

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202293172** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2023.02.06**

(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)  
**C01B 25/238** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ**

---

(31) **20180341.8; 20195118.3**

(32) **2020.06.16; 2020.09.08**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2021/0666179**

(87) **WO 2021/255065 2021.12.23**

(71) Заявитель:  
**ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА (NO)**

(72) Изобретатель:

**Кита Патриция (PL), Йоргенсен  
Том Рамес, Войнович Таня, Бойесен  
Катрине Ли (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 с использованием тиофосфорорганического осаждающего тяжелый металл агента для указанной композиции, где реакцию между тяжелыми металлами, предпочтительно кадмием, и тиофосфорорганическим осаждающим агентом проводят в диапазоне рН от 1,6 до 2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления. Благоприятно, что ионный полимер, предпочтительно катионный и/или анионный поли(мет)акриламидный сополимер, можно использовать для стимулирования осаждения тяжелого металла и/или для облегчения удаления осадков из композиции. Более предпочтительно, если содержащую фосфорную кислоту композицию получают вывариванием фосфатной породы в кислоте, предпочтительно азотной кислоте, серной кислоте или их комбинации.

---

**A1**

**202293172**

**202293172**

**A1**

# **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ**

## **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. Однако осаждение тяжелого металла (кадмия) в виде сульфида благоприятно при большом рН, что приводит к неприемлемым потерям фосфора, поскольку при больших значениях рН осаждаются и сульфиды тяжелого металла, и фосфаты кальция.

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 дитиокарбоневой кислоты, называемых ксантатами, при рН в диапазоне от 1,4 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления и при температурах в диапазоне от 5 до 40°C.

В US20040179984A1 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 EP0091043 осаждение Cd проводят в маточном растворе при рН в диапазоне 0,5-1,5 (неразбавленной композиции) в желательном диапазоне рН 0,6-1,2.

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 вываренной фосфатной породе или в маточном растворе и наличие кальция, который также может влиять на осаждение тяжелого металла. Например, при нейтрализации вываренной фосфатной породы или маточного раствора тяжелые металлы, такие как кадмий, осаждаются вместе с фосфатами кальция. В действительности, при значении pH выше 4 или 5 также осаждаются разные фосфаты, что приводит к нежелательным потерям ценного фосфора. 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. Таким образом, сохраняется необходимость в улучшенных способах эффективного удаления тяжелых металлов, таких как кадмий, из содержащих фосфорную кислоту композиций. В частности, сохраняется необходимость в улучшенных способах эффективного удаления тяжелых металлов, таких как кадмий, и также при сохранении фосфора в растворе и сведении к минимуму потери фосфора путем осаждения.

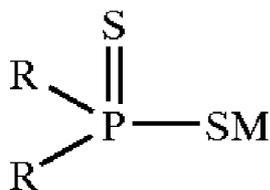
#### **Краткое раскрытие настоящего изобретения**

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 предложены условия осаждения тяжелого металла (Cd) с высокой эффективностью осаждения тяжелого металла (Cd) при сохранении фосфора в растворе.

Одним объектом настоящего раскрытия является способ удаления тяжелых металлов из содержащей фосфорную кислоту композиции, предусматривающий стадии

- (a) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий;
- b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a), 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; и

(с) выделение осадка тяжелого металла из содержащей фосфорную кислоту композиции; где стадию осаждения (b) проводят при pH от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления). Благоприятно, что при этих значениях pH эффективность осаждения тяжелого металла и экстракции очень высока и потери фосфора при осаждении содержащих фосфор соединений очень ограничены.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, n-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил, особенно 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) H<sub>2</sub>S, COS или CS<sub>2</sub> 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 pH от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления, тем самым получение содержащей фосфорную кислоту нейтрализованной композиции, содержащей фракцию шлама;
- (ii) необязательно добавление первого флокулирующего агента к композиции стадии (i);
- (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 при уменьшенном количества

частиц и/или шлама, что облегчает осаждение тяжелого металла и дает более концентрированный осадок тяжелого металла.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия установление рН проводят путем добавления аммиака.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадия (b) включает стадии

(b1) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(b2) добавление второго флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b1), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла;

Более предпочтительно, если первый и/или второй флокулирующий агент представляет собой анионный полимер, катионный полимер или их смесь. Благоприятно, что флокулирующий агент стимулирует образование агломератов осадков тяжелого металла, тем самым облегчение отделения осадков тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия на стадии (b) анионное полимерное поверхностно-активное вещество, катионное полимерное поверхностно-активное вещество или их смесь добавляют в комбинации с осаждающим тяжелый металл агентом к композиции стадии (a). Благоприятно, что ионное полимерное поверхностно-активное вещество стимулирует осаждение тяжелого металла с помощью осаждающего тяжелый металл агента.

Предпочтительно, если ионное полимерное поверхностно-активное вещество или флокулирующий агент представляет собой ионный (мет)акриламидный сополимер. Более предпочтительно, если ионное полимерное поверхностно-активное вещество или флокулирующий агент представляет собой

- катионный сополимер (мет)акриламида, такой как катионный сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера,
- анионный сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты или
- их смесь.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего раскрытия, одно или оба поверхностно-активное вещество или флокулирующий агент добавляют в дозе от 5 до 30 г/м<sup>3</sup> кислой композиции, предпочтительно в дозе от 5 до 20 г/м<sup>3</sup> кислой композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадии осаждения и/или флокуляции проводят при температуре, равной от 10 до 50°C.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислотную вытяжку фосфатной породы, предпочтительно полученную с помощью азотной кислоты, серной кислоты и/или их смеси. Более предпочтительно, содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислую водную композицию, содержащую от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, 6-21 мас.% азотной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий, в мас.% 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; предпочтительным тяжелым металлом является кадмий.

### **Описание фигур**

На фигуре 1 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии нейтрализации содержащей фосфорную кислоту композиции до pH 1,6-2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления, добавление осаждающего агента и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости

На фигуре 2 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии нейтрализации содержащей фосфорную кислоту композиции до pH 1,6-2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления, добавление первого флокулирующего агента и удаление фракции шлама, добавление осаждающего агента и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости

На фигуре 3 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии нейтрализации содержащей фосфорную кислоту композиции до pH 1,6-2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления, добавление первого флокулирующего агента, удаление фракции шлама, добавление осаждающего агента, добавление второго 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  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  или  $\geq 7$  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 "согласно одному варианту осуществления" или "согласно варианту 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 осаждающий тяжелый металл агент добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции, при рН примерно 1,6 до примерно 2,0, измеренном после 13-кратного по объему разбавления. При использовании в настоящем изобретении термин "тяжелый металл" обычно означает такие элементы периодической системы, которые обладают плотностью, превышающей 5 г/см<sup>3</sup>. 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.

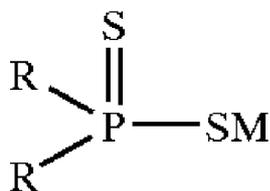
Одним объектом настоящего раскрытия является способ удаления тяжелых металлов из содержащей фосфорную кислоту композиции, предусматривающий стадии (a) получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий;

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент содержит органодинитиофосфиновую кислоту, в частности, диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония, и

((c) отделение осадка тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции; где стадию осаждения (b) проводят при рН от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой). При этих значениях рН осаждение тяжелого металла, предпочтительно осаждение кадмия с использованием тиофосфорорганической кислоты

или ее соли щелочного металла или аммония, предпочтительно диорганодитиофосфиновой кислоты или ее соли щелочного металла или аммония, рассмотренной в настоящем изобретении, является особенно эффективным. Кроме того, при этих рН осаждение солей фосфора, предпочтительно дикальцийфосфата ( $\text{CaHPO}_4$ ) сведено к минимуму, тем самым сводятся к минимуму потери фосфора и сохраняется содержание фосфора в содержащей фосфорную кислоту композиции и, следовательно, в конечном продукте.

Предпочтительным тяжелым металлом является кадмий. 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 диизобутилдितिофосфинат. Согласно предпочтительному варианту осуществления осаждающим агентом является диизобутилдितिофосфинат натрия.

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.

Согласно некоторым вариантам 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, предпочтительно проводят при энергичном перемешивании, предпочтительно при скорости перемешивания, равной 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 ее 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 b) 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 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кислотой, используемой на стадии вываривания может, быть азотная кислота, серная кислота или их комбинация.

Согласно некоторым вариантам 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.

Согласно некоторым вариантам 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.

Согласно некоторым вариантам 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.

Согласно некоторым вариантам 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 pH (фигура 1 - фигура 3) и/или отделение нерастворимой фракции (шлама) (фигура 2 и фигура 3) от содержащей фосфорную кислоту композиции.

Согласно некоторым вариантам осуществления удаление нерастворимой фракции (шлама) может включать добавление первого флокулирующего агента к нейтрализованной содержащей фосфорную кислоту композиции для облегчения отделения нерастворимой фракции от содержащей фосфорную кислоту композиции (фигура 2 и 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 рН 1,6-2,0 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой), тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;
- (ii) необязательно добавление первого флокулирующего агента к композиции стадии (i);
- (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 от 1,6 до 2,0 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой), тем самым получать так называемую нейтрализованную содержащую фосфорную кислоту композицию, обладающую значением рН, более значительным, чем значение для содержащей фосфорную кислоту композиции до стадии установления рН (i). Согласно некоторым вариантам 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.

Согласно определению в настоящем изобретении первый флокулирующий агент представляет собой соединение, которое добавляют до стадии (а)(ii). Согласно некоторым вариантам осуществления по меньшей мере часть нерастворимых компонентов или шлама, содержащихся в содержащей фосфорную кислоту композиции, особенно в нейтрализованной содержащей фосфорную кислоту композиции, можно удалить до добавления осаждающего тяжелый металл агента. Более предпочтительно, первый флокулирующий агент можно добавить к содержащей фосфорную кислоту композиции, предпочтительно к нейтрализованной содержащей фосфорную кислоту композиции для стимулирования агломерации и осаждения нерастворимых компонентов или фракции шлама (фигура 2 и 3). Неожиданно установлено, что удаление нерастворимых компонентов или шлама с последующим добавлением осаждающего тяжелый металл

агента не влияет на эффективность способа осаждения тяжелого металла. Кроме того, отделение части шлама и нерастворимых компонентов, такое как облегчаемое с помощью флокуляции, до осаждения до тяжелого металла, в частности, осаждения кадмия, облегчает экстракцию кадмия из содержащей фосфорную кислоту композиции. 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.

Первый флокулирующий агент может представлять собой любой флокулирующий агент, подходящий для агломерации и флокуляции фракции шлама.

Отделение шлама можно провести по любой стандартной технологии разделения, такой как без ограничения фильтрование, центрифугирование, осаждение, флотация или декантация. Согласно некоторым вариантам осуществления отделение осадившейся нерастворимой фракции или фракции шлама вследствие добавления первого флокулирующего агента проводят центрифугированием. Согласно предпочтительным вариантам 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.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия осаждение тяжелого металла стимулируют путем добавления второго флокулирующего агента, предпочтительно ионного полимерного флокулирующего агента, к композиции, содержащей осадки тяжелого металла (фигура 3). Другими словами, второй флокулирующий агент добавляют после добавления осаждающего тяжелый металл агента и после образования осадков тяжелого металла. Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия стадия (b) ) включает стадии (b1) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(b2) добавление второго флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b1), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла.

Согласно определению в настоящем изобретении второй флокулирующий агент представляет собой соединение, которое добавляют после добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции после стадии (b) и во время стадии отделения (c).

Второй флокулирующий агент, вызывающий образование более крупных агломератов стимулирует осаждение осадков, содержащих тяжелый металл (кадмий) в комплексе с осаждающим тяжелый металл агентом, из водной содержащей фосфорную кислоту композиции. Специалисту в данной области техники известно, что флокулирующий агент, вызывающий образование агломератов, лучше всего действует при осторожном перемешивании, предпочтительно при скорости перемешивания, равной от 100 об/мин до 300 об/мин. Таким образом достаточное сдвиговое усилие действует с образованием агломератов путем столкновения осадков металла и притяжения ионных зарядов. Слишком большие сдвиговые усилия могут преодолеть притяжение ионных зарядов и тем самым не допускать агломерацию. Согласно некоторым вариантам осуществления стадию флокуляции c) проводят при такой же температуре и pH, как стадию осаждения b).

Дополнительно или альтернативно, осаждение тяжелого металла можно стимулировать путем добавления ионного полимерного поверхностно-активного вещества, которое добавляют вместе с диорганодитиофосфиновой кислотой формулы 1 или ее солями щелочного металла или аммония в качестве осаждающего тяжелый металл агента. Согласно определению в настоящем изобретении поверхностно-активное вещество является соединением, которое добавляют вместе с осаждающим тяжелый металл агентом. Соответственно, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего раскрытия, стадия (b) включает стадию осаждения растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента вместе с ионным полимерным поверхностно-активным веществом, рассмотренным в настоящем изобретении, предпочтительно катионным полимерным поверхностно-активным веществом, анионным полимерным поверхностно-активным веществом или их смесью, к композиции стадии (a), при pH от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент включает диорганодитиофосфиновую кислоту формулы 1, рассмотренную в настоящем изобретении, или ее соль щелочного металла или аммония.

Более предпочтительно, если один или оба второй флокулирующий агент и поверхностно-активное вещество представляют собой катионный полимер, анионный полимер или их смесь.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления один или оба второй флокулирующий агент и поверхностно-активное вещество представляют собой катионный полимер, анионный полимер или их смесь, где один или оба катионный и анионный полимер обладают ионным зарядом в диапазоне от 10% до 80%, т. е. где 10% до 80% фрагментов или субъединиц, образующих полимер, являются ионными или заряженными фрагментами или субъединицами. Для анионных или катионных полимерных флокулирующих агентов или поверхностно-активных веществ, рассмотренных в настоящем изобретении, значение ионного заряда также можно назвать степенью анионности или степенью катионности, соответственно. Согласно некоторым вариантам осуществления один или оба второй флокулирующий агент и поверхностно-активное вещество представляет собой 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.

Согласно некоторым вариантам осуществления один или оба второй флокулирующий агент и поверхностно-активное вещество представляют собой:

- катионный полимер, предпочтительно катионный сополимер (мет)акриламида с положительным зарядом в диапазоне от 10% до 80%, предпочтительно в диапазоне от 20% до 60% или от 20% до 50%, более предпочтительно в диапазоне от 30% до 50% или от 35% до 45%;

- анионный полимер, предпочтительно анионный сополимер (мет)акриламида с отрицательным зарядом в диапазоне от 10% до 50%, предпочтительно в диапазоне от 10% до 40%, более предпочтительно в диапазоне от 15% до 30%; или
- их смесь.

Особенно предпочтительный катионный флокулирующий агент или поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер мономеров акриламида или метакриламида и хлорметирированного мономера, такого как мономеры диметиламиноэтилметакрилата или диметиламиноэтилакрилата. Особенно предпочтительный анионный флокулирующий агент представляет собой сополимер мономеров акриламида или метакриламида и мономеров акриловой кислоты или метакриловой кислоты.

Согласно некоторым вариантам осуществления второй полимерный флокулирующий агент или поверхностно-активное вещество обладает MW в диапазоне от  $3 \times 10^6$  Да до  $14 \times 10^6$  Да, предпочтительно от  $4 \times 10^6$  Да до  $12 \times 10^6$  Да, более предпочтительно от  $4 \times 10^6$  Да до  $8 \times 10^6$  Да. Поверхностно-активное вещество может быть линейной молекулой или разветвленной молекулой.

Согласно некоторым вариантам осуществления один или все первый флокулирующий агент, второй флокулирующий агент и поверхностно-активное вещество добавляют в дозе, равной от 3 до 30 г/м<sup>3</sup> кислой композиции, предпочтительно в дозе, равной от 3 до 20 г/м<sup>3</sup> кислой композиции, например, в дозе, равной от 5 до 20 г/м<sup>3</sup> или от 10 до 20 г/м<sup>3</sup> кислой композиции.

Согласно некоторым вариантам осуществления первый флокулирующий агент может быть таким же, как второй флокулирующий агент, или другим. Согласно предпочтительным вариантам осуществления первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, анионный полимер или их смесь. Более предпочтительно, первый флокулирующий агент представляет собой катионный полимер, анионный полимер или их смесь, где катионный и/или анионный полимер обладают ионным зарядом в диапазоне от 10% до 80%, т. е. где 10% до 80% фрагментов, образующих полимер, являются ионными или заряженными фрагментами. Первый флокулирующий агент может представлять собой катионный полимер с положительным зарядом в диапазоне от 20% до 80%, предпочтительно в диапазоне от 20% до 60% или от 20% до 50%, более предпочтительно в диапазоне от 30% до 50% или от 35% до 45%; анионный полимер с ионным зарядом в диапазоне от 10% до 50%, предпочтительно в диапазоне от 10% до 40%, более предпочтительно в диапазоне от 15% до 30%; или их смесь. Согласно

предпочтительным вариантам осуществления первый флокулирующий агент представляет собой ионный сополимер акриламида или метакриламида.

Соответственно, согласно предпочтительным вариантам 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, такие как кадмий, и установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным pH от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), тем самым получение нейтрализованной содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;

(a)(ii) добавление первого флокулирующего агента, предпочтительно ионного полимерного флокулирующего агента, рассмотренного в настоящем изобретении, 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;

(b1) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (a)(iii), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции;

(b2) добавление второго флокулирующего агента, предпочтительно ионного полимерного флокулирующего агента, рассмотренного в настоящем изобретении, к композиции, полученной на стадии (b1), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла; и/или добавление ионного полимерного поверхностно-активного вещества, рассмотренного в настоящем изобретении, одновременно с осаждающим тяжелый металл агентом на стадии (b1).

(c) отделение осадка тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции стадии (b2), предпочтительно центрифугированием.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия одну или обе стадию осаждения (b) и стадию флокуляции (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, измеренными после 13-кратного по объему разбавления, 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 (нейтрализованной) содержащей фосфорную кислоту композиции. Некоторые варианты осуществления настоящего раскрытия включают установление температуры содержащей фосфорную кислоту композиции, равной от 5°C до 50°C, предпочтительно равной от 5°C до 40°C, более предпочтительно равной 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 с) или стадии а)(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 удобрения, предпочтительно 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 первым флокулирующим агентом и осаждения; осаждение растворенных тяжелых металлов, таких как кадмий, путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к содержащей фосфорную кислоту композиции, при рН от 1,6 до 2,0 (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 осадок тяжелого металла, предпочтительно при осторожном перемешивании, таком как при скорости перемешивания, 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 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой) помощью газообразного аммиака;

необязательно, добавление солей калия к содержащей фосфорную кислоту композиции при рН 5,8 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой); 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 в установленных пределах.

#### Примеры

Пример 1 – Осаждение тяжелого металла при разных значениях рН

#### Экспериментальная схема

Маточный раствор, полученный в процессе Оудо на основе 100% непрокаленной породы Khouigba 20 (K20), нейтрализованный до разных значений рН (рН 1,1-2,4), измеренных после 13-кратного по объему разбавления водой (путем смешивания 1 части маточного раствора с 13 объемами воды), использовали для исследования влияния рН на эффективность экстракции Cd и возможность осаждения фосфора во время нейтрализации. Диапазон рН 1,1-2,4 (измеренный после 13-кратного по объему разбавления водой) соответствует диапазону рН для неразбавленной композиции, составляющий рН от -0,95 до 0,68 (отрицательные значения рН могут быть получены измерением в очень кислых растворах). Измерение рН проводили при комнатной температуре (22-24°C). Все исследования проводили в лабораторном масштабе (150-250 г).

Использованный маточный раствор содержал 4,8 мас.% Са (по данным определения с помощью атомной эмиссионной спектроскопии), 8,1 мас.% Р (по данным определения Р с помощью гравиметрии), 34 мас.% H<sub>2</sub>O (по данным титрования по Карлу Фишеру) и 8,5 част./млн Cd (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.

После нейтрализации до желательного рН (в диапазоне рН 1,1-2,4, измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) нейтрализованный маточный раствор охлаждали примерно до 50°C и центрифугировали. Отделенный таким образом шлам отбрасывали.

Осаждение Cd проводили диизобутилдитиофосфинатом натрия (DTPINa) в качестве осаждающего агента при температуре не выше 30°C для исключения разложения осаждающего агента в кислых средах. Предпочтительно добавляли DTPINa (0,016 г/г маточного раствора 3,56% - соответствует 570 част./млн DTPINa) к надосадочной жидкости при энергичном перемешивании магнитной мешалкой (600 об/мин) в течение 3 мин, затем добавляли катионный полиакриламидный флокулирующий агент (FO 4490 SSH, 0,1 мас.% концентрация, 0,003 г/г NP в жидкости) и после добавления флокулирующего агента, скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для проведения стадии флокуляции. Через 3 мин суспензию центрифугировали. Шлам и надосадочную жидкость анализировали с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, в аксиальной моде для тяжелых металлов: Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Mn и As) и определяли концентрации тяжелого металла и гравиметрически определяли P для оценки возможной потери P во время разных стадий.

#### Результаты

Концентрация и полное количество Cd в нейтрализованном маточном растворе (до и после удаления шлама) и в надосадочной жидкости/фильтрате после осаждения Cd приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность осаждения Cd при разных значениях рН

рН <sup>a</sup>	Cd в ML после нейтрализации (в мг)	Cd в ML после удаления шлама (в мг)	Cd в надосадочной жидкости после осаждения Cd (в мг)	Эффективность осаждения Cd (%)
1,1 (-0,95)	1,6	1,4	1,3	7,2%
1,3 (-0,69)	1,6	1,4	1,3	5,6%
1,4 (-0,53)	1,8	1,6	1,5	7,6%
1,5 (-0,27)	1,7	1,5	1,4	8,9%

1,6 (-0,1)	1,5	1,3	0,06	96,6%
1,8 (0,18)	1,8	1,6	0,07	96,3%
1,9 (0,27)	1,6	1,4	0,04	97,7%
2,0 (0,31)	1,7	1,4	0,07	96,2%
2,2 (0,68)	2,6	2,3	0,2	89,2%

<sup>a</sup>измерено после 13-кратного по объему разбавления водой; значения в скобках представляют собой рН неразбавленного образца.

Эти результаты показывают, что фракция шлама содержит очень мало Cd: количество Cd в образце до удаления шлама близко к количеству Cd, оставшегося в растворе после удаления шлама. В действительности фракция шлама в основном состоит из нерастворимых в кислоте компонентов, которые обычно содержатся в жидкости на разных стадиях процесса.

В таблице 1 дополнительно показано, что эффективность выделения Cd (путем осаждения) зависит от рН. При рН менее 1,6 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), только примерно 7-9% Cd осаждалось соединением DTPiNa. В отличие от этого, при значениях рН больше рН 1,6 (измеренных после 13-кратного по объему разбавления водой) эффективность удаления Cd увеличивалась примерно до 96%. При рН 2,2 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) удаление Cd все еще очень значительно (примерно 90%). Однако стадия становится лимитирующим фактором, поскольку увеличение вязкости делает отделение центрифугированием менее эффективным.

Кроме того, при условиях проведения настоящего эксперимента при нейтрализации маточного раствора до рН 2,4 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) жидкость становится твердой при охлаждении и осаждение Cd с помощью DTPiNa провести невозможно.

Кроме того, как показано в таблице 2, при значениях рН от 1,1 до 2,0 (измеренных после 13-кратного по объему разбавления водой) примерно 90-95% фосфора, содержащегося в образцах после удаления шлама, остается в растворе после добавления осаждающего тяжелый металл агента и примерно 5-10% P теряется в содержащем Cd осадке (отходах). Однако при рН 2,2 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) только примерно 2/3 фосфора, содержащегося в образцах после удаления шлама, остается в надосадочной жидкости после удаления осадков тяжелого металла (Cd), что указывает на значительные потери фосфора в осадившейся фракции. Другими словами, при значениях рН больше 2,0 (измеренных после 13-кратного по

объему разбавления водой), таких как рН 2,2 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), соединения фосфора (например, фосфаты кальция) начинают осаждаться вследствие увеличения рН. Минимизация потери Р в осадке является важной, поскольку фосфор является ценным компонентом в маточном растворе.

Таблица 2. Извлечение Р (по данным гравиметрического анализа Р) при разных значениях рН

рН <sup>а</sup>	Р в надосадочной жидкости после осаждения Cd (в г)	Р в осадке Cd (отходах) (в г)	Р в надосадочной жидкости (% всего Р)
1,1 (-0,95)	8,60	0,80	91,5%
1,3 (-0,69)	11,61	0,63	94,9%
1,4 (-0,53)	13,87	0,90	93,9%
1,5 (-0,27)	13,43	1,11	92,4%
1,6 (-0,1)	11,28	0,75	93,8%
1,8 (0,18)	13,59	1,35	91,0%
1,9 (0,27)	11,91	0,92	92,8%
2,0 (0,31)	11,99	1,26	90,5%
2,2 (0,68)	14,87	7,87	65,4%

<sup>а</sup>измерено после 13-кратного по объему разбавления водой; значения в скобках представляют собой рН неразбавленного образца.

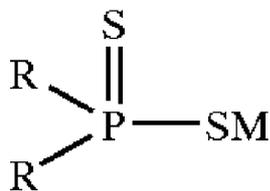
В заключение следует отметить, что при рН ниже 1,6 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), извлечение Cd (путем осаждения) была пренебрежимо малой (примерно 7-9%), а при значениях рН в диапазоне 1,6-2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) эффективность извлечения Cd равна примерно 96%. Благоприятно, что при значениях рН в диапазоне от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой), потери Р в осадке тяжелого металла также были сведены к минимуму (примерно 5-10%). При рН 2,2 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) и выше извлечение Cd все же было высоким, но затруднения, обусловленные вязкостью, влияли на эффективность отделения отходов Cd. Кроме того, больше Р терялось в отходах Cd, а также вследствие осаждения Р.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

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

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

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (а), 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; и

(с) отделение осадка тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции; отличающийся тем, что стадию осаждения (b) проводят при рН, равном от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления).

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

(i) установление значения рН содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным рН от 1,6 до 2,0, измеренным после 13-кратного по объему разбавления, тем самым получение содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама;

(ii) необязательно добавление первого флокулирующего агента к композиции стадии (i);

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

3. Способ по п. 2, где установление рН проводят путем добавления аммиака.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, где стадия (b) включает стадии

(b1) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (а), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(b2) добавление второго флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b1), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла;

5. Способ по п. 4, где один или оба первый и второй флокулирующий агент представляют собой анионный полимер, катионный полимер или их смесь.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, где, на стадии (b) анионное полимерное поверхностно-активное вещество, катионное полимерное поверхностно-активное вещество или их смесь добавляют в комбинации с осаждающим тяжелый металл агентом к композиции стадии (а).

7. Способ по п. 5 или 6, где одно или оба полимерное поверхностно-активное вещество и флокулирующий агент представляют собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно катионный сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, анионный сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты или их смесь.

8. Способ по любому из п.п. 4-7, где одно или оба полимерное поверхностно-активное вещество и флокулирующий агент добавляют в дозе от 3 до 30 г/м<sup>3</sup> кислой композиции, предпочтительно в дозе от 3 до 20 г/м<sup>3</sup> кислой композиции.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, где одну или обе стадии осаждения и флокуляции проводят при температуре, равной от 10 до 50°C.

10. 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 смеси.

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

12. 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.

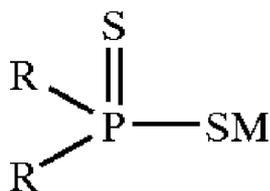
13. Способ по любому из предыдущих пунктов, где тяжелый металл выбран из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или свинец; предпочтительно где тяжелым металлом является кадмий.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

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

(b) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (а), 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; и

(с) отделение осадка тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции; отличающийся тем, что стадию осаждения (b) проводят при pH, равном от 1,6 до 2,0 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления).

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

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

(ii) необязательно добавление первого флокулирующего агента к композиции стадии (i), где указанный первый флокулирующий агент представляет собой анионный полимер, катионный полимер или их смесь, которая применима для агломерации и флокуляции фракции шлама;

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

3. Способ по п. 2, где установление pH проводят путем добавления аммиака.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, где стадия (b) включает стадии

(b1) осаждение растворенных тяжелых металлов путем добавления осаждающего тяжелый металл агента к композиции стадии (а), тем самым получение осадка тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и

(b2) добавление второго флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b1), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, где указанный второй флокулирующий агент представляет собой анионный полимер, катионный полимер или их смесь, которая применима для агломерации и флокуляции композиции, полученной на стадии (b1).

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где, на стадии (b) анионное полимерное поверхностно-активное вещество, катионное полимерное поверхностно-активное вещество или их смесь добавляют в комбинации с осаждающим тяжелый металл агентом к композиции стадии (а) и где одно или оба полимерное поверхностно-активное вещество и флокулирующий агент представляют собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно катионный сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, анионный сополимер (мет)акриламида и (мет)акриловой кислоты или их смесь.

6. Способ по любому из п.п. 4-5, где одно или оба полимерное поверхностно-активное вещество и флокулирующий агент добавляют в дозе от 3 до 30 г/м<sup>3</sup> кислой композиции, предпочтительно в дозе от 3 до 20 г/м<sup>3</sup> кислой композиции.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, где одну или обе стадии осаждения и флокуляции проводят при температуре, равной от 10 до 50°C.

8. 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 смеси.

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

10. 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.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где тяжелый металл выбран из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или свинец; предпочтительно где тяжелым металлом является кадмий.

УСТАНОВЛЕНИЕ pH СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ  
равным pH 1,6-2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой

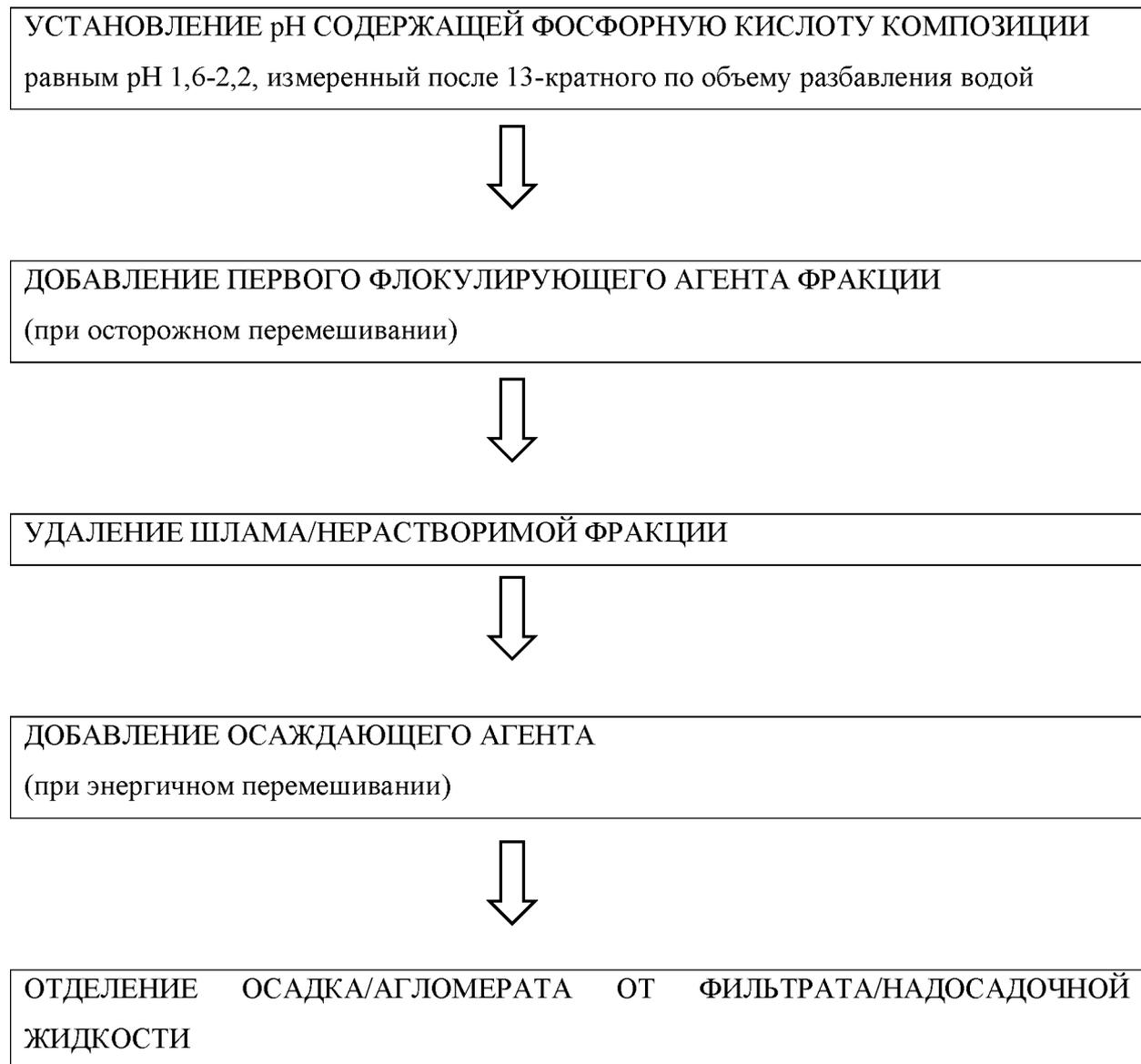


ДОБАВЛЕНИЕ ОСАЖДАЮЩЕГО АГЕНТА  
(при энергичном перемешивании)



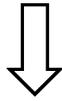
ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА  
ИЗ ФИЛЬТРАТА/НАДОСАДОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Фигура 1



Фигура 2

УСТАНОВЛЕНИЕ pH СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ  
равным pH 1,6-2,2, измеренный после 13-кратного по объему разбавления водой



ДОБАВЛЕНИЕ ПЕРВОГО ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА  
(при осторожном перемешивании)



УДАЛЕНИЕ ШЛАМА/НЕРАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ  
(с помощью осаждения и/или центрифугирования)



ДОБАВЛЕНИЕ ОСАЖДАЮЩЕГО АГЕНТА  
(при энергичном перемешивании)



ДОБАВЛЕНИЕ ВТОРОГО ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА  
(при осторожном перемешивании)



ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА/АГЛОМЕРАТА  
ОТ ФИЛЬТРАТА/НАДОСАДОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Фигура 3