

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292993** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.02.07

(22) Дата подачи заявки
2021.06.16

(51) Int. Cl. **B09B 3/00** (2006.01)
C01G 11/00 (2006.01)
C01G 13/00 (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C01B 25/234 (2006.01)

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА**

(31) **20180341.8; 20195106.8**

(32) **2020.06.16; 2020.09.08**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2021/066174**

(87) **WO 2021/255062 2021.12.23**

(71) Заявитель:
ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА (NO)

(72) Изобретатель:

**Кита Патриция (PL), Войнович Таня,
Йоргенсен Том Рамес, Йордбразк Пер
Ане (NO)**

(74) Представитель:

**Гизатуллина Е.М., Угрюмов В.М.,
Строкова О.В., Гизатуллин Ш.Ф.,
Костюшенкова М.Ю., Джермакян Р.В.
(RU)**

(57) Изобретение относится к улучшенным способам удаления тяжелых металлов, в частности кадмия, из водной содержащей фосфорную кислоту композиции, где ионный полимерный флокулирующий агент добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции после добавления органотифосфористого осаждающего тяжелый металл агента к указанной композиции, предпочтительно при осторожном перемешивании, например, со скоростью от 100 до 300 об/мин. Флокулирующий агент стимулирует образование агломератов содержащего тяжелый металл осадка, тем самым облегчая его удаление из композиции. Более предпочтительно, если содержащую фосфорную кислоту композицию получают путем вываривания фосфатной породы в кислоте, предпочтительно в азотной кислоте, серной кислоте или их комбинации.

A1

202292993

202292993

A1

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА

ОПИСАНИЕ

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее раскрытие относится к области удаления ионов тяжелого металла, включая без ограничения кадмий, из кислых композиций мокрого способа. Точнее, настоящее раскрытие относится к удалению ионов тяжелого металла, такого как кадмий, из технологических потоков содержащего фосфорную кислоту процесса.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Тяжелые металлы, такие как кадмий, медь, никель, свинец, цинк и ртуть, считаются неприемлемыми при содержании выше некоторого предела в зависимости от применения вследствие их токсичности и поэтому их необходимо полностью удалять или значительно снижать их содержание. Для их удаления с течением времени разработано множество процессов.

В этом контексте фосфатная порода, извлеченная из фосфатных рудников, обычно содержит примеси тяжелого металла, такого как кадмий, медь, мышьяк или ртуть. Например, кадмий обычно содержится в количествах от 0,15 до 507 мг/кг фосфатной породы, обладающей средним содержанием фосфора (P_2O_5), равным примерно 30 мас.% (Swe Swe Mar & Masanori Okazaki, Microchemical Journal 104 (17-21), September 2012). Если тяжелые металлы не удалили из фосфатной породы до или во время ее вываривания в кислоте, например, до или во время проведения нитрофосфатного процесса, полученные продукты и удобрения на основе фосфата будут содержать кадмий и другие тяжелые металлы. Некоторые формы тяжелых металлов, таких как кадмий, могут усваиваться растениями и в конечном счете поступать в пищевую цепь. Например, кадмий может вызывать поражение легких, почек и костей. Поэтому важно ограничить в удобрениях содержание тяжелых металлов, таких как кадмий. В Европейском Союзе в настоящее время установлено предельное значение содержания, равное 60 мг кадмия на 1 кг фосфора (в пересчете на P_2O_5). Однако в Финляндии установлено еще более низкое предельное значение содержания, такое как 21,5 мг кадмия на 1 кг P_2O_5 . Таким образом, необходимо значительно снизить содержание примесей тяжелого металла.

Ранее описано осаждение тяжелых металлов, таких как кадмий, в нитрофосфатном процессе или в других процессах, представляющее собой вываривание фосфатной породы в кислоте.

В US 4378340 раскрыт способ удаления тяжелых металлов из вываренной в кислоте фосфатной породы путем частичной нейтрализации кислот после осаждения тяжелых металлов в виде сульфидов.

В US 4986970 раскрыт способ удаления тяжелых металлов, в частности, кадмия, в основном из маточного раствора, полученного по процессу Оддо, с использованием солей металлов сложных О-эфиров дитиокарбоновой кислоты, называемых ксантатами, при рН в диапазоне от 1,4 до 2,0 и при температурах в диапазоне от 5 до 40°C.

В US20040179984 раскрыт способ и композиции для удаления ионов тяжелого металла, таких как кадмий, медь, свинец, никель, мышьяк, марганец, цинк и ртуть, из мокрого процесса получения фосфорной кислоты. Процесс включает обработку фосфорной кислоты до или после отфильтровывания гипса диорганодитиофосфиновой кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония), первой диорганодитиофосфорной кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония) и необязательно второй диорганодитиофосфорной кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония), осаждение металлов, таких как кадмий, медь, свинец, никель, мышьяк, марганец, цинк и ртуть, при температуре от примерно 10 до примерно 85°C и предпочтительно в диапазоне от примерно 50 до примерно 80°C, и отделение фильтрата фильтрованием или флотацией. В этом контексте примеры показывают что эти соединения эффективны только в фосфорной кислоте, в частности, при температурах в диапазоне от 60 до 80°C.

В EP0091043 раскрыто применение агентов для удаления тяжелых металлов, аналогичных раскрытым в US20040179984 для удаления кадмия путем осаждения из процесса Оддо.

В WO2019071108 раскрыто одновременное применение тиофосфорорганических соединений и поверхностно-активных веществ, в частности, сульфосукцинатов и сложных эфиров полиэтиленгликоля для удаления ионов тяжелого металла из водных растворов, содержащих фосфорную кислоту, в частности, на различных стадиях мокрого способа получения фосфорной кислоты.

Тем не менее, несмотря на различные подходы предшествующего уровня техники, удаление тяжелых металлов, таких как кадмий, из фосфатной породы, вываренной в концентрированной кислоте, такой как азотная кислота, остается затруднительным вследствие использования сильно кислых сред и сильно окислительных условий в

растворе и наличие кальция, который также может влиять на осаждение тяжелого металла. Кроме того, загрязнение тяжелым металлом, в особенности кадмием, опасно для здоровья населения. В этом контексте, как указано выше, регулятивные органы продолжают устанавливать более низкие допустимые предельные значения содержания тяжелых металлов, в частности, кадмия. Сохраняется необходимость в улучшенных способах эффективного удаления тяжелых металлов, таких как кадмий, из содержащих фосфорную кислоту композиций.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Настоящее раскрытие относится к улучшенным способам удаления тяжелых металлов, в частности, кадмия, из водных содержащих фосфорную кислоту композиций, которые решают указанную выше задачу в данной области техники. В улучшенных способах согласно настоящему раскрытию флокулирующий агент добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции, в частности, при осторожном перемешивании, таком как при скорости от 100 до 300 об/мин, с последующим добавлением осаждающего тяжелый металл агента.

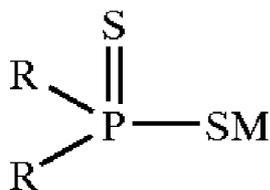
Благоприятно, что флокулирующий агент стимулирует образование агломератов осадков тяжелого металла, тем самым облегчая отделение осадков тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции. Благоприятно, что при использовании анионного флокулирующего агента, рассмотренного в настоящем изобретении, не требуется объединение осаждающего тяжелый металл агента с поверхностно-активным веществом, таким как сульфосукцинат или сложный эфир полиэтиленгликоля. Способы согласно настоящему раскрытию являются особенно подходящими для удаления тяжелых металлов, таких как кадмий, из водных композиции нитрофосфатного процесса, содержащих фосфорную кислоту и азотную кислоту, без образования сероводорода или NO_x по побочным реакциям осаждающего тяжелый металл агента.

Одним объектом настоящего раскрытия является способ удаления тяжелых металлов, в частности, кадмия, растворяли в содержащей фосфорную кислоту композиции, где способ включает стадии

(a) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы;

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a) при pH не ниже 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент

содержит диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония, описываемую формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний;

где способ дополнительно включает стадию

(с) добавление первого флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b), где указанный первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь, тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(d) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции, полученной на стадии (с).

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил, предпочтительно где осаждающий тяжелый металл агент представляет собой диизобутилдитиофосфинат натрия. Благоприятно, что осаждающие агенты формулы 1 обладают хорошей эффективностью при экстракции кадмия и менее опасны, чем неорганические сульфиды и ксантаты. В частности, осаждающие агенты формулы 1 приводит к меньшим выбросам (если они вообще происходят) H₂S, COS или CS₂ по сравнению с неорганическими сульфидами и ксантатами.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадия (a) дополнительно включает стадии

- (i) установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже pH 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, предпочтительно путем добавления аммиака; тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;
- (ii) необязательно добавление второго флокулирующего агента к композиции стадии (i), где указанный второй флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь;
- (iii) отделение фракции шлама от композиции стадии (i) или (ii).

Благоприятно, что удаление фракции шлама до стадии b) приводит к добавлению осаждающего тяжелый металл агента к кислой композиции с уменьшенным количеством частиц и/или шлама, что облегчает осаждение тяжелого металла и дает более концентрированный осадок тяжелого металла.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия первый и/или второй флокулирующий агент представляет собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат, или сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия молекулярная масса (MW) полимерного флокулирующего агента равна от 3×10^6 до 14×10^6 Да.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия флокулирующий агент добавляют в дозе, равной от 3 до 30 г/м³ кислой композиции, предпочтительно в дозе, равной от 3 до 20 г/м³ кислой композиции, например, в дозе, равной от 5 до 20 г/м³ или от 10 до 20 г/м³ кислой композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадии осаждения и/или флокуляции проводят при температуре, равной от 5 до 50°C. Благоприятно, что более низкие температуры стимулируют стабильность осадков тяжелого металла.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислотную вытяжку фосфатной породы, предпочтительно полученную с помощью азотной кислоты, серной кислоты или

их комбинации. В предпочтительных вариантах осуществления содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислую водную композицию, содержащую 6-21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий, где мас.% приведены в пересчете на полную массу композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия тяжелые металлы выбраны из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или свинец; предпочтительно тяжелыми металлами являются кадмий, медь и/или цинк; еще более предпочтительно, если тяжелым металлом является кадмий.

Другим объектом настоящего раскрытия является применение флокулирующего агента для флокуляции осадков тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осадок тяжелого металла представляет собой тяжелый металл, осадившийся из композиции фосфорной кислоты диорганодитиофосфиновой кислотой или ее солью щелочного металла или аммония, описываемой приведенной выше формулой 1, в качестве осаждающего тяжелый металл агента, где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний, где флокулирующим агентом представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь. Более предпочтительно, если флокулирующим агентом является катионный или анионный полимер с отрицательным зарядом в диапазоне от 10% до 60%, или их смесь. Более предпочтительно, если флокулирующий агент представляет собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат, сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты или их смесь.

Описание фигур

На фигуре 1 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии установления значения pH композиции фосфорной кислоты равным 1,6-2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, добавление осаждающего агента, добавление

(первого) флокулирующего агента и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости.

На фигуре 2 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии установления значения рН композиции фосфорной кислоты равным 1,6-2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, удаления фракции шлама, добавление осаждающего агента, добавление (первого) флокулирующего агента и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости.

На фигуре 3 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии установление значения рН композиции фосфорной кислоты равным 1,6-2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, добавление второго флокулирующего агента, удаление фракции шлама, добавление осаждающего агента, добавление первого флокулирующего агента и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Прежде чем описывать систему и способ согласно настоящему изобретению, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается конкретными описанными системами и способами или комбинациями, поскольку такие системы и способы и комбинации, разумеется, могут меняться. Также следует понимать, что терминология, используемая в настоящем изобретении, не является ограничивающей, поскольку объем настоящего изобретения определяется только прилагаемой формулой изобретения.

При использовании в настоящем изобретении термины в единственном числе включают термины в единственном и множественном числе, если из контекста явно не следует иное.

Термины "содержащий", "содержит" при использовании в настоящем изобретении являются синонимами терминов "включающий", "включает" или "состоящий", "состоит" и являются охватывающими или открытыми и не исключают дополнительные, не указанные части, элементы или стадии способа. Следует понимать, что термины "содержащий", "содержит" при использовании в настоящем изобретении включают термины "состоящий из", "состоит" и "состоит из".

Указание числовых диапазонов с помощью концевых точек включает все числа и доли, входящие в соответствующие диапазоны, а также указанные концевые точки.

Термин "примерно" или "приблизительно" при использовании в настоящем изобретении применительно к измеримому значению, такому как параметр, количество,

продолжительность и т. п., включает изменения на +/-10% или менее, предпочтительно на +/-5% или менее, более предпочтительно на +/-1% или менее и еще более предпочтительно на +/-0,1% или менее от заданного значения, если такие изменения подходят для осуществления раскрытого изобретения. Следует понимать, что значение, перед которым находится модификатор "примерно" или "приблизительно", означает, что само это значение специфически и предпочтительно раскрыто.

Хотя термины "один или большее количество" или "по меньшей мере один", такие как один или большее количество или по меньшей мере один элемент группы элементов понятен сам по себе с помощью дополнительных примеров, термин включает, в частности, указание на любой из указанных элементов или любые два или большее количество из указанных элементов, например, любые ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 или ≥ 7 и т. п. из указанных элементов вплоть до всех указанных элементов.

Если не приведено другое определение, все термины, использованные в раскрытии настоящего изобретения, включая технические и научные термины, обладают значениями, обычно понятными специалисту с общей подготовкой в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Для дополнительного руководства следует отметить, что определения терминов приведены для лучшего понимания настоящего изобретения.

В последующем описании разные объекты настоящего изобретения определены более подробно. Каждый таким образом определенный объект можно объединить с любым другим объектом или объектами, если явно не указано иное. В частности, любой признак, указанный, как предпочтительный или благоприятный, можно объединить с любым другим признаком или признаками, указанными, как предпочтительные или благоприятные.

В настоящем описании указание на "один вариант осуществления" или "вариант осуществления" означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанная в связи с вариантом осуществления, включена по меньшей мере в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом появление выражений "в одном варианте осуществления" или "в варианте осуществления" в разных разделах настоящего описания необязательно относятся, но могут относиться к одному и тому же варианту осуществления. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики можно объединить любым подходящим образом, как очевидно специалисту в данной области техники из настоящего раскрытия, в одном или больших количествах вариантов осуществления. Кроме того, хотя некоторые варианты осуществления, описанные в настоящем изобретении, включают одни, но не другие признаки, включенные в другие вариантах осуществления, комбинации признаков разных вариантов осуществления

входят в объем настоящего изобретения и образуют разные варианты осуществления, что должно быть понятно специалистам с общей подготовкой в данной области техники, например, в прилагаемую формулу изобретения, любой из заявленных вариантов осуществления можно использовать в любой комбинации.

В настоящем описании дана ссылка на прилагаемые чертежи, которые образуют его часть и которые приведены только для иллюстрации конкретных вариантов осуществления, с помощью которых можно осуществить настоящее изобретение. Следует понимать, что можно использовать другие варианты осуществления и без отклонения от объема настоящего изобретения в него можно внести структурные или логические изменения. Поэтому последующее подробное описание не следует считать ограничивающим и объем настоящего изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения.

В настоящем раскрытии концентрации компонентов, содержащихся в композиции, при указании в процентах, являются массовыми в пересчете на полную массу композиции, если не указано иное.

В настоящем раскрытии, если не указано иное, значения рН измерены после 13-кратного по объему разбавления водой. Другими словами, значения рН измерены после смешивания одного объема неразбавленного образца с 13 объемами воды.

В настоящем раскрытии, если явно не указано иное, термины "ионный полимер" или "ионный полимерный" применительно к флокулирующим агентам, рассмотренным в настоящем изобретении, означают макромолекулы, обладающие множеством заряженных или ионных субъединиц. Точнее, термин "ионный полимер" или "ионный полимерный" применительно к флокулирующим агентам, рассмотренным в настоящем изобретении являются синонимами терминов "полиэлектролит" или "полиэлектролитный", т. е. полимеры, в частности, поликатионы или полианионы, повторяющиеся звенья которых содержат группу электролита. В настоящем раскрытии ионные поли(мет)акриламидные сополимеры, такие как катионные или анионные поли(мет)акриламидные сополимеры, являются особенно предпочтительными.

Настоящее раскрытие относится к улучшенным способам удаления тяжелых металлов, в частности, кадмия, из водной содержащей фосфорную кислоту композиции, где (первый) флокулирующий агент добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей осадки тяжелого металла, или, другими словами, добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции после добавления осаждающего тяжелый металл агента. При использовании в настоящем изобретении термин "тяжелый металл" обычно означает такие элементы периодической системы, которые обладают плотностью,

превышающей 5 г/см³. Такой тяжелый металл (или ионы тяжелого металла), например, один или большее количество из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и свинец. Настоящее раскрытие, в частности, относится к удалению по меньшей мере кадмия из композиций, содержащих фосфорную кислоту. Термин "содержащая фосфорную кислоту композиция" может означать любой водный кислый раствор или композицию, содержащую неочищенную фосфорную кислоту, вываренные взвеси, фильтрованную кислоту и/или концентрированную кислоту, как дополнительно обсуждено ниже.

Одним объектом настоящего раскрытия является способ удаления тяжелых металлов растворяли в содержащей фосфорную кислоту композиции, где способ включает стадии

- (a) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы;
- (b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a) при pH не ниже 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент содержит органодинитрофосфорную кислоту, в частности, диорганодинитрофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония;
- (c) добавление первого флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b), где указанный первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь, тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в композиции фосфорной кислоты; и
- (d) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции.

В контексте настоящего раскрытия содержащая фосфорную кислоту композиция, из которой необходимо удалить тяжелые металлы, в частности, кадмий, можно получить вывариванием фосфатной породы, фосфоритной руды или фосфатного минерала в кислоте. Такая фосфатная порода может содержать большие количества тяжелых металлов, в частности, кадмия, например, от 10 до 300 мг Cd/кг P₂O₅. Кислотой,

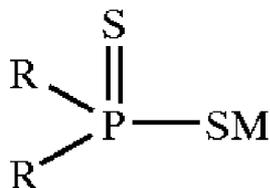
используемой на стадии вываривания может, быть азотная кислота, серная кислота или их комбинация.

В некоторых вариантах осуществления содержащая фосфорную кислоту композиция содержит от 1 до 85 мас.% фосфорной кислоты, предпочтительно от 1 до 60 мас.% фосфорной кислоты, более предпочтительно от 10 до 60 мас.%, например, от 20 до 60 мас.% фосфорной кислоты, еще более предпочтительно от 10 до 40 мас.% фосфорной кислоты, наиболее предпочтительно от 20 до 35 мас.% или от 25 до 30 мас.% фосфорной кислоты и растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий. Содержащая фосфорную кислоту композиция может содержать от 1 до 500 мг/л, более предпочтительно от 1 до 250 мг/л, более предпочтительно от 1 до 100 мг/л растворенного кадмия.

В некоторых вариантах осуществления содержащую фосфорную кислоту композицию получают вывариванием фосфатной породы, фосфоритной руды или фосфатного минерала азотной кислотой при 65°C. В частности, содержащая фосфорную кислоту композиция содержит от 18 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 29 мас.% фосфорной кислоты и растворенные тяжелые металлы, такие как растворенный кадмий. Более предпочтительно, если содержащую фосфорную кислоту композицию получают в нитрофосфатном процессе. Более предпочтительно, если содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой маточный раствор, полученный в нитрофосфатном процессе. В нитрофосфатном процессе на первой стадии или стадии вываривания фосфатную породу вываривают в азотной кислоте при температуре, равной 65°C, и получают выварочный щелок. На второй стадии или стадии кристаллизации тетрагидрат нитрата кальция кристаллизуют из выварочного щелока и получают взвесь кристаллов. На третьей стадии или стадии разделения закристаллизованный нитрат кальция отделяют по методике, такой как фильтрование или центрифугирование, получая кристаллы тетрагидрата нитрата кальция, отделенные от взвеси кристаллов, называемой маточным раствором.

В некоторых вариантах осуществления содержащую фосфорную кислоту композицию получают в смешанном кислотном процессе, где азотную кислоту используют для подкисления фосфатной породы, фосфоритной руды или фосфатного минерала. Серную кислоту обычно добавляют для осаждения кальция в виде сульфата кальция (гипс), который обычно остается во взвеси и действует, как разбавитель. Фосфорную кислоту можно добавлять для образования растворимого в воде фосфора в зависимости от сорта получаемого продукта.

В контексте настоящего раскрытия органотиофосфористый осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония, описываемую формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний. Предпочтительные примеры углеводородных групп R в диорганодитиофосфиновой кислоте (или ее солях щелочного металла или аммония) формулы 1 включают без ограничения линейный или разветвленный алкил, циклоалкил, алкиларил, арилалкил, содержащий 3-20 атомов углерода. Более предпочтительные подходящие углеводородные группы включают без ограничения циклогексил, изопропил, изобутил, n-пропил, октил, гексил, фенилэтил, и 2,4,4-триметилпентил. Еще более предпочтительной диорганодитиофосфиновой кислотой (или ее солью), применяющейся в настоящем изобретении в качестве осаждающего тяжелый металл агента, является диизобутилдитиофосфинат. В предпочтительном варианте осуществления осаждающим агентом является диизобутилдитиофосфинат натрия.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления осаждающий тяжелый металл агент состоит из диорганодитиофосфиновой кислоты или ее соли щелочного металла или аммония, описываемой формулой 1, такой как состоящая из диизобутилдитиофосфината, т. е. без поверхностно-активных веществ или других соединений, добавленных одновременно с органотиофосфористым осаждающим тяжелый металл агентом, рассмотренным в настоящем изобретении.

Обычно осаждающий тяжелый металл агент можно получить по методике, описанной в US 4308214 и соответствующих примерах путем нагревания 67,2 частей серы с 114,8 - 284,8 частями воды до температуры, равной примерно 70°C. Затем к смеси непрерывно добавляют от 29,5 до 64,5 частей имеющегося в продаже дифосфина. После добавления дифосфина еще от 67,5 до 193,5 частей диэтилфосфина добавляют со скоростью, необходимой для добавления всего диэтилфосфина, также добавляют 80,0 частей 50% раствора гидроксида натрия с постоянной скоростью для нейтрализации соответствующей образующейся дитиофосфиновой кислоты.

В некоторых вариантах осуществления осаждающий тяжелый металл агент добавляют в количестве в диапазоне от 10 мкг до 1 мг на 1 г содержащей фосфорную кислоту композиции, предпочтительно от 50 мкг до 0,75 мг на 1 г содержащей фосфорную кислоту композиции, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 0,6 мг или от 0,3 мг до 0,6 мг на 1 г содержащей фосфорную кислоту композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом, рассмотренным в настоящем изобретении, можно проводить в течение от 3 мин до 1,5 ч, в течение от 5 мин до 1 ч или в течение от 10 до 30 мин. Специалисту в данной области техники известно, что реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом, рассмотренным в настоящем изобретении, особенно предпочтительно проводить при энергичном перемешивании предпочтительно со скоростью от 500 до 700 об/мин. Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом, рассмотренным в настоящем изобретении, можно проводить при температуре в диапазоне от 5°C до 80°C, предпочтительно при температуре от 5°C до 50°C, более предпочтительно проводят при температуре, равной от 5°C до 40°C. Поскольку осадок тяжелого металла может быть менее стабилен при температурах выше 40°C, может быть желательным проведение реакции с осаждающим тяжелый металл агентом в течение менее 10 мин при более высоких температурах. Другими словами, при температурах от 40°C до 50°C или выше стадию с) предпочтительно проводить через 3 - 10 мин после стадии б) для предупреждения нежелательного разложения осадка при более высоких температурах. Проведение осаждения при более низких температурах благоприятно для стабильности осаждающего агента, но может потребовать больше времени для образования осадка.

В настоящем раскрытии осаждение тяжелого металла стимулируют путем добавления первого флокулирующего агента, предпочтительно ионного полимерного флокулирующего агента, к композиции, содержащей осадки тяжелого металла. Указанный первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, анионный полимер или их смесь, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами и где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами. Другими словами, первый флокулирующий агент добавляют после добавления осаждающего тяжелый металл агента и после образования осадков тяжелого металла. Флокулирующий агент, вызывающий образование более крупных агломератов,

стимулирует отделение осадков, содержащих тяжелый металл (кадмий) в комплексе с осаждающим тяжелый металл агентом в водной содержащей фосфорную кислоту композиции. Специалисту в данной области техники известно, что флокулирующий агент, вызывающий образование агломератов, лучше действует при осторожном перемешивании, предпочтительно со скоростью от 100 об/мин до 300 об/мин. Таким образом прилагаются сдвиговые усилия, достаточные для образования агломератов при столкновении осадков металла и притяжении ионных зарядов. Слишком большие сдвиговые усилия могут преодолеть притяжение ионных зарядов и не допустить агломерацию. В некоторых вариантах осуществления стадию флокуляции с) проводят при такой же температуре и значениях pH, как стадию осаждения б).

Для анионных или катионных полимерных флокулирующих агентов, рассмотренных в настоящем изобретении, значение ионного заряда также можно назвать степенью анионности или катионности соответственно. В некоторых вариантах осуществления первый флокулирующий агент представляет собой ионный акриламидный сополимер или ионный метакриламидный сополимер. При использовании в настоящем изобретении термин "ионный акриламидный сополимер", "ионный полиакриламид", "ионный метакриламидный сополимер" или "ионный полиметакриламид" означает полимер, содержащий акриламидные или метакриламидные субъединицы и дополнительно содержащий субъединицы, включающие ионный заряд. Катионные акриламидные сополимеры или катионные метакриламидные сополимеры содержат субъединицы, обладающие положительным зарядом, предпочтительно содержащие четвертичный атом азота, такие как субъединицы ADAM или MADAM, т. е. диметиламиноэтилакрилатные или диметиламиноэтилметакрилатные субъединицы. Анионные акриламидные сополимеры или анионные метакриламидные сополимеры содержат субъединицы, обладающие отрицательным зарядом, предпочтительно содержащие карбоксилатные или сульфонатные функциональные группы, такие как субъединицы акриловой кислоты или субъединицы метакриловой кислоты, или стиролсульфонатные субъединицы.

Особенно предпочтительный катионный флокулирующий агент представляет собой сополимер акриламида или метакриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтилметакрилатный (MADAM) или диметиламиноэтилакрилатный (ADAM) мономеры. Особенно предпочтительный анионный флокулирующий агент представляет собой сополимер акриламида или метакриламида и акриловой кислоты или метакриловой кислоты.

В некоторых вариантах осуществления полимерный флокулирующий агент обладает MW в диапазоне от 3×10^6 Да до 14×10^6 Да, предпочтительно от 4×10^6 Да до 12×10^6 Да, более предпочтительно от 4×10^6 Да до 8×10^6 Да. Полимерный флокулирующий агент может быть линейной молекулой или разветвленной молекулой.

В некоторых вариантах осуществления флокулирующий агент добавляют в дозе, равной от 3 до 30 г/м³ кислой композиции, предпочтительно в дозе, равной от 3 до 20 г/м³ кислой композиции, например, в дозе, равной от 5 до 20 г/м³ или от 10 до 20 г/м³ кислой композиции.

В некоторых вариантах осуществления для содержащей фосфорную кислоту композиции можно провести одну или большее количество предварительных обработок до прибавления осаждающего агента и первого флокулирующего агента, как показано на фигуре 1, фигуре 2 и фигуре 3. Такие предварительные обработки включают установление рН (фигура 1 - фигура 3) и/или отделение нерастворимой фракции (шлама) (фигура 2 и фигура 3) от содержащей фосфорную кислоту композиции.

В некоторых вариантах осуществления удаление нерастворимой фракции (шлама) может включать добавление второго флокулирующего агента к содержащей фосфорную кислоту композиции после стадии регулирования рН для облегчения отделения нерастворимой фракции от содержащей фосфорную кислоту композиции (фигура 3).

В частности, согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадия (а) дополнительно включает стадии

(i) установление значения рН содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже рН 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;

(ii) необязательно добавление второго флокулирующего агента к композиции стадии (i), где указанный второй флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь;

(iii) отделение фракции шлама от композиции стадии (i) или (ii).

В контексте настоящего раскрытия рН содержащей фосфорную кислоту композиции можно устанавливать до добавления осаждающего тяжелый металл агента

равным не ниже 1,6, предпочтительно от 1,6 до 2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, или от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получать содержащую фосфорную кислоту композицию, содержащую фракцию шлама. При этом рН осаждение тяжелого металла, в особенности осаждение кадмия с использованием органофосфорной кислоты формулы 1, рассмотренной в настоящем изобретении, или ее соли щелочного металла или аммония, является особенно эффективными. Кроме того, при этих рН осаждение солей фосфорной кислоты, в особенности дикальцийфосфата (CaHPO_4), сводится к минимуму, что сводит к минимуму потери фосфорной кислоты и обеспечивает поддержание содержания фосфора в композиции фосфорной кислоты и, следовательно, в конечном продукте. В некоторых вариантах осуществления значение рН водной содержащей фосфорную кислоту композиции регулируют с использованием газообразного аммиака. Благоприятно, что, в особенности когда содержащая фосфорную кислоту композиция содержит азотную кислоту, не вводятся другие химические элементы кроме уже содержащихся в азотной кислоте азота и водорода, так что можно получить очень чистый NP конечный продукт.

В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть нерастворимых компонентов или шлама, содержащихся в содержащей фосфорную кислоту композиции, особенно содержащей фосфорную кислоту композиции после установления рН, можно удалить до добавления осаждающего тяжелый металл агента. Более предпочтительно, если катионный полимер, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь в качестве второго флокулирующего агента можно добавить к содержащей фосфорную кислоту композиции, в особенности к содержащей фосфорную кислоту композиции после установления рН, для стимулирования агломерации и осаждения нерастворимых компонентов или фракции шлама (фигура 3). Неожиданно установлено, что удаление нерастворимых компонентов или шлама, с последующим добавлением осаждающего тяжелый металл агента не влияет на эффективность осаждения тяжелого металла в способе. Кроме того, отделение части шлама и нерастворимых компонентов, такое как облегчаемое с помощью флокуляции, осаждения до тяжелого металла, в частности, осаждения кадмия, облегчает экстракцию кадмия из композиции, содержащей фосфорную кислоту. Благоприятно, что при таком подходе к содержащей фосфорную кислоту композиции можно добавлять меньшее количество осаждающего

тяжелый металл агента, рассмотренного в настоящем изобретении и полученные содержащие тяжелый металл осадки обладают большей концентрацией тяжелых металлов, в частности, кадмия.

Второй флокулирующий агент может быть таким же, как первый флокулирующий агент, или другим.

В предпочтительных вариантах осуществления второй флокулирующий агент представляет собой сополимер акриламида или метакриламида.

Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего раскрытия катионные полимеры, более предпочтительно катионные сополимеры на основа акриламида или метакриламида с положительным зарядом в диапазоне от 30% до 50%, являются особенно подходящими для агломерации и отделения шлама и нерастворимых компонентов до добавления осаждающего тяжелый металл агента, а также осадков тяжелого металла, образовавшихся после добавления и смешивания осаждающего тяжелый металл агента с содержащей фосфорную кислоту композицией. В частности, можно использовать полимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера. Примеры подходящих катионных полимеров включают без ограничения 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от 4,8 до $7,6 \times 10^6$ Да, 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до $9,5 \times 10^6$ Да или 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от 9,5 до $12,1 \times 10^6$ Да.

Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего раскрытия анионные полимеры, более предпочтительно анионные сополимеры на основа акриламида или метакриламида с отрицательным зарядом в диапазоне от 15% до 30%, являются особенно подходящими для агломерации и отделения шлама и нерастворимых компонентов до добавления осаждающего тяжелый металл агента, а также осадков тяжелого металла, образовавшихся после добавления и смешивания осаждающего тяжелый металл агента с содержащей фосфорную кислоту композицией. В частности, можно использовать полимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты. Примеры подходящих анионных полимеров включают без ограничения 20% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 20% фрагментов заряжены отрицательно) с молекулярной массой в диапазоне от 9,7 до $17,5 \times 10^6$ Да или 20 мол.% линейный анионный

порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 20% фрагментов заряжены отрицательно) с молекулярной массой в диапазоне от 12,2 до $17,5 \times 10^6$ Да.

Отделение шлама можно провести по любой стандартной технологии разделения, такой как без ограничения фильтрование, центрифугирование, осаждение, флотация или декантация. В некоторых вариантах осуществления отделение осадившейся нерастворимой фракции или фракции шлама вследствие добавления второго флокулирующего агента проводят центрифугированием. В предпочтительных вариантах осуществления осадившуюся нерастворимую фракцию или фракцию шлама направляют на стадию предварительного концентрирования до центрифугирования, где по меньшей мере часть жидкости отделяют от осадившейся фракции шлама. Например, такой стадией предварительного концентрирования может быть стадия осаждения, где агломераты шлама оседают, так что жидкость можно отделить, например, путем декантации, до центрифугирования. Благоприятно, что при таком подходе количество центрифугируемой композиции, в частности, количество жидкости уменьшается и стадия центрифугирования становится более эффективной, поскольку легче обеспечивается разделение твердые вещества/жидкость при центрифугировании.

Соответственно, в предпочтительных вариантах осуществления предложен способ удаления тяжелых металлов, растворенных в содержащей фосфорную кислоту композиции, где способ включает стадии

(a)(i) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, и установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже pH 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, в частности, pH, равным от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, или pH, равным от 1,6 до 2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;

(a)(ii) добавление катионного полимера, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь в качестве второго флокулирующего агента, предпочтительно катионного полимерного флокулирующего агента, где от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными

фрагментами, к композиции стадии (a)(i), тем самым получение агломератов шлама и необязательно удаление части жидкой фракции;

(a)(iii) удаление агломератов шлама из композиции стадии (a)(ii), предпочтительно центрифугированием;

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a) при pH не ниже 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, в частности, pH, равным от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, или pH, равным от 1,6 до 2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту формулы 1, рассмотренную в настоящем изобретении, или ее соль щелочного металла или аммония;

(c) добавление катионного полимера, где от 20% до 80%, предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%, более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь в качестве первого флокулирующего агента, предпочтительно катионного полимера, от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, к композиции, полученной на стадии (b), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(d) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции стадии (c), предпочтительно центрифугированием.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадию осаждения (b) и/или стадий флокуляции (c) и (a)(ii) проводят при температуре, равной от 5°C до 50°C, предпочтительно проводят при температуре, равной от 5°C до 40°C. Особенно хорошие результаты получают при температуре в диапазоне от 10°C до 35°C или от 10 до 30°C. Эти температуры в комбинации с указанными выше значениями pH, равными от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, благоприятствуют стабильности осаждающего тяжелый металл агента в содержащей фосфорную кислоту композиции, рассмотренной в настоящем изобретении. также установлено, что эти условия оптимальны для флокуляции и осаждения нефосфатной нерастворимой фракции или фракции шлама в содержащей фосфорную кислоту композиции до или после стадии осаждения (b). В некоторых вариантах осуществления

настоящего раскрытия температуру содержащей фосфорную кислоту композиции устанавливают равной от 5°C до 50°C, предпочтительно от 5°C до 40°C, более предпочтительно от 10°C до 35°C или от 10°C до 30°C, путем естественного охлаждения или с помощью теплообменников.

В контексте настоящего раскрытия разделение на стадии d) или стадии a)(iii) можно провести по современным технологиям разделения жидких и твердых веществ, таким как без ограничения центрифугирование и/или декантация. Разделение центрифугированием является особенно предпочтительным. Хотя установлено, что некоторые из агломератов весьма хрупки, разделение флокулятов центрифугированием неожиданно оказалось эффективным.

Другим объектом настоящего раскрытия является способ получения удобрения, в частности, азотного, включающий стадии

- вываривание фосфатной породы в азотной кислоте и таким образом получение композиции, содержащей фосфорную кислоту и нитрат кальция;
- удаление тяжелых металлов из композиции, содержащей фосфорную кислоту согласно любому варианту осуществления способов, рассмотренных в настоящем изобретении; в частности включающему стадии необязательного удаления фракции шлама путем флокуляции вторым флокулирующим агентом и осаждения; осаждение растворенных тяжелых металлов, таких как кадмий, путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к содержащей фосфорную кислоту композиции при рН не ниже 1,6, измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой, в частности, рН, равном от 1,6 до 2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой, или рН, равном от 1,6 до 2,2, измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой, где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту формулы 1 или ее соль щелочного металла или аммония; затем добавление первого флокулирующего агента к композиции, содержащей осадки тяжелого металла, предпочтительно при осторожном перемешивании, таком как при скорости, равной от 100 до 300 об/мин, тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции;
- дополнительное установление значения рН содержащей фосфорную кислоту композиции равным примерно рН 5,8 с помощью газообразного аммиака;
- необязательно добавление солей калия к содержащей фосфорную кислоту композиции при рН 5,8;

- измельчение содержащей фосфорную кислоту композиции с рН 5,8 и необязательно содержащей соли калия и дополнительно необязательно нанесение покрытия и/или окрашивание частиц.

Таким образом из нитрофосфатного процесса можно получить содержащие или не содержащие покрытие, окрашенные или неокрашенные частицы NP или NPK с уменьшенными количествами тяжелых металлов, таких как кадмий. Для специалиста в данной области техники очевидно, что способ согласно настоящему раскрытию можно использовать для всей водной композиции, получающейся на стадии вываривания или для части выварочного щелока. В последнем случае часть выварочного щелока, которая не обработана способом согласно настоящему раскрытию, смешивают с частью выварочного щелока, которая обработана способом согласно настоящему раскрытию, или разбавляют этой частью, так чтобы содержание тяжелого металла (кадмия) в объединенной композиции было ниже желательного значения, предпочтительно чтобы находилось у установленных пределов.

Другим объектом настоящего раскрытия является применение флокулирующего агента, рассмотренного в настоящем раскрытии, для флокуляции осадков тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осадок тяжелого металла представляет собой тяжелый металл, осадившийся из композиции фосфорной кислоты диорганодитиофосфиновой кислотой или ее солью щелочного металла или аммония, описывающейся приведенной выше формулой 1, в качестве осаждающего тяжелый металл агента.

Примеры

??? Пример 1 – Влияние полимерного флокулирующего агента

Значение рН кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным=1,8 с помощью газообразного аммиака (NH₃). Значение рН измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой.

Использующийся маточный раствор содержал 5,14 мас.% Са (по данным определения с помощью атомной абсорбционной спектроскопии), 7,4 мас.% Р (по данным гравиметрического определения Р), 34,2 мас.% Н₂О (по данным титрования по Карлу Фишеру) и 6 част./млн Cd и 15,2 част./млн Cu (по данным определения с помощью ICP-OES). Следует понимать, что выраженные в процентах содержания и количества применительно к ML композиции являются просто указанием такой композиции и не ограничивают способ, рассмотренный в настоящем изобретении.

Полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) для уменьшения количества шлама.

Диизобутилдитиофосфинат натрия (DTPiNa, 3,56%, 0,336 г) добавляли к маточному раствору при pH=1,8 (60 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Смесь перемешивали в течение 3 мин, после чего полимерный флокулирующий агент (40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до $9,5 \times 10^6$ Да, 0,1 мас.% концентрация, 0,078 г, 600 об/мин) добавляли при энергичном перемешивании. Сразу после добавления флокулирующего агента, скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для обеспечения образования агломератов. После 3 мин флокуляции/образования агломератов смесь центрифугировали (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и разделяли надосадочную жидкость и шлам/осадок.

Кроме того, отбирали образец надосадочной жидкости шприцем с фильтром 5 мкм для исследования влияния на эффективность разделения с помощью центрифуги. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм Cd, 204,379 нм для Cu и 206,200 нм для Zn, все в аксиальной моде). Эффективность экстракции Cd после осаждения Cd с помощью DTPiNa с последующей флокуляцией найдена равной 84%. Эффективность экстракции Cu также найдена равной 84%.

Пример 2 – Сравнительный пример без полимерных флокулирующих агентов

В сравнительном примере флокулирующий агент не добавляли после добавления DTPiNa.

Более предпочтительно, если pH кадмийсодержащего маточного раствора, свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо (такого же состава, как выше) устанавливали равным 1,8 (измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой) с использованием газообразного аммиака (NH_3). Полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g). DTPiNa (3,56%, 0,336 г) добавляли к маточному раствору при pH 1,8 (60 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). После 3 мин реакции в смеси полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и надосадочную жидкость и осадок разделяли. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм для Cd 204,379 нм; и 206,200 нм для Cu). Добавление DTPiNa без флокулянта приводила к эффективности экстракции Cd, равной примерно 73%, и эффективности экстракции Cu, равной 78%.

Таким образом, добавление флокулирующего агента после осаждающего тяжелый металл агента увеличивало экстракцию тяжелого металла (Cd и Cu) из маточного раствора при pH 1,8.

Пример 3 – Экстракция тяжелых металлов из другой композиции

Значение pH кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным=1,8 с помощью газообразного аммиака (NH₃). Значение pH измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой.

Использующийся маточный раствор содержал 6,52 мас.% Ca (по данным определения с помощью атомной абсорбционной спектроскопии), 11,6 мас.% P (по данным гравиметрического определения P), 34,78 мас.% H₂O (по данным титрования по Карлу Фишеру) и 3,5 част./млн Cd, 12,3 част./млн Cu, 97,4 част./млн Zn (по данным определения с помощью ICP-OES). Следует понимать, что выраженные в процентах содержания и количества применительно к ML композиции являются просто указанием такой композиции и не ограничивают способ, рассмотренный в настоящем изобретении.

Полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) для уменьшения количества шлама.

Диизобутилдитиофосфинат натрия (DTPiNa, 3,56%, 0,34 г) добавляли к маточному раствору при pH=1,8 (60 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Смесь перемешивали в течение 3 мин, после чего полимерный флокулирующий агент (40% катионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой 8-9,5×10⁶ Да, 0,1 мас.% концентрация, 0,078 г, 600 об/мин) добавляли при энергичном перемешивании. Сразу после добавления флокулирующего агента, скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для обеспечения образования агломератов. После 3 мин флокуляции/образования агломератов смесь центрифугировали (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и разделяли надосадочную жидкость и шлам/осадок.

Кроме того, отбирали образец надосадочной жидкости шприцем с фильтром 5 мкм для исследования влияния на эффективность разделения с помощью центрифуги. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм для Cd, 204,379 нм для Cu и 206,200 нм для Zn, все в аксиальной моде). Эффективность экстракции Cd после осаждения Cd с помощью DTPiNa последующей флокуляцией найдена равной 63%. Эффективность экстракции Cu найдена равной 77% и эффективность экстракции Zn найдена равной 22%.

Пример 4 – Влияние отсутствия удаления шлама из нейтрализованного раствора

Значение рН кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным=1,8 с помощью газообразного аммиака (NH₃). Значение рН измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой.

Использующийся маточный раствор содержал 3,9 мас.% Са (по данным определения с помощью ICP-OES), 8,5 мас.% Р (по данным определения с помощью ICP-OES), 32,7 мас.% Н₂О (по данным титрования по Карлу Фишеру) и 1,4 част./млн Cd, 12,4 част./млн Cu, 34,1 част./млн Zn,(по данным определения с помощью ICP-OES). Следует понимать, что выраженные в процентах содержания и количества применительно к ML композиции являются просто указанием такой композиции и не ограничивают способ, рассмотренный в настоящем изобретении.

Затем полученную композицию использовали без обработки.

Диизобутилдитиофосфинат натрия (DTPiNa, 3,56%, 8 г) добавляли к маточному раствору при рН=1,8 (500 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Смесь перемешивали в течение 3 мин, после чего полимерный флокулирующий агент (40% катионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой 8-9,5×10⁶ Да, 0,1 мас.% концентрация, 1,5 г, 600 об/мин) добавляли при энергичном перемешивании. Сразу после добавления флокулирующего агента, скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для обеспечения образования агломератов. После 3 мин флокуляции/образования агломератов смесь центрифугировали (2440 об/мин, 2 мин, 1000 г) и разделяли надосадочную жидкость и шлам/осадок.

Кроме того, отбирали образец надосадочной жидкости шприцем с фильтром 5 мкм для исследования влияния на эффективность разделения с помощью центрифуги. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм для Cd, 204,379 нм для Cu и 206,200 нм для Zn, все в аксиальной моде). Эффективность экстракции Cd после осаждения Cd с помощью DTPiNa последующей флокуляцией найдена равной 92%, эффективность экстракции Cu найдена равной 92% и эффективность экстракции Zn найдена равной 82,5%.

Пример 5 - Влияние удаления шлама

Значение рН кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным=1,8 с помощью газообразного аммиака (NH₃). Значение рН измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой.

Использующийся маточный раствор содержал 3,9 мас.% Са (по данным определения с помощью ICP-OES), 8,5 мас.% Р (по данным определения с помощью ICP-OES), 32,7 мас.% H₂O (по данным титрования по Карлу Фишеру) и 1,4 част./млн Cd, 12,4 част./млн Cu, и 34,1 част./млн Zn (по данным определения с помощью ICP-OES). Следует понимать, что выраженные в процентах содержания и количества применительно к ML композиции являются просто указанием такой композиции и не ограничивают способ, рассмотренный в настоящем изобретении.

Полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 г) для уменьшения количества шлама.

Диизобутилдитиофосфинат натрия (DTPiNa, 3,56%, 5,5 г) добавляли к маточному раствору при pH=1,8 (343,6 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Смесь перемешивали в течение 3 мин, после чего полимерный флокулирующий агент (40% катионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой $8-9,5 \times 10^6$ Да, 0,1 мас.% концентрация, 1,06 г, 600 об/мин) добавляли при энергичном перемешивании. Сразу после добавления флокулирующего агента, скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для обеспечения образования агломератов. После 3 мин флокуляции/образования агломератов смесь центрифугировали (2440 об/мин, 2 мин, 1000 г) и разделяли надосадочную жидкость и шлам/осаждок.

Кроме того, отбирали образец надосадочной жидкости шприцем с фильтром 5 мкм для исследования влияния на эффективность разделения с помощью центрифуги. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм Cd, 204,379 нм для Cu и 206,200 нм для Zn, все в аксиальной моде). Эффективность экстракции Cd после осаждения Cd с помощью DTPiNa последующей флокуляцией найдена равной 78%, эффективность экстракции Cu найдена равной 66% и эффективность экстракции Zn найдена равной 78%.

Пример 6 – Влияние pH

Для исследования влияния pH на эффективность экстракции тяжелого металла (в частности, Cd, Cu и Zn) значения pH маточного раствора устанавливали разными (pH 1,1-2,4), измеренными после 13-кратного по объему разбавления водой. При pH меньше 1,6 (измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой) только примерно 7-9% Cd, 8-14% Cu и 7% Zn осаждались соединением DTPiNa. В отличие от этого, при значениях pH больше 1,6 (измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой), эффективность удаления Cd увеличивалась примерно до 96%, экстракция Cu увеличивалась до 88% и экстракция Zn увеличивалась до 22%. При pH 2,2 (измеряли после 13-кратного по объему

разбавления водой) удаление Cd все же очень значительно (примерно 90%) и экстракция Cu составляла 81% и экстракция Zn составляла 41%. Однако стадия отделения становилась лимитирующим фактором, поскольку увеличение вязкости делало разделение центрифугированием менее эффективным.

Пример 7 – Разные полимерные флокулирующие агенты

Разные полимеры исследовали для поиска наиболее эффективного флокулирующего агента для выделения осадившийся тяжелых металлов, в частности, Cd из маточного раствора композиции после регулирования pH. Исследованные полимеры обладали разными зарядами (положительный нейтральный, отрицательный (низкое и высокое %), молекулярной массой (средняя и высокая MW), типами (эмульсия, порошок) и структурой (линейная, разветвленная).

Исследованные флокулянты включали:

- катионные полиакриламидные (РАМ) сополимеры с зарядом:

20% линейный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 20% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 5,9 до $9,9 \times 10^6$ Да;

30% линейный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 30% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 5,9 до $9,9 \times 10^6$ Да;

30% структурированный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 30% фрагментов положительно заряжены) с низкой молекулярной массой;

30% структурированный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 30% фрагментов положительно заряжены) с довольно высокой молекулярной массой;

35% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 35% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,5 до $9,2 \times 10^6$ Да;

40% линейный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 5,9 до $9,9 \times 10^6$ Да;

40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 4,8 до $7,6 \times 10^6$ Да;

40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $9,5$ до $12,1 \times 10^6$ Да;

40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $7,1$ до $9,5 \times 10^6$ Да;

45% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 45% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $4,2$ до $7,1 \times 10^6$ Да;

50% линейный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 50% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $6,4$ до $9,5 \times 10^6$ Да;

60% линейный катионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 60% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $6,4$ до $9,6 \times 10^6$ Да.

-анионные полиакриламидные сополимеры с зарядом:

5% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 5% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $6,8$ до $13,9 \times 10^6$ Да;

10% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 10% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $8,5$ до $16,1 \times 10^6$ Да;

20% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 20% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $9,7$ до $17,5 \times 10^6$ Да;

30% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 30% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $17,5$ до $23,0 \times 10^6$ Да;

50% линейный анионный эмульсионный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 50% фрагментов отрицательно заряжены) с очень высокой молекулярной массой.

Экспериментальная процедура состояла из стадий:

1. Установление рН маточного раствора, в частности, полученного с помощью Оддо или нитрофосфатного процесса, равным $1,8$ (измеряли после 13-кратного по объему

разбавления водой) путем добавления аммиака и охлаждения полученного маточного раствора до температуры, равной 24°C;

2. Центрифугирование для удаления фракции шлама, содержащейся в маточном растворе при pH 1,8 (2440 об/мин; в течение 2 мин);

3. Добавление осаждающего тяжелый металл агента (1200 част./млн 5% раствора диизобутилдитиофосфината натрия (1,2 г)) к маточному раствору при pH 1,8 (50 г) при энергичном перемешивании с использованием магнитной мешалки в течение 3 мин;

4. Добавление флокулирующего агента (10-30 част./млн) и образование агломератов при осторожном перемешивании (пластмассовой ложкой);

5. Отделение осадившегося и агломерировавшегося материала центрифугированием;

6. Определение содержания тяжелого металла (Cd) в надосадочной жидкости с помощью ICP-OES ((Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм в аксиальной моде).

7.1 Катионные полимеры

Исследована эффективность экстракции Cd с помощью катионных полимерных флокулянтов на основе полиакриламида с положительным зарядом от 20% до 60% (т. е. полиакриламида, в котором 20-60% фрагментов положительно заряжены, в эмульсии (EM)) и от 35% до 45% (т. е. полиакриламида, в котором 35-45% фрагментов положительно заряжены, в порошкообразной форме (FO)). Флокулирующие агенты EM и FO типа готовили в виде 0,5 мас.% раствора и перед добавлением дополнительно разбавляли с получением 0,1 мас.% раствора. После осаждения характеристики осаждения оценивали визуально и по прозрачности по данным определения мутности жидкой фазы после осаждения агломератов.

В первой серии экспериментов наилучшие результаты получали с использованием обладающего 40% катионным зарядом полимерного флокулирующего агента в дозировке 10-30 мас.част./млн. Обладающий 40% катионным зарядом полимер эмульсионного типа визуально действовал лучше, чем обладающий 40% катионным зарядом полимер порошкообразного типа, приводя к более прочным и крупным агломератам, при весьма хорошей скорости осаждения (примерно 30 мин).

Также использовали вариант процедуры, в котором второй флокулирующий агент добавляли к маточному раствору при pH 1,8 (получен на стадии 1) до центрифугирования фракции шлама (стадия 2). Таким образом осаждающий агент можно добавить к маточному раствору с уменьшенным количеством шлама/частиц.

7.2 Анионные полимерные флокулирующие агенты

Аналогично приведенному выше примеру 2.1 эффективность экстракции Cd с помощью анионных полимерных флокулянтов на основе полиакриламида с

отрицательным зарядом от 5% до 50% (т. е. полиакриламида, в котором 5-50% фрагментов отрицательно заряжены, в эмульсии (ЕМ)) исследовали с использованием неионного полимера (т. е. незаряженного полиакриламида) и 40% катионного полимера (т. е. полиакриламида, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) в качестве сравнения в дозе 10-60 мас.част./млн.

Обладающий 20% отрицательным зарядом полимерный флокулирующий агент (т. е. полиакриламид, в котором 20% групп отрицательно заряжены) в дозе 10-30 мас.част./млн приводил к наилучшим из всех исследованных анионных полимеров результатам, но не к столь хорошим, как обладающий 40% катионным зарядом полимер, последний приводил к более прочным и крупным агломератам.

Неионный полимер не приводил к образованию агломератов в маточном растворе при рН 1,8 даже при более высоких дозах.

7.3 Катионные полимерные флокулирующие агенты другой структуры

Аналогично приведенному выше примеру 7.1 эффективность экстракции Cd структурно другим обладающим 40% катионным зарядом полимером исследовали (с другой молекулярной массой и характером разветвления) и сопоставляли с линейным обладающим 40% катионным зарядом полимером примера 7.1.

Обладающие другой структурой обладающие 40% катионным зарядом полимеры все приводили к результатам, аналогичным полученным для обладающего 40% катионным зарядом полимера примера 7.1. При переходе к полимерам с большей молекулярной массой использованные дозы были меньше, чем для линейных полимеров катионного типа примера 7.1 и они приводили к более крупным частицам и большей скорости осаждения. Однако при добавлении к маточному раствору получалась более вязкая композиция.

7.4 Комбинация катионных и анионных полимерных флокулянтов

Исследовали эффективность экстракции Cd разными комбинациями (в разных концентрациях) 10% анионной эмульсии полиакриламида (т. е. полиакриламида, в котором 10% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 8,5 до $16,1 \times 10^6$ Да и 40% линейного катионного порошкообразного полиакриламида (т. е. полиакриламида, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до $9,5 \times 10^6$ Да, в частности, 10% анионной эмульсии полиакриламида (т. е. полиакриламида, в котором 10% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 8,5 до $16,1 \times 10^6$ Да + 40% линейного катионного порошкообразного полиакриламида (т. е. полиакриламид, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до

9,5×10⁶ Да): 30 част./млн + 30 част./млн и 40% линейного катионного порошкообразного полиакриламида (т. е. полиакриламида, в котором 40% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до 9,5×10⁶ Да + 10% анионной эмульсии полиакриламида (т. е. полиакриламида, в котором 10% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 8,5 до 16,1×10⁶ Да): 20 част./млн + 10 част./млн и сопоставляли с данными для 40% катионного полимера, использованного в примере 7.1.

Визуальный осмотр показал, что использование полимеров с двумя типами зарядов может привести к более прочным частицам, но одновременно наблюдающаяся скорость осаждения меньше, чем для полимера с 40% катионным зарядом.

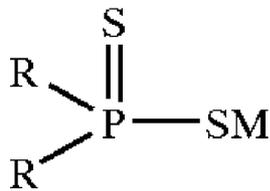
По данным указанных выше примеров можно заключить, что добавление ионного полимерного флокулирующего агента в качестве дополнительной стадии процедуры удаления тяжелого металла (Cd) является перспективным способом разделения жидкостей/твердых веществ в содержащей фосфорную кислоту композиции при pH 1,8.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления тяжелых металлов из содержащей фосфорную кислоту композиции, включающий стадии

(а) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы;

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (а) при рН не ниже 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония, описываемую формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний;

отличающийся тем, что способ дополнительно включает стадию

(с) добавление первого флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b), где указанный первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%; предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%; более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%; предпочтительно от 10% до 40%; более предпочтительно от 15% до 30%, фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь, тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(d) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции.

2. Способ по п. 1, где стадия (а) дополнительно включает стадии

- (i) установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже pH 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, предпочтительно путем добавления аммиака; тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;
- (ii) необязательно добавление второго флокулирующего агента к композиции стадии (i), где указанный второй флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%; предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%; более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%; предпочтительно от 10% до 40%; более предпочтительно от 15% до 30%, фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь;
- (iii) отделение фракции шлама от композиции стадии (i) или (ii).

3. Способ по любому из п.п. 1-2, где первый и необязательно второй флокулирующий агент представляет собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат, или сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, где MW полимерного флокулирующего агента находится в диапазоне от 3×10^6 до 14×10^6 Да.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где флокулирующий агент добавляют в дозе, равной от 3 до 30 г/м³ кислой композиции, предпочтительно в дозе, равной от 3 до 20 г/м³ кислой композиции.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, где стадии осаждения и/или флокуляции проводят при температуре, равной от 5 до 50°C.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислотную вытяжку фосфатной породы, предпочтительно полученную с помощью азотной кислоты, серной кислоты или их комбинации.

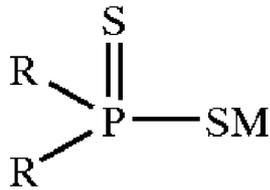
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислую водную композицию, содержащую 6-21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий, в мас.% в пересчете на полную массу композиции.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил,

гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил, предпочтительно где осаждающий тяжелый металл агент представляет собой диизобутилдитиофосфинат натрия.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где тяжелые металлы выбраны из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или свинец; предпочтительно где тяжелыми металлами являются кадмий, медь и/или цинк; еще более предпочтительно где тяжелым металлом является кадмий.

11. Применение флокулирующего агента для флокуляции осадков тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осадок тяжелого металла представляет собой тяжелый металл, осадившийся из композиции фосфорной кислоты диорганодитиофосфиновой кислотой или ее солью щелочного металла или аммония, описываемой формулой 1, в качестве осаждающего тяжелый металл агента,



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний,

отличающееся тем, что флокулирующий агент представляет собой катионный полимерный флокулирующий агент, анионный полимерный флокулирующий агент или их смесь.

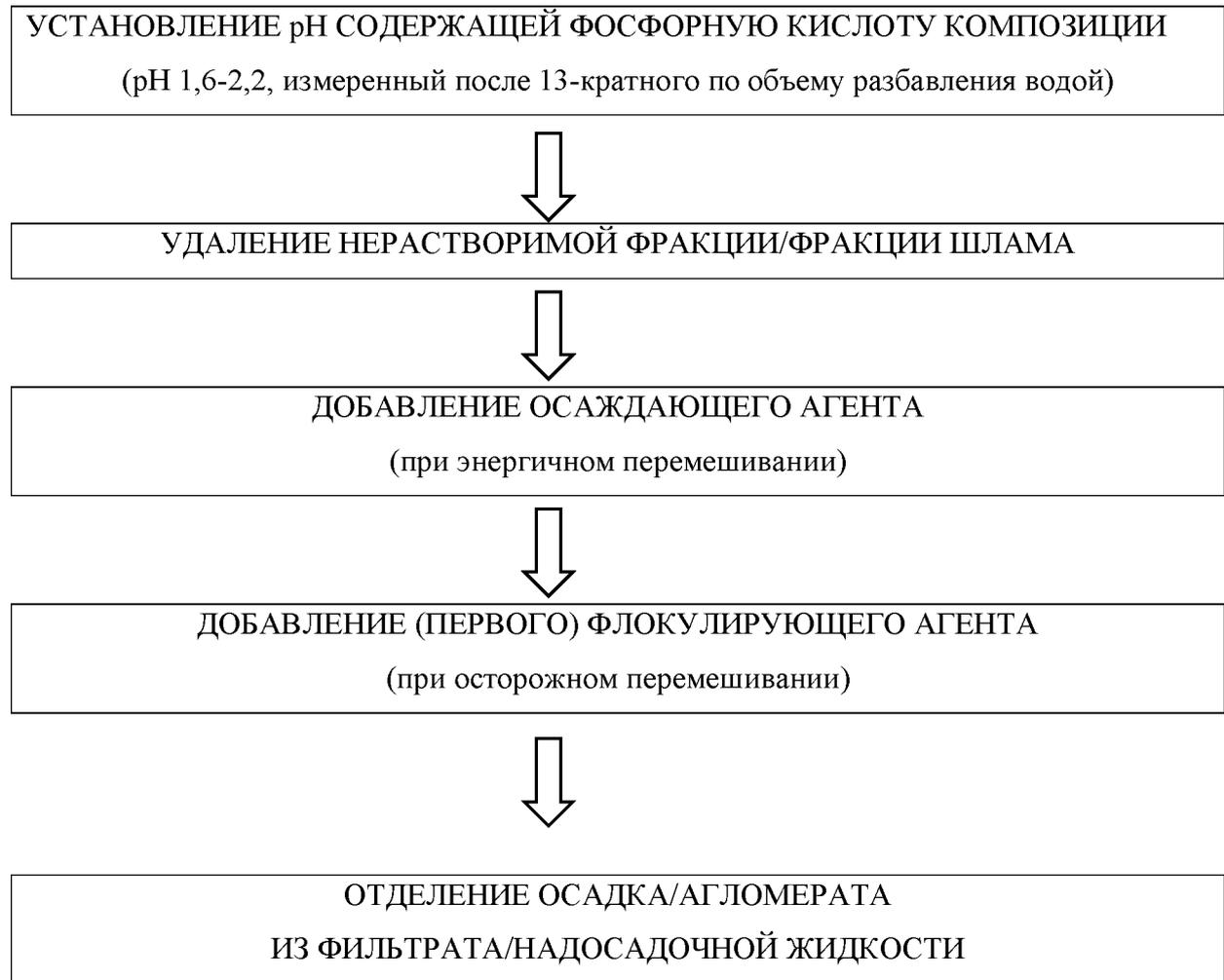
12. Применение по п. 11, где флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, где от 20% до 80%; предпочтительно от 20% до 60% или от 30% до 50%; более предпочтительно от 35% до 45% фрагментов, образующих катионный полимер, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%; предпочтительно от 10% до 40%; более предпочтительно от 15% до 30%, фрагментов, образующих анионный полимер, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь.

13. Применение по п. 11 или 12, где флокулирующий агент представляет собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат, сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты или их смесь.

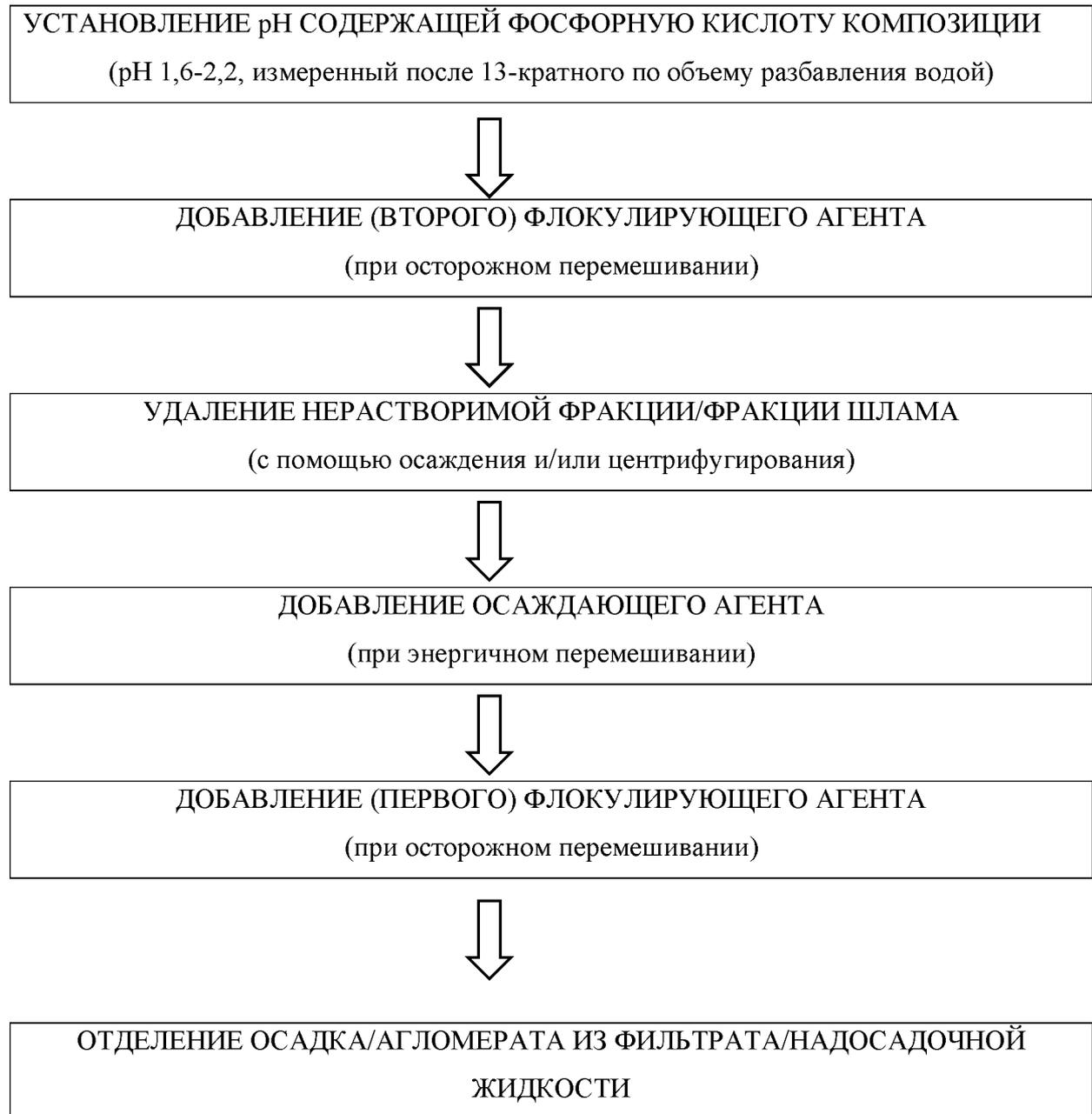
14. Применение по любому из п.п. 11-13, где тяжелые металлы выбраны из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или свинец; предпочтительно где тяжелыми металлами являются кадмий, медь и/или цинк; еще более предпочтительно где тяжелым металлом является кадмий.



Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3