

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202293332** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.02.03

(22) Дата подачи заявки
2021.06.16

(51) Int. Cl. **C01B 25/238** (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)
C01G 11/00 (2006.01)
C01G 13/00 (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01)
C01G 37/00 (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C02F 1/54 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C22B 3/38 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

(31) 20180341.8; 20195110.0

(32) 2020.06.16; 2020.09.08

(33) EP

(86) PCT/EP2021/066246

(87) WO 2021/255097 2021.12.23

(71) Заявитель:
ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА (NO)

(72) Изобретатель:
**Кита Патриция (PL), Войнович Таня,
Бойсен 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, где тиофосфорорганический осаждающий тяжелый металл агент и ионное полимерное поверхностно-активное вещество, предпочтительно катионный полиакриламид сополимер поверхностно-активное вещество, оба добавляют к содержащей фосфорную кислоту композиции, предпочтительно при энергичном перемешивании, например, со скоростью от 500 до 700 об/мин. Ионное полимерное поверхностно-активное вещество стимулирует осаждение тяжелых металлов. Более предпочтительно, если содержащую фосфорную кислоту композицию получают путем вываривания фосфатной породы в кислоте, предпочтительно в азотной кислоте, серной кислоте или их комбинации.

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



ДОБАВЛЕНИЕ ОСАЖДАЮЩЕГО АГЕНТА + ИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА
(при энергичном перемешивании)



ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА/АГЛОМЕРАТА
ИЗ ФИЛЬРАТА/НАДОСАДОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

A1

202293332

202293332

A1

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ КОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

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 pH 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.

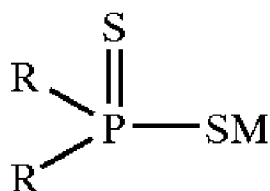
Краткое раскрытие настоящего изобретения

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 тяжелые металлы осаждают путем добавления тиофосфорорганического осаждающего тяжелый металл агента в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом в водную содержащую фосфорную кислоту композицию.

Благоприятно, что комбинация тиофосфорорганического осаждающего тяжелый металл агента и ионного полимерного поверхностно-активного вещества, в особенности катионного поли(мет)акриламидного сополимерного поверхностно-активного вещества, приводит к эффективному осаждению и удалению тяжелого металла из содержащей фосфорную кислоту композиции. 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, растворенного в 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 и поверхностно-активного вещества 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, описывающуюся формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или ариалкил, 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, полученной на стадии (b);

где поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 20% до 80%, более предпочтительно от 20% до 60%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 1% до 10% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия поверхностно-активное вещество представляет собой катионный полиакриламид или катионный полиметакриламид, с положительным зарядом в диапазоне от 20% до 80%, предпочтительно в диапазоне от 20% до 60% или от 20% до 50% или от 30% до 50%, более предпочтительно в диапазоне от 35% до 45%.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия молекулярная масса (MW) полимерного поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 3×10^6 до 14×10^6 Да.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия поверхностно-активное вещество добавляют в дозе, равной от 5 до 30 г/м³ кислой композиции, предпочтительно в дозе, равной от 5 до 20 г/м³ кислой композиции или от 10 до 20 г/м³ кислой композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия отношение массы осаждающего агента к массе поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 1:1 до 10:1, предпочтительно находится в диапазоне от 3:1 до 6:1.

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, 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_2S , COS или CS_2 по сравнению с неорганическими сульфиды 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, например, pH от 1,6 до 2,2, 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 первого флокулирующего агента, такого как катионный полимерный флокулирующий агент, анионный полимерный флокулирующий агент или их смесь, к композиции стадии (i);
- (iii) отделение фракции шлама от композиции стадии (i) или (ii).

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

- (c1) добавление второго флокулирующего агента, предпочтительно катионного полимерного флокулирующего агента, анионного полимерного флокулирующего агента или их смеси, к композиции, полученной на стадии (b), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и
- (c2) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции.

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 смеси. Более предпочтительно, если 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.

Соответственно, 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 полимерного поверхностно-активного вещества для осаждения тяжелых металлов в содержащей фосфорную кислоту композиции диорганофосфорной кислотой или ее солью щелочного металла или аммония, описывающейся приведенной выше формулой 1, в качестве осаждающего тяжелый металл агента, где полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, анионное полимерное поверхностно-активное вещество или их смесь. В частности, полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионный сополимер (мет)акриламида. Более предпочтительно, если полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионный полимер с положительным зарядом в диапазоне от 10% до 80%. Более предпочтительно, если полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер (мет)акриламида, предпочтительно сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат.

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 в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости.

На фигуре 2 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, удаления фракции шлама, добавление

осаждающего агента в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом и отделение осадка от фильтрата/надосадочной жидкости.

На фигуре 3 схематично представлен конкретный вариант осуществления способа согласно настоящему раскрытию, включающий последовательные стадии установление значения pH композиции фосфорной кислоты равным 1,6-2,2, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, добавление флокулирующего агента, удаление фракции шлама, добавление осаждающего агента в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом 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 $\pm 10\%$ или менее, предпочтительно на $\pm 5\%$ или менее, более предпочтительно на $\pm 1\%$ или менее и еще более предпочтительно на $\pm 0,1\%$ 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 варианты 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 содержания в процентах, являются массовыми, если не указано иное.

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 pH измерены после 13-кратного по объему разбавления водой. Другими словами, значения pH 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/см^3 . 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, в частности, кадмия, растворенного в 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 вместе с поверхностно-активным веществом к композиции стадии (а) 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

(с) отделение осадка тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции, полученной на стадии (b);

где поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 20% до 80%, более предпочтительно от 20% до 60%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 1% до 10% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь.

Как определено в настоящем изобретении, поверхностно-активное вещество является соединением, которое добавляют к осаждающему тяжелый металл агенту на стадии (b).

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_2O_5 . 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 некоторых вариантах осуществления поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер акриламида или метакриламида. 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.

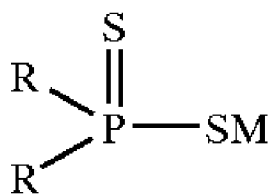
В предпочтительных вариантах осуществления поверхностно-активное вещество представляет собой катионный полимер, предпочтительно катионный (мет)акриламидный сополимер, с положительным зарядом в диапазоне от 20% до 60%, предпочтительно в диапазоне от 20% до 50% или от 30% до 50%, более предпочтительно в диапазоне от 35% до 45%.

Особенно катионное поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер акриламида или метакриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтилметакрилат или диметиламиноэтилакрилат.

В некоторых вариантах осуществления полимерное поверхностно-активное вещество 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. Поверхностно-активное вещество может быть линейной молекулой или разветвленной молекулой.

В некоторых вариантах осуществления поверхностно-активное вещество 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 контексте настоящего раскрытия органоотиофосфористый осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиную 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, н-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.

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.

В некоторых вариантах осуществления отношение массы осаждающего агента к массе поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 1:1 до 10:1, предпочтительно находится в диапазоне от 3:1 до 6:1.

В контексте настоящего раскрытия осаждающий тяжелый металл агент, рассмотренный в настоящем раскрытии, добавляют в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом, рассмотренным в настоящем изобретении. Другими словами, осаждающий тяжелый металл агент, рассмотренный в настоящем изобретении, в особенности диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соль щелочного металла или аммония, описывающуюся формулой 1, и ионное полимерное поверхностно-активное вещество, рассмотренное в настоящем изобретении, добавляют в основном одновременно или совместно к содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, предпочтительно при энергичном перемешивании, таком как при скорости перемешивания, равной от 500 до 700 об/мин. В некоторых вариантах осуществления стадия b) соответствует осаждению растворенных тяжелых металлов путем добавления смеси осаждающего тяжелый металл агента и поверхностно-активного вещества к композиции стадии (a) при pH не ниже 1,6, измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой, предпочтительно при энергичном перемешивании, например, при скорости перемешивания, равной от 500 до 700 об/мин, тем самым получая осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции, где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту, предпочтительно диорганодитиофосфиновую кислоту, описывающуюся формулой 1, приведенной выше, или ее соль щелочного металла или аммония; и где поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 20% до 80%, более предпочтительно от 20% до 60%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 1% до 10% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь. Согласно предпочтительным вариантам осуществления настоящего раскрытия, катионные полимеры, более предпочтительно сополимеры на основе катионного акриламида или метакриламида с ионным зарядом в диапазоне от 20% до 60%, например, от 20% до 50%, являются особенно подходящими в качестве поверхностно-активного вещества для использования в комбинации с осаждающим тяжелый металл агентом, рассмотренным в настоящем изобретении. В частности, можно использовать полимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера. Примеры подходящих катионных полимеров включают без ограничения 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от $7,1$ до $9,5 \times 10^6$ Да или

20% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 20% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от $8,7$ до $11,0 \times 10^6$ Да.

Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом и поверхностно-активным веществом, 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 и поверхностно-активным веществом, рассмотренным в настоящем изобретении, предпочтительно проводить при энергичном перемешивании, например при скорости перемешивания, равной от 500 до 700 об/мин. Согласно одному варианту осуществления настоящего раскрытия реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом и поверхностно-активным веществом, 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.

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 pH (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 pH 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 pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже pH 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);

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

Согласно определению в настоящем изобретении первый флокулирующий агент представляет собой соединение, которое добавляют до стадии (a)(ii).

В контексте настоящего раскрытия pH 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 pH 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 pH 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 pH 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 pH, можно удалить до добавления осаждающего тяжелый металл агента и ионного полимерного поверхностно-активного вещества. Более предпочтительно, первый флокулирующий агент можно добавить к содержащей фосфорную кислоту композиции, предпочтительно к содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей фракцию шлама, предпочтительно при осторожном перемешивании таком как при скорости перемешивания, равной от 100 до 300 об/мин, для стимулирования агломерации и осаждения нерастворимых компонентов или фракции шлама (фигура 3). Неожиданно установлено, что удаление по меньшей мере части нерастворимых компонентов или шлама, с последующим добавлением осаждающего тяжелый металл агента и ионного полимерного поверхностно-активного вещества 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. В предпочтительных вариантах осуществления 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 катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионный полимер, где от 10% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 30% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь. В предпочтительных вариантах осуществления первый флокулирующий агент представляет собой сополимер акриламида или метакриламида. Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего раскрытия катионные сополимеры на основе акриламида или метакриламида с положительным зарядом в диапазоне от 30% до 50% или от 35% до 45%, 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 7,1 до $9,5 \times 10^6$ Да, 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 или 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от 9,5 до $12,1 \times 10^6$ Да. Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего раскрытия анионные сополимеры на основе акриламида или метакриламида с отрицательным зарядом в диапазоне от 1% до 10%, 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 линейный анионный эмульсионный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $9,7$ до $17,5 \times 10^6$ Да или линейный анионный порошкообразный полиакриламид 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, такие как кадмий, 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 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;

(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 диорганодитиофосфиную кислоту формулы 1, рассмотренную в настоящем изобретении, или ее соль щелочного металла или аммония; и

(c) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции стадии (b), 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 c) 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. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления

отделение осадков тяжелого металла, образовавшихся и полученных на стадии b), можно стимулировать путем добавления второго флокулирующего агента. 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). Вторым флокулирующим агентом может представлять собой любой флокулирующий агент, пригодный для агломерации и флокуляции осадков тяжелого металла. Вторым флокулирующим агентом может быть таким же, как первый флокулирующий агент, или другим. В особенно предпочтительных вариантах осуществления второй флокулирующий агент представляет собой соединение, соответствующее ионному полимерному поверхностно-активному веществу, описанному в настоящем изобретении.

Другим объектом настоящего раскрытия является способ получения удобрения, в частности, азотного удобрения, 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 в комбинации с ионным полимерным поверхностно-активным веществом, предпочтительно катионным полимерным поверхностно-активным веществом, анионным полимерным поверхностно-активным веществом, или их смеси, к содержащей фосфорную кислоту композиции при pH не ниже 1,6, предпочтительно при энергичном перемешивании, таком как при скорости, равной от 500 до 700 об/мин, где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту формулы 1 или ее соль щелочного металла или аммония; и отделение осадков тяжелого металла от содержащей фосфорную кислоту композиции;
- дополнительное установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции равным примерно pH 5,8 с помощью газообразного аммиака;
- необязательно добавление солей калия к содержащей фосфорную кислоту композиции при pH 5,8;
- измельчение содержащей фосфорную кислоту композиции с pH 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.

Другим объектом настоящего раскрытия является применение ионного полимерного поверхностно-активного вещества, рассмотренного в настоящем раскрытии, для осаждения тяжелых металлов в содержащей фосфорную кислоту композиции с помощью диорганодитиофосфиновой кислоты или ее соли щелочного металла или аммония, описывающейся приведенной выше формулой 1, в качестве осаждающего тяжелый металл агента.

Примеры

Пример 1 – Влияние катионного полимерного поверхностно-активного вещества

Значение pH кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным 1,8 с помощью газообразного аммиака (NH_3). Значение pH измеряли после смешивания одного объема неразбавленного образца с 13 объемами воды.

Используемый 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.% H_2O (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 полученному NP раствору при pH=1,8 (60 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Одновременно при энергичном перемешивании к DTPiNa добавляли катионный

сополимер полиакриламида в качестве поверхностно-активного вещества (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). Смесь перемешивали в течение всего 3 мин. Затем полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и надосадочную жидкость и осадок разделяли. Кроме того, отбирали образец надосадочной жидкости шприцем с фильтром 5 мкм. Это делали 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) и 204,379 нм (Cu) в аксиальной моде).

Комбинация DTPINa и катионного полиакриламидного сополимерного поверхностно-активного вещества приводила к эффективности экстракции Cd и Cu, равной примерно 85% после центрифугирования или фильтрования. Это демонстрировало весьма эффективное удаление центрифугированием осадка, содержащего тяжелый металл.

Пример 2 – Сравнительный пример: осаждение Cd без поверхностно-активного вещества

Значение pH свежеприготовленного кадмийсодержащего маточного раствора (состава как в примере 1) устанавливали равным=1,8 (измеряли после 13-кратного по объему разбавления водой) с помощью 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 проведения реакции в течение 3 мин полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и надосадочную жидкость и осадок разделяли. Кроме того, отбирали образец композиции шприцем с фильтром 5 мкм. Содержание кадмия и тяжелого металла определяли с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: 226,502 нм (Cd) и 204,379 нм (Cu) в аксиальной моде).

Добавление DTPINa без поверхностно-активного вещества приводило к эффективности экстракции Cd, равной примерно 73%, эффективности экстракции Cu, равной примерно 78%.

Пример 3 – Влияние полимерных поверхностно-активных веществ с разными зарядами

разные поверхностно-активные вещества исследовали в комбинации с 200 част./млн DTPINa в качестве агента для осаждения с использованием экспериментального оборудования, такого как в примере 1. Исследованные поверхностно-активные вещества

включали катионные полиакриламидные (РАМ) сополимеры с зарядом 20% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 20% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от $8,7$ до $11,0 \times 10^6$ Да, 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) с молекулярной массой в диапазоне от $7,1$ до $9,5 \times 10^6$ Да или 80% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 80% фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $5,0$ до $7,1 \times 10^6$ Да, анионные полиакриламид сополимеры с зарядом 3% линейный анионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 3% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $13,4$ до $16,0 \times 10^6$ Да), 20% линейный анионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 20% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $12,2$ до $17,5 \times 10^6$ Да или 50 мол.% линейный анионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 50% фрагментов отрицательно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $11,3$ до $22,2 \times 10^6$ Да, неионное РАМ поверхностно-активное вещество линейный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой незаряженный полиакриламид) с молекулярной массой в диапазоне от $8,5$ до $12,0 \times 10^6$ Да и диоктилсульфосукцинат. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность экстракции Cd и Cu для разных поверхностно-активных веществ в комбинации с DPTINa (200 част./млн) при отделении осадка центрифугированием

Поверхностно-активное вещество	Экстракция Cd (%)	Экстракция Cu (%)
20 мол.% линейный катионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $8,7$ до $11,0 \times 10^6$ Да	84	88
40 мол.% линейный катионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $7,1$ до $9,5 \times 10^6$ Да	85	85

80 мол.% линейный катионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $5,0$ до $7,1 \times 10^6$ Да	68	77
80 мол.% линейный катионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $5,0$ до $7,1 \times 10^6$ Да	39	46
20 мол.% линейный анионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $12,2$ до $17,5 \times 10^6$ Да	19	29
50 мол.% линейный анионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $11,3$ до $22,2 \times 10^6$ Да	25	65
50 мол.% линейный анионный порошкообразный полиакриламид с молекулярной массой в диапазоне от $11,3$ до $22,2 \times 10^6$ Да	23	37
Диоктилсульфосукцинат	27	41

Приведенные результаты показывают, что РАМ поверхностно-активные вещества являются подходящими альтернативами для диоктилсульфосукцината (в комбинации с DTPiNa в качестве агента для осаждения) для удаления тяжелых металлов из содержащих фосфорную кислоту композиций. Неожиданно установлено, что удаление Cd и Cu при объединенном/одновременном использовании DTPiNa (200 част./млн) в качестве осаждающего агента и катионных полимеров, содержащих 20-80% положительно заряженных фрагментов в качестве поверхностно-активных веществ, при энергичном перемешивании (600 об/мин или в диапазоне от 500-70 част./млн и с удалением осадков центрифугированием) привело к наибольшей эффективности удаления тяжелого металла (67-84%), по сравнению со случаем применения других полиакриламидных полимеров или диоктилсульфосукцината в качестве поверхностно-активного вещества. При использовании анионных полиакриламидов удалялось только 19-39% Cd и 29-65% Cu. Аналогичную низкую эффективность удаления Cd и Cu наблюдали при использовании

неионного РАМ и с диоктилсульфосукцинатом. Для поверхностно-активных анионного и неионного полиакриламида и диоктилсульфосукцината эффективность удаления можно было увеличить путем использования нейлонового фильтра с отверстиями 5 мкм для отделения осадков тяжелого металла (например, до 44-66% (Cd) для анионного и неионного полиакриламидов и 63% для диоктилсульфосукцината), но обычно эффективность удаления была хуже, чем с катионными полиакриламидами.

Таким образом, установлено, что катионные полимеры, использующиеся в качестве поверхностно-активного вещества, особенно эффективны для удаления тяжелых металлов (в комбинации с DTPINa) с использованием центрифугирования в качестве методики разделения без необходимости (дополнительной) стадии фильтрования.

Пример 4 – Влияние использования другого маточного раствора

Значение pH кадмийсодержащего маточного раствора (ML), свежеприготовленного с помощью нитрофосфатного процесса Оддо, устанавливали равным 1,8 с помощью газообразного аммиака (NH_3). Значение pH измеряли после смешивания одного объема неразбавленного образца с 13 объемами воды.

Используемый маточный раствор содержал 6,52 мас.% Са (по данным определения с помощью атомной абсорбционной спектроскопии), 11,6 мас.% Р (по данным гравиметрического определения Р), 34,78 мас.% H_2O (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 полученному NP раствору (pH=1,8, 60 г) при энергичном перемешивании (600 об/мин). Одновременно при энергичном перемешивании к DTPINa добавляли катионный сополимер полиакриламида в качестве поверхностно-активного вещества (40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (который представляет собой полиакриламид, в котором 40% фрагментов заряжены положительно) 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). Смесь перемешивали в течение всего 3 мин. Затем полученную композицию центрифугировали при (2440 об/мин, 2 мин, 1000 g) и надосадочную жидкость и осадок разделяли. Кроме того, отбирали образец композиции шприцем с фильтром 5 мкм. Это делали 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 волн: 226,502 нм для Cd и 204,379 нм для Cu в аксиальной моде).

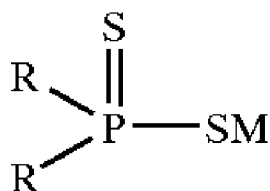
Комбинация DTPINa и катионного полиакриламидного сополимерного поверхностно-активного вещества приводила к эффективности экстракции Cd, равной примерно 50%, эффективности экстракции Cu, равной 62% и эффективности экстракции Zn, равной 23% после центрифугирования или фильтрования.

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 и поверхностно-активного вещества к композиции стадии (а) 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, описывающуюся 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 стадии (b);

отличающийся тем, что поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 20% до 80%, более предпочтительно от 20% до 60%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 1% до 10% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь.

2. Способ по п. 1, где поверхностно-активное вещество представляет собой анионный полимер на основе (мет)акриламида, катионный полимер на основе (мет)акриламида или их смесь.

3. Способ по п. 2, где поверхностно-активное вещество представляет собой сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера, такого как диметиламиноэтил(мет)акрилат.

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

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где поверхностно-активное вещество 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 отношение массы осаждающего агента к массе поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 1:1 до 10:1, предпочтительно находится в диапазоне от 3:1 до 6:1.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадия (а) дополнительно включает стадии

(i) установление значения pH содержащей фосфорную кислоту композиции, содержащей растворенные тяжелые металлы, равным не ниже pH 1,6, предпочтительно путем добавления аммиака; 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).

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадия (с) включает стадии (с1) добавление второго флокулирующего агента к композиции, полученной на стадии (b), тем самым получение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла в содержащей фосфорную кислоту композиции; и (с2) отделение агломератов, содержащих осадок тяжелого металла, от содержащей фосфорную кислоту композиции.

9. 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.

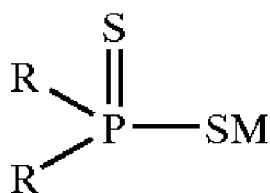
10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где содержащая фосфорную кислоту композиция представляет собой кислую водную композицию, содержащую 6-21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и растворенные тяжелые металлы, такие как кадмий, в мас.% в пересчете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

11. 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.

12. 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.

13. Применение полимерного поверхностно-активного вещества для осаждения тяжелых металлов в содержащей фосфорную кислоту композиции 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 полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 20% до 80%, более предпочтительно от 20% до 60%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются положительно заряженными фрагментами, анионное полимерное поверхностно-активное вещество, где от 1% до 10% фрагментов, образующих анионное полимерное поверхностно-активное вещество, являются отрицательно заряженными фрагментами, или их смесь.

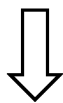
14. Применение по п. 13, где полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионный сополимер (мет)акриламида, анионный сополимер (мет)акриламида или их смесь.

15. Применение по п. 14, где полимерное поверхностно-активное вещество представляет собой катионный сополимер (мет)акриламида и хлорметилированного мономера.

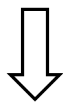
16. Применение по любому из п.п. 13-15, где тяжелые металлы выбраны из группы, состоящей из следующих: кадмий, медь, никель, ртуть, цинк, мышьяк, марганец и/или

свинец; предпочтительно где тяжелыми металлами являются кадмий, медь и/или цинк; еще более предпочтительно где тяжелым металлом является кадмий.

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

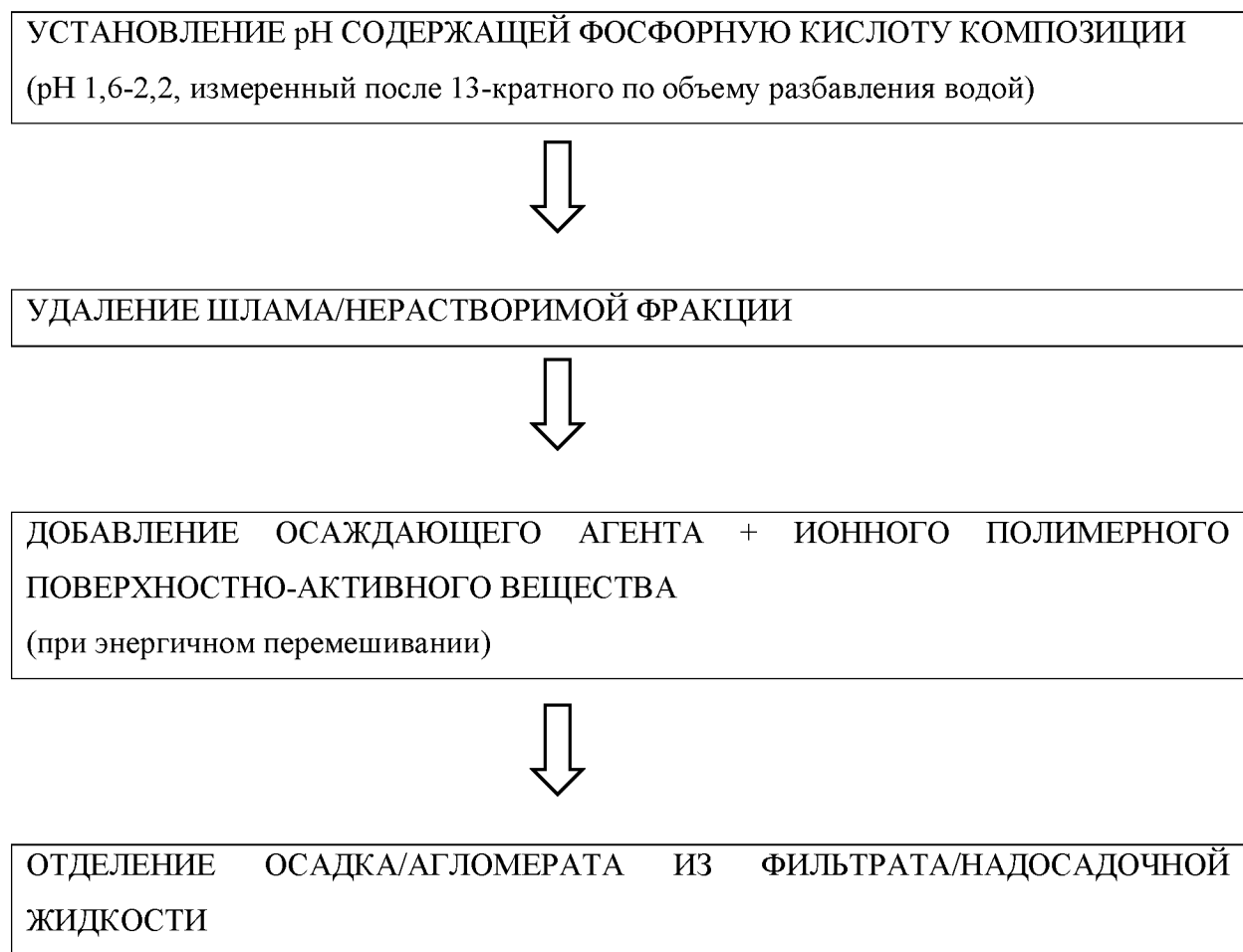


ДОБАВЛЕНИЕ ОСАЖДАЮЩЕГО АГЕНТА + ИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА
(при энергичном перемешивании)

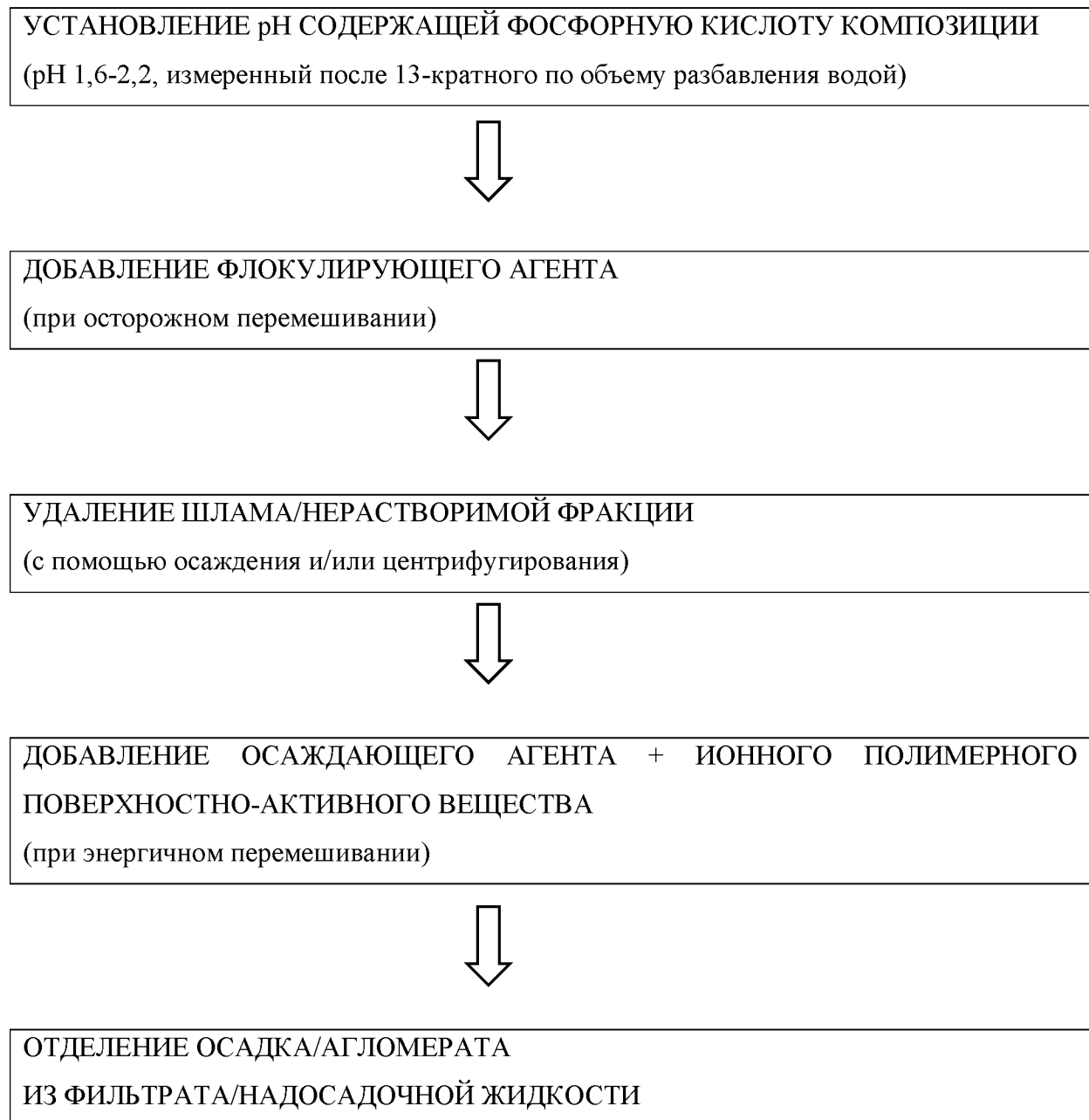


ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА/АГЛОМЕРАТА
ИЗ ФИЛЬТРАТА/НАДОСАДОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3