	< предела чувствительности
Уровень содержания кадмия (мг Cd/кг $P_2O_5$ ) в очищенном растворе до стадии концентрирования	18,9	-

Как это видно в примере 3, характеристики по декадмированию являются лучшими при наивысшем молярном соотношении N/P.

После этого две предварительно аммонизированные кислоты, подвергнутые обработке при использовании NaHS и очищению, концентрировали в вакууме при 0,2 бар.

В табл. 4 представлены условия испытания и характеристики, полученные при использовании двух очищенных растворов.

Таблица 4

Обозначение примера	4.1	4.2	
Предварительная аммонизированная фосфорная кислота, подвергнутая обработке при использовании соединения NaHS и концентрированию	$P_2O_5$ (%)	51,70	48,80
	Средний уровень содержания Cd (ч./млн.)	9,7	1,0
Уровень содержания кадмия (мг Cd/кг $P_2O_5$ ) в конечном продукте (удобрении)	18,80	2,11	
Выход по удалению кадмия (%)	85,2	98,6	

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления аммонийфосфатного удобрения (12) из водного раствора фосфорной кислоты (1), которая характеризуется концентрацией  $P_2O_5$  менее 50% и получается в результате мокрой обработки фосфатной руды, при этом упомянутая фосфорная кислота (1) содержит следовые количества кадмия, где способ включает следующие стадии:

(а) частичная нейтрализация упомянутого раствора фосфорной кислоты (1) газообразным аммиаком (2) вплоть до молярного соотношения N/P в диапазоне от 0,1 до 0,8 с получением частично нейтрализованного раствора (4);

(b) проведение реакции между упомянутым частично нейтрализованным раствором (4) и источником сульфида (6) с получением осадка сульфида кадмия (9);

(с) отделение упомянутого осадка сульфида кадмия (9) для получения очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты (10);

(d) аммонизация и гранулирование упомянутого очищенного раствора аммонизированной фосфорной кислоты (10) для получения упомянутого аммонийфосфатного удобрения (12).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед стадией аммонизации-гранулирования реализуют дополнительную аммонизацию очищенного раствора (10) так, чтобы получить молярное соотношение N/P, определенное для получения удобрения, относящегося к типу NP или NPK.

3. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация раствора фосфорной кислоты (1) находится в диапазоне от 20 до 50%  $P_2O_5$ , предпочтительно от 25 до 45%  $P_2O_5$ .

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что молярное соотношение N/P во время стадии (b) осаждения сульфида кадмия находится в диапазоне от 0,2 до 0,6, предпочтительно от 0,3 до 0,5.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что источник сульфида (6) используют в избытке по отношению к количеству кадмия, присутствующего в растворе фосфорной кислоты (1).

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что количество введенного источника сульфида (6) эквивалентно от 3 до 15 кг твердого соединения NaHS при расчете на одну тонну  $P_2O_5$ .

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что источник сульфида (6) представляет собой водный раствор NaHS или другой источник сульфида, характеризующийся растворимостью в фосфорной кислоте, достаточной для достижения стехиометрического количества, необходимого для декадмирования.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что стадию (b) реакции с источником сульфида

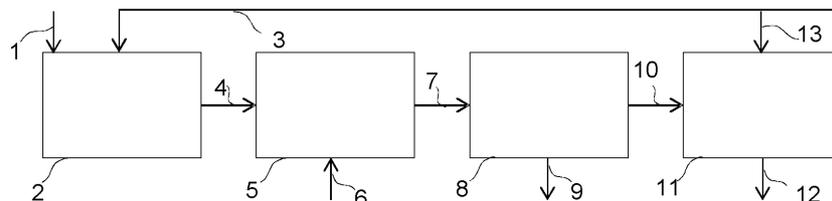
(б) проводят в реакторе с перемешиванием, работающем под давлением.

9. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что стадию (b) реакции с источником сульфида проводят в трубчатом реакторе, работающем под давлением.

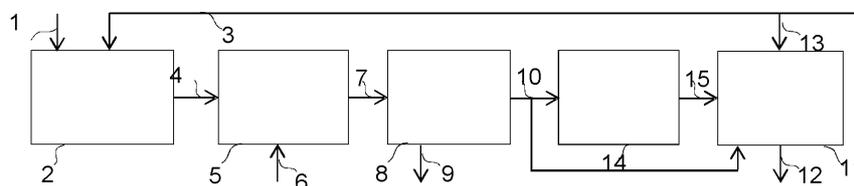
10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что стадию (a) частичной нейтрализации аммиаком и стадию (b) реакции с источником сульфида реализуют отдельно.

11. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что стадию (a) частичной нейтрализации аммиаком и стадию (b) реакции с источником сульфида реализуют одновременно.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что между стадией (c) отделения и стадией (d) гранулирования способ дополнительно включает стадию концентрирования очищенного раствора.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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