

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202391701 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.08.28

(51) Int. Cl. C01B 25/222 (2006.01)  
C01B 25/238 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2021.12.10

(54) ИНТЕГРИРОВАННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ КАДМИЯ

(31) FR2012986

(72) Изобретатель:

(32) 2020.12.10

Лабиад Раби, Самране Камаль (МА)

(33) FR

(74) Представитель:

(86) PCT/MA2021/050020

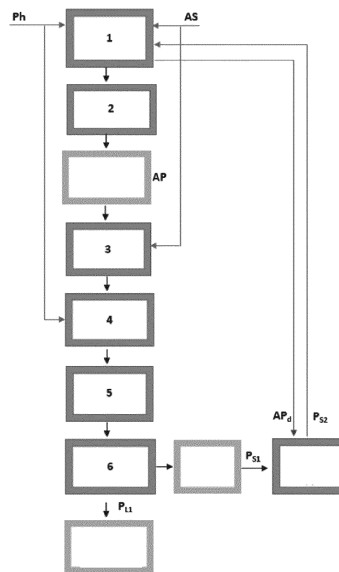
Фелицына С.Б. (RU)

(87) WO 2022/124875 2022.06.16

(71) Заявитель:

ОуСиПи СА (МА)

(57) Настоящее изобретение относится к интегрированному способу очистки фосфорной кислоты от кадмия, содержащему: выщелачивание (1) фосфата (Ph) серной кислотой (SA) в реакторе с целью приготовления раствора фосфорной кислоты, содержащего кадмий, а также дигидрат или полугидрат сульфата кальция; концентрирование (2) указанного раствора фосфорной кислоты с получением концентрированной фосфорной кислоты (PA) с массовым содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 42 до 61%, добавление (3) серной кислоты (SA), чтобы скорректировать содержание свободного сульфата, при этом путем перекристаллизации дигидрата и полугидрата сульфата кальция образуется ангидрит, кадмий сокристаллизуется с указанным ангидритом с получением очищенной от кадмия фосфорной кислоты и шламов ангидрита с высоким содержанием кадмия; десульфатирование (4) очищенной от кадмия фосфорной кислоты; уменьшение степени насыщения (5) и осветление (6) путем декантации смеси очищенной от кадмия фосфорной кислоты и шлама; кондиционирование (7) указанных шламов (P<sub>S1</sub>) раствором фосфорной кислоты (PA<sub>d</sub>), имеющим процентное содержание по массе менее или равное 61% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; возврат кондиционированного шлама (P<sub>S2</sub>) на этап выщелачивания фосфата (1).



202391701 A1

202391701 A1

## **ИНТЕГРИРОВАННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ КАДМИЯ**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к интегрированному способу очистки фосфорной кислоты от кадмия путем совместной кристаллизации кадмия в кристаллической решетке сульфатно-кальциевого ангидрита.

### **Уровень техники**

Фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ) является важным продуктом при производстве удобрений, в частности тройных удобрений азот-фосфор-калийных (NPK) или бинарных удобрений азот-фосфор (NP), а также тройного суперфосфата (TSP).

Фосфорная кислота после очистки применяется также в производстве пищевых продуктов, в частности для подкисления напитков или для обработки металлических поверхностей в области микроэлектроники или фармацевтики.

Важным источником сырья для производства фосфорной кислоты являются фосфат-содержащие горные породы. Фосфорную кислоту можно получить в основном двумя способами: влажным и термическим. Влажный способ является наиболее распространенным, и фосфорную кислоту, полученную этим способом, можно использовать для производства фосфатных удобрений (DAP или диаммония фосфат, MAP или моноаммония фосфат, TSP или тройной суперфосфат). Кислота, полученная термическим способом, имеет более высокую чистоту и обычно применяется для фармацевтических продуктов или продуктов питания.

В производственной установке влажного способа фосфорную кислоту получают, в частности, путем воздействия сильной кислоты на природную фосфатную руду. Наиболее часто в качестве сильной кислоты используют серную кислоту. В этом случае образуется нерастворимый сульфат кальция, который отделяют фильтрацией для извлечения указанного нерастворимого сульфата кальция. Рабочие условия выбирают для осаждения сульфата кальция либо в его дигидратной форме (фосфогипс), при этом пентоксид фосфора  $P_2O_5$ , как правило, образуется в концентрации 26-32% при 70-80°C, либо в его полугидратной форме, при этом  $P_2O_5$  обычно образуется в концентрации 40-52% при 90-110°C. Для последующего концентрирования фосфорной кислоты и, таким образом, оптимизации ее качества можно использовать выпаривание.

Наличие примесей в фосфорной кислоте влияет на работу установок по

производству фосфорной кислоты и качество готовой продукции. В частности, в нескольких работах на эту тему подчеркивается влияние содержащихся в фосфорной кислоте примесей на коррозию и загрязнение оборудования, а также на вязкость и окраску кислоты.

Другая работа выявила токсическое действие некоторых примесей в продуктах, в которых фосфорная кислота применяется в качестве промежуточного продукта.

Кадмий является одним из элементов, предельное содержание которого в фосфатах и производных продуктах строго ограничено. Действительно, при производстве фосфорной кислоты влажным способом с использованием серной кислоты, примеси, происходящие из фосфатной породы, распределяются между фосфорной кислотой и сульфатом кальция.

Поэтому производители фосфатов все чаще сталкиваются с нормативными ограничениями в отношении определенных элементов, присутствующих в их продукции. Тяжелые металлы, и особенно кадмий (Cd), подпадают под действие нормативных актов, которые ограничивают их содержание в фосфатах и производных фосфатов.

Что касается кадмия, то в дополнение к предельному содержанию, установленному на уровне 60 мг/кг  $P_2O_5$ , Европейский союз готовится установить маркировку о низком содержании кадмия, применимую к продуктам, содержание кадмия в которых ниже 20 мг/кг  $P_2O_5$ .

В этом контексте решающее значение имеет разработка эффективных способов очистки от кадмия, то есть позволяющих значительно снизить количество кадмия в содержащем фосфаты продукте и особенно в фосфорной кислоте.

С этой целью в документе FR2687657 описан способ очистки от кадмия раствора фосфорной кислоты, основанный на корректировке уровня твердого вещества и серной кислоты в испарительном реакторе, работающем при температуре в диапазоне от 84°C до 92°C. Эта корректировка осуществляется для уровня твердого вещества в пределах от 1,3 до 6%, чтобы иметь избыток свободного сульфата кальция от 1,5 до 6%, что позволяет получить фосфорную кислоту с содержанием Cd менее 10 частей на миллион (ppm).

В документе WO2014027348 описан способ производства фосфорной кислоты с пониженным содержанием кадмия и сульфата кальция, причем способ содержит этапы, которые состоят из смешивании неочищенной фосфорной кислоты с концентрацией  $P_2O_5$  от 45 до 55% и содержащей до 50 ppm кадмия, с концентрированной серной кислотой с целью достижения концентрации сульфата кальция от 4 до 12%; добавления в смесь от 5 до 15% природной фосфатной горной породы с целью получения фосфорной кислоты и взвешенных частиц сульфата кальция; и затем фильтрации указанных частиц при

температуре по меньшей мере 80°C. Однако для этого способа характерно образование большого количества шлама, приводящее к значительным потерям фосфорной кислоты, что сказывается на общей стоимости способа и усложняет его реализуемость. Эти кадмиевые шламы фильтруют на фильтре для шлама или твердого остатка. Однако характеристики образующегося высокой степени мелкодисперсного продукта твердого вещества и динамическая вязкость кадмиевого шлама приводят к огромным трудностям при фильтрации, вызывающим значительные потери  $P_2O_5$  в дополнение к значительному засорению фильтра.

В документе WO 2008113403 описан способ обработки содержащих кадмий твердых веществ, включая ангидрит и/или полугидрат сульфата кальция с содержанием кадмия, характеризующийся тем, что способ включает извлечение кадмия из указанных содержащих кадмий твердых веществ путем приведения их в контакт с водным раствором сульфата щелочного металла и разделения твердой и жидкой фаз между твердой фазой на основе дигидрата сульфата кальция с пониженным содержанием кадмия по отношению к указанному содержанию кадмия в ангидрите и/или полугидрате сульфата кальция и водной фазой, содержащей сульфат щелочного металла и кадмий в растворе. Однако этот способ, который фокусируется на проблеме обращения с кадмиевыми шламами путем фильтрации и затем извлечения кадмия из твердого сульфата кальция, не обеспечивает решение проблемы потерь  $P_2O_5$ , вызванных фильтрацией кадмиевых шламов.

В документе EP0253454 описан способ очистки фосфорной кислоты от кадмия, основанный на совместной кристаллизации кадмия в ангидрите сульфата кальция. Этот способ, специально разработанный для работы с полугидратом и фосфорной и азотной кислотами, по-видимому, применим только к кислотам с низкой концентрацией (44 мас.%  $P_2O_5$ ) и при температуре в диапазоне от 90 до 110°C. Дополнительно, в этом способе используется уровень твердого вещества 10% для кислоты с содержанием  $P_2O_5$  44 мас.%. Удаление кадмия происходит в присутствии значительного избытка серной кислоты 8% (для 44% кислоты  $P_2O_5$ ), что требует десульфатирования после удаления кадмия. Десульфатирование проводят добавлением фосфата, условия которого не указаны. Однако этот способ приводит к сбросу объемистых и не очень концентрированных содержащих кадмий шламов, которые впоследствии фильтруют, и это приводит к потерям  $P_2O_5$ .

В документе WO1991000244 описан способ, позволяющий удалять кадмий путем совместной кристаллизации осадка на основе ионов кальция, кадмия, сульфата и фосфата. В этом способе используется концентрированная кислота 50-60%  $P_2O_5$  в присутствии избытка серной кислоты от 1 до 7% и при высокой температуре (120°C). Кальций вводят в растворимой форме, полученной выщелачиванием фосфата концентрированной

фосфорной кислотой при 120°C. Однако этот способ, помимо сложности, обусловленной множеством используемых реакторов, требует очень высокой температуры в фосфорно-сернокислой среде, что потребовало бы использования благородных и, следовательно, дорогих материалов. Проблема обращения с шламами после удаления кадмия с помощью фильтрации остается слабым местом способа с точки зрения работоспособности и потери  $P_2O_5$ .

В документе МА23803 описан способ производства очищенной от кадмия фосфорной кислоты путем совместной кристаллизации кадмия с сульфатом кальция. Удаление кадмия из кислоты происходит на выходе этапа концентрирования при температуре этой кислоты. В соответствии с этим способом условия удаления кадмия состоят из введения в концентрированную кислоту (45-60%  $P_2O_5$ ) сульфата кальция в форме полугидрата или дигидрата при уровне твердого вещества, варьирующемся от 0,5 до 10%, и корректировки содержания серной кислоты в фосфорной кислоте при содержании в диапазоне от 60 до 120 г/л. Температура может варьироваться от температуры кислоты на выходе этапа концентрирования до 50°C. Десульфатирование происходит в присутствии фосфатов. Шлам после удаления кадмия и такого десульфатирования можно вернуть в бак для выщелачивания, на фильтр сульфата кальция или можно разделить обычными способами разделения, такими как декантация, фильтрация и/или центрифугирование, для их обработки или хранения. Однако этот способ не предоставляет оперативного и экономичного решения для обращения с содержащими кадмий шламами путем возврата их в бак для выщелачивания или на фильтр сульфата кальция. Действительно, при производстве фосфорной кислоты возврат шламов фосфата кальция с содержанием  $P_2O_5$  от 45 до 60% из отстойника в бак для выщелачивания горной породы приводит к значительным потерям синкристаллизованного  $P_2O_5$  из-за высокой вязкости шламов, а также наблюдается негативное влияние на фильтрацию вследствие ухудшения кристаллизации сульфата кальция по причине добавления большого количества кристаллов полугидрата и ангидрита, известных своей плохой морфологией и фильтрацией. Возврат на фильтр снижает скорость фильтрации суспензии сульфата кальция из-за забивания фильтровальной ткани по причине мелкодисперсности твердых частиц полугидрата и ангидрита, приносимых шламами, и по причине вязкости шламов.

#### **Раскрытие изобретения**

Задачей изобретения является создание интегрированного способа очистки фосфорной кислоты от кадмия, позволяющего преодолеть описанные выше недостатки.

В изобретении предлагается интегрированный способ очистки фосфорной кислоты

от кадмия путем совместной кристаллизации кадмия в кристаллической решетке сульфатно-кальциевого ангидрита, позволяющий, по сравнению с известными в данной области способами, минимизировать потери  $P_2O_5$ , получить очень высокий выход в отношении удаления кадмия и высокую концентрацию  $P_2O_5$  в очищенной от кадмия фосфорной кислоте в конце выполнения способа.

Более конкретно, в изобретении предлагается интегрированный способ очистки фосфорной кислоты от кадмия, содержащий следующие этапы:

- выщелачивание фосфата серной кислотой в реакторе с целью приготовления раствора фосфорной кислоты, содержащего кадмий, а также дигидрат или полугидрат сульфата кальция,

- концентрирование указанного раствора фосфорной кислоты с целью получения концентрированной фосфорной кислоты с массовым содержанием  $P_2O_5$  от 42% до 61%, предпочтительно от 48% до 61%,

- добавление серной кислоты к концентрированной фосфорной кислоте, чтобы довести содержание свободного сульфата в смеси серной кислоты и фосфорной кислоты до содержания в пределах от 1,5% до 10% по массе смеси, предпочтительно от 2,5% до 9% по массе смеси, при этом путем перекристаллизации дигидрата и полугидрата сульфата кальция образуется ангидрит, кадмий сокристаллизуется с указанным ангидритом с получением очищенной от кадмия фосфорной кислоты и шламов ангидрита с высоким содержанием кадмия,

- десульфатирование очищенной от кадмия фосфорной кислоты в присутствии фосфата, чтобы содержание твердых веществ в указанной фосфорной кислоте составляло от 1 до 15 мас.%, предпочтительно 7 мас.%, и содержание сульфата составляло от 1 до 5 мас.%, предпочтительно 3 мас.%;

- уменьшение степени насыщения и осветление путем декантации смеси очищенной от кадмия фосфорной кислоты и ангидритного шлама с высоким содержанием кадмия с целью разделения конечной фосфорной кислоты ( $P_{L1}$ ) с содержанием кадмия менее 10 ppm, даже менее 2 ppm, и шламов с высоким содержанием кадмия,

- кондиционирование указанных ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия раствором фосфорной кислоты, имеющим процентное содержание по массе менее или равное 61%  $P_2O_5$ ,

- возврат кондиционированного шлама на этап выщелачивания фосфата серной кислотой.

«Интегрированный» в настоящем документе означает, что способ удаления кадмия включен в линию по производству фосфорной кислоты и удобрений в том смысле, что

перекачка потоков (фосфата, фосфорной кислоты, серной кислоты, воды, пара, шлама и т. д.) осуществляется и обслуживается как часть единой цепочки преобразований. Иными словами, способ удаления кадмия, являющийся задачей настоящего изобретения, является неотъемлемой частью цепочки производства фосфорной кислоты и удобрений.

Согласно преимущественным, но необязательным характеристикам, возможно использовать в комбинации:

- этапы удаления кадмия и десульфатирования осуществляют одновременно;
- этапы удаления кадмия и десульфатирования осуществляют последовательно;
- очистку фосфорной кислоты от кадмия проводят при температуре от 50 до 120°C, предпочтительно более 70°C;
- очистку фосфорной кислоты от кадмия и десульфатирование очищенной от кадмия фосфорной кислоты осуществляют в одном реакторе;
- очистку фосфорной кислоты от кадмия проводят при давлении от  $10^4$  до  $10^5$  Па;
- этап кондиционирования ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия содержит корректировку содержания кадмия, содержания  $P_2O_5$ , содержания твердого вещества, температуры и/или вязкости указанных шламов;
- на этапе кондиционирования ангидритные шламы с высоким содержанием кадмия имеют температуру от 40 до 60°C, предпочтительно равную 50°C, и содержание твердого вещества от 5 до 25%, предпочтительно равное 10%;
- на этапе кондиционирования раствор фосфорной кислоты имеет процентное содержание по массе менее 30%  $P_2O_5$ , предпочтительно менее чем 20 %  $P_2O_5$  и более предпочтительно менее чем 10%  $P_2O_5$ ;
- для смешивания ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия с раствором фосфорной кислоты указанный раствор фосфорной кислоты ( $PA_d$ ) имеет температуру более или равную 40°C, предпочтительно более 50°C и более предпочтительно более 60°C;
- кондиционированные шламы имеют температуру от 40 до 80°C, предпочтительно равную 47°C, и содержание твердого вещества от 5 до 20 мас.%, предпочтительно равное 10%;
- на этапе возврата кондиционированные шламы вводят в реактор для выщелачивания фосфатов серной кислотой;
- на этапе возврата кондиционированные шламы фильтруют с дигидратом или полугидратом сульфата кальция, получаемым в реакции выщелачивания фосфатов серной кислотой.

### Краткое описание чертежей

Другие преимущества и характеристики изобретения станут очевидными после прочтения следующего описания, приведенного в качестве иллюстративного и не ограничивающего примера, со ссылкой на фиг. 1, которая представляет собой диаграмму, иллюстрирующую основные этапы способа очистки фосфорной кислоты от кадмия в соответствии с изобретением.

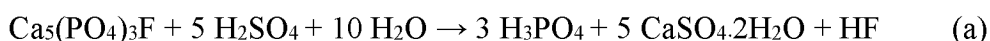
### Подробное описание воплощений

Изобретение относится к интегрированному способу очистки фосфорной кислоты от кадмия путем совместной кристаллизации кадмия в кристаллической решетке сульфатно-кальциевого ангидрита, что позволяет, по сравнению с известными способами в данной области, свести к минимуму потери  $P_2O_5$ , получить очень высокий выход в отношении удаления кадмия и высокую концентрацию  $P_2O_5$  в очищенной от кадмия фосфорной кислоте в конце способа.

В соответствии с первым этапом способа, обозначенным позицией 1 на фиг. 1, готовят раствор фосфорной кислоты, содержащий кадмий и нерастворимый сульфат кальция, который может быть дигидратом или полугидратом, в соответствии со способом производства фосфорной кислоты. Для этого серную кислоту подвергают взаимодействию с природной фосфатной рудой.

Согласно дигидратному способу серная кислота (SA) взаимодействует в первом реакторе с фосфатной рудой (Ph). Предпочтительно это природная фосфатная руда.

Реакция (a) протекает следующим образом и приводит к образованию фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , фосфогипса  $CaSO_4(H_2O)_2$  и фтористоводородной кислоты HF:



После завершения реакции смесь фильтруют. Фильтрат, содержащий фосфорную кислоту, и остаток на фильтре, содержащий дигидрат сульфата кальция, извлекают.

После этого проводят этап концентрирования полученной фосфорной кислоты, обозначенный позицией 2 на фиг. 1, так, чтобы процентное содержание фосфорной кислоты по массе составило от 42% до 61%  $P_2O_5$ , предпочтительно от 48% до 61%  $P_2O_5$ . Этот этап концентрирования интегрирован в способ удаления кадмия. Это позволяет отказаться от использования испарительного реактора, что снижает стоимость способа.

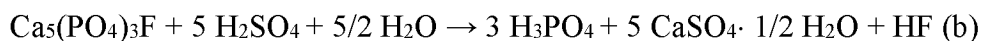
Фосфорная кислота (PA), возможно декантированная, характеризуется содержанием твердых веществ менее 6 мас.% или даже менее 4 мас.% по отношению к массе раствора фосфорной кислоты.

Согласно полугидратному способу серная кислота (SA) взаимодействует в первом



реакторе с фосфатной рудой (Ph) при температуре от 90°C до 100°C. Предпочтительно это природная фосфатная руда.

Реакция (b) протекает следующим образом и приводит к образованию фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , полугидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  и фтористоводородной кислоты HF:



После завершения реакции смесь фильтруют. Фильтрат, содержащий фосфорную кислоту, и остаток на фильтре, содержащий полугидрат сульфата кальция, извлекают.

После этого кислоту можно обрабатывать как есть, и процентное содержание по массе фосфорной кислоты по массе составляет от 40% до 50%, или можно провести этап концентрирования полученной фосфорной кислоты, так, чтобы процентное содержание по массе фосфорной кислоты по массе составило от 50% до 61%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Это позволяет отказаться от использования испарительного реактора, что снижает стоимость способа.

Фосфорная кислота (РА), возможно декантированная, характеризуется содержанием твердых веществ менее 6 мас.% или даже менее 4 мас.% по отношению к массе раствора фосфорной кислоты.

Этап концентрирования обычно проводят при температуре от 70 до 80°C.

Независимо от способа (дигидратный или полугидратный), фосфорную кислоту (РА) затем корректируют добавлением серной кислоты (SA), чтобы уровень свободного сульфата составлял от 1,5% до 10 мас.%, предпочтительно от 2,5 до 9 мас.% в полученной смеси. Это этап удаления кадмия путем совместной кристаллизации, обозначенный позицией 3 на фиг. 1. Удаление кадмия может происходить в одном или даже в нескольких реакторах. Удаление кадмия проводят при температуре от 50 до 120°C, предпочтительно более 70°C, чтобы обеспечить образование ангидрита, то есть безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , путем перекристаллизации дигидрата и полугидрата сульфата кальция.

Поскольку фосфорная кислота, полученная на этапе концентрирования, имеет некоторое содержание сульфатов, потребление серной кислоты может быть сведено к минимуму в ходе удаления кадмия.

Во время реакции удаления кадмия он захватывается кристаллами ангидрита. Иными словами, кадмий кристаллизуется совместно с ангидритом, образующимся в результате перекристаллизации дигидрата и полугидрата сульфата кальция. Таким образом, получают ангидритный шлам с высоким содержанием кадмия, отделяемый от очищенной от кадмия фосфорной кислоты.

Десульфатирование раствора очищенной от кадмия фосфорной кислоты (этап 4 на

фиг. 1) происходит в присутствии фосфата. Количество добавляемого фосфата зависит от содержания в нем СаО и от содержания сульфата, которого необходимо достичь. В соответствии с этим способом фосфат вводят в раствор фосфорной кислоты, так чтобы содержание твердого вещества было в пределах от 1 до 15 мас.%, предпочтительно 7 мас.%, и содержание сульфата было в пределах от 1 до 5 мас.%, предпочтительно 3 мас.%.

Способ позволяет удалять кадмий и проводить десульфатирование одновременно или раздельно. Действительно, в нем используется преимущество различия, существующего между кинетикой удаления кадмия и десульфатирования. Удаление кадмия и десульфатирование могут проходить в одном реакторе, что значительно упрощает способ.

Кроме того, поскольку температура фосфорной кислоты на этапе концентрирования высокая, таким образом экономится дополнительная энергия нагрева в ходе этапа удаления кадмия и последующих этапов способа.

Этапы 5 и 6 на фиг. 1 соответствуют уменьшению степени насыщения и осветлению путем декантации смеси очищенной от кадмия фосфорной кислоты и ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия с целью отделения готовой фосфорной кислоты ( $P_{L1}$ ) с содержанием кадмия менее 10 ppm, или даже менее 2 ppm после совместной кристаллизации кадмия в кристаллах ангидрита и шламах с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ), состоящих в основном из кристаллов ангидрита.

Удаление кадмия проводят при атмосферном давлении, то есть при давлении 1 атм. или 760 мм рт.ст. ( $10^5$  Па), или даже при отрицательном давлении до 80 мм рт.ст. ( $10^4$  Па).

Жидкая фаза  $P_{L1}$  представляет собой готовую фосфорную кислоту с низким содержанием кадмия, полученную интегрированным способом удаления кадмия. Ее извлекают и, возможно, подвергают другим последующим обработкам.

Шламы с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ), имеющие температуру от 40 до 60°C, предпочтительно порядка 50°C, уровень твердых веществ от 5 до 25%, предпочтительно порядка 10%, подвергают кондиционирующей обработке, этап 7 на фиг. 1, путем смешивания с раствором разбавленной фосфорной кислоты ( $P_{Ad}$ ) с процентным содержанием по массе  $P_2O_5$ , меньшим или равным 61%  $P_2O_5$ . Предпочтительно используют разбавленный раствор фосфорной кислоты, процентное содержание по массе по массе которого составляет менее 30%  $P_2O_5$ , предпочтительно менее 20%  $P_2O_5$  и более предпочтительно менее 10%  $P_2O_5$ .

Температура разбавленного раствора фосфорной кислоты ( $P_{Ad}$ ) более 40°C, предпочтительно более 50°C и более предпочтительно более 60°C.

Кондиционирующая обработка шламов с высоким содержанием кадмия состоит из

корректировки состава шламов с высоким содержанием кадмия в части содержания кадмия, содержания  $P_2O_5$ , уровня твердого вещества, температуры и вязкости.

Полученные таким образом кондиционированные шламы ( $Ps_2$ ), имеющие температуру от 40 до 80°C, предпочтительно порядка 47°C, и уровень содержания твердого вещества от 5 до 20 мас.%, предпочтительно порядка 10%, возвращают на этап выщелачивания фосфата (этап 1 на фиг. 1), где их вводят в реактор выщелачивания, или фильтруют в ходе операции фильтрации непосредственно в смеси с суспензией дигидрата или полугидрата сульфата кальция, полученной в реакции выщелачивания фосфатов.

Этот режим обработки кондиционирования шлама представляет собой интегрированное техническое решение по работе со шламом с высоким содержанием кадмия, который позволяет минимизировать потери  $P_2O_5$ , уменьшить инвестиции и занимаемую площадь установки, а также увеличить процентное содержание по массе  $P_2O_5$  на этапе подготовки фосфорной кислоты и выход  $P_2O_5$  интегрированного способа удаления кадмия.

Таким образом, режим обработки по кондиционированию шлама решает все проблемы работы с содержащим кадмий шламом, представленные в предыдущих патентах, а именно потери  $P_2O_5$  при фильтрации шлама (выход  $P_2O_5$ ), инвестиции в фильтрацию, площадь установки, работу с твердым осадком ангидрита с высоким содержанием кадмия после фильтрации шлама, известного своим быстрым затвердеванием и большой твердостью, что создает трудности с удалением.

Интегрированный способ удаления кадмия по изобретению позволяет получить выход  $P_2O_5$  более 99% после кондиционирования и возврата кондиционированных шламов с их обработкой.

## **ПРИМЕРЫ**

Следующие неограничивающие примеры иллюстрируют воплощения изобретения. Указанные проценты являются массовыми процентами.

### Пример 1

В раствор фосфорной кислоты состава 52%  $P_2O_5$ , 3% твердого вещества, 2% сульфатов, содержащий 38 мг Cd/кг  $P_2O_5$ , вводят 67 г 98% серной кислоты для доведения концентрации сульфатов до 6%. Температуру поддерживают на уровне 70°C.

После декантации очищенной от кадмия кислоты, содержание кадмия в фосфорной кислоте составляет 8 мг Cd/кг  $P_2O_5$  с содержанием твердого вещества 0,5% и концентрацией сульфата 1%. Шламы после кондиционирования возвращают для выщелачивания фосфатов. Выход  $P_2O_5$  при интегрированном способе удаления кадмия составляет 99,5%.

Пример 2:

В раствор фосфорной кислоты состава 50%  $P_2O_5$ , 6% твердого вещества, 3% сульфатов, содержащий 60 мг Cd/кг  $P_2O_5$ , вводят 83 г 98% серной кислоты для доведения концентрации сульфатов до 8%. Температуру поддерживают на уровне 80°C.

После декантации очищенной от кадмия кислоты, содержание кадмия в фосфорной кислоте составляет 3 мг Cd/кг  $P_2O_5$  с содержанием твердого вещества 0,5% и концентрацией сульфата 1%. Шламы после кондиционирования возвращают для выщелачивания фосфатов. Выход  $P_2O_5$  при интегрированном способе удаления кадмия составляет 99 %.

Пример 3:

Шламы с высоким содержанием кадмия, характеризующиеся температурой 53°C, процентным содержанием по массе  $P_2O_5$  44%, содержанием твердых веществ 20%, уровнем сульфатов 0,8% и содержанием кадмия 85 ppm, кондиционируют путем смешивания с разбавленной фосфорной кислотой в соотношении 35 долей фосфорной кислоты на одну долю шламов (35/1 м/м), фосфорную кислоту подают при температуре 65°C, процентном содержании по массе  $P_2O_5$  28%, содержании твердого вещества 5%, содержании сульфатов 2% и содержании кадмия 12 ppm. Кондиционированные таким способом шламы характеризуются температурой 47°C, содержанием твердых частиц 6 мас.% и содержанием кадмия 56 ppm. Затем их возвращают в реактор выщелачивания фосфатов.

**ССЫЛКИ**

FR2687657

WO2014027348

WO2008113403

EP0253454

WO1991000244

MA23803

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Интегрированный способ очистки фосфорной кислоты от кадмия, содержащий следующие этапы:

- выщелачивание (1) фосфата (Ph) серной кислотой (SA) в реакторе с целью приготовления раствора фосфорной кислоты, содержащего кадмий, а также дигидрат или полугидрат сульфата кальция,

- концентрирование (2) указанного раствора фосфорной кислоты с целью получения концентрированной фосфорной кислоты (PA) с массовым содержанием  $P_2O_5$  от 42% до 61%, предпочтительно от 48% до 61%,

- добавление (3) серной кислоты (SA) к концентрированной фосфорной кислоте (PA), чтобы довести содержание свободного сульфата в смеси серной кислоты и фосфорной кислоты до содержания в пределах от 1,5% до 10% по массе смеси, предпочтительно от 2,5% до 9% по массе смеси, при этом путем перекристаллизации дигидрата и полугидрата сульфата кальция образуется ангидрит, кадмий сокристаллизуется с указанным ангидритом с получением очищенной от кадмия фосфорной кислоты и шламов ангидрита с высоким содержанием кадмия,

- десульфатирование (4) очищенной от кадмия фосфорной кислоты в присутствии фосфата (Ph), чтобы содержание твердых веществ в указанной фосфорной кислоте составляло от 1 до 15 мас.%, предпочтительно 7 мас.%, и содержание сульфата составляло от 1 до 5 мас.%, предпочтительно 3 мас.%,

- уменьшение степени насыщения (5) и осветление (6) путем декантации смеси очищенной от кадмия фосфорной кислоты и ангидритного шлама с высоким содержанием кадмия с целью разделения конечной фосфорной кислоты ( $P_{L1}$ ) с содержанием кадмия менее 10 частей на миллион, даже менее 2 частей на миллион, и шламов с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ),

- кондиционирование (7) указанных ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ) раствором фосфорной кислоты ( $PA_d$ ), имеющим процентное содержание по массе менее или равное 61%  $P_2O_5$ ,

- возврат кондиционированного шлама ( $P_{S2}$ ) на этап (1) выщелачивания фосфата (Ph) серной кислотой (SA).

2. Способ по п. 1, где этапы удаления кадмия (3) и десульфатирования (4) осуществляют одновременно.

3. Способ по п. 1, где этапы удаления кадмия (3) и десульфатирования (4) осуществляют последовательно.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где очистку фосфорной кислоты от

кадмия проводят при температуре от 50 до 120°C, предпочтительно более 70°C.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где очистку фосфорной кислоты от кадмия и десульфатирование очищенной от кадмия фосфорной кислоты осуществляют в одном реакторе.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где очистку фосфорной кислоты от кадмия проводят при давлении от  $10^4$  до  $10^5$  Па.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где этап кондиционирования ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ) содержит корректировку содержания кадмия, содержания  $P_2O_5$ , содержания твердого вещества, температуры и/или вязкости указанных шламов.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на этапе кондиционирования ангидридные шламы с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ) имеют температуру от 40 до 60°C, предпочтительно равную 50°C, и содержание твердого вещества от 5 до 25%, предпочтительно равное 10%.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на этапе кондиционирования раствор фосфорной кислоты ( $P_{Ad}$ ) имеет процентное содержание по массе менее 30%  $P_2O_5$ , предпочтительно менее 20 %  $P_2O_5$  и более предпочтительно менее 10%  $P_2O_5$ .

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где для смешивания ангидритных шламов с высоким содержанием кадмия ( $P_{S1}$ ) с раствором фосфорной кислоты ( $P_{Ad}$ ) указанный раствор фосфорной кислоты ( $P_{Ad}$ ) имеет температуру более или равную 40°C, предпочтительно более 50°C и более предпочтительно более 60°C.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где кондиционированные шламы ( $P_{S2}$ ) имеют температуру от 40 до 80°C, предпочтительно равную 47°C, и содержание твердого вещества от 5 до 20 мас.%, предпочтительно равное 10%.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на этапе возврата кондиционированные шламы ( $P_{S2}$ ) вводят в реактор для выщелачивания фосфатов серной кислотой.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на этапе возврата кондиционированные шламы ( $P_{S2}$ ) фильтруют с дигидратом или полугидратом сульфата кальция, получаемым в реакции выщелачивания фосфатов серной кислотой.

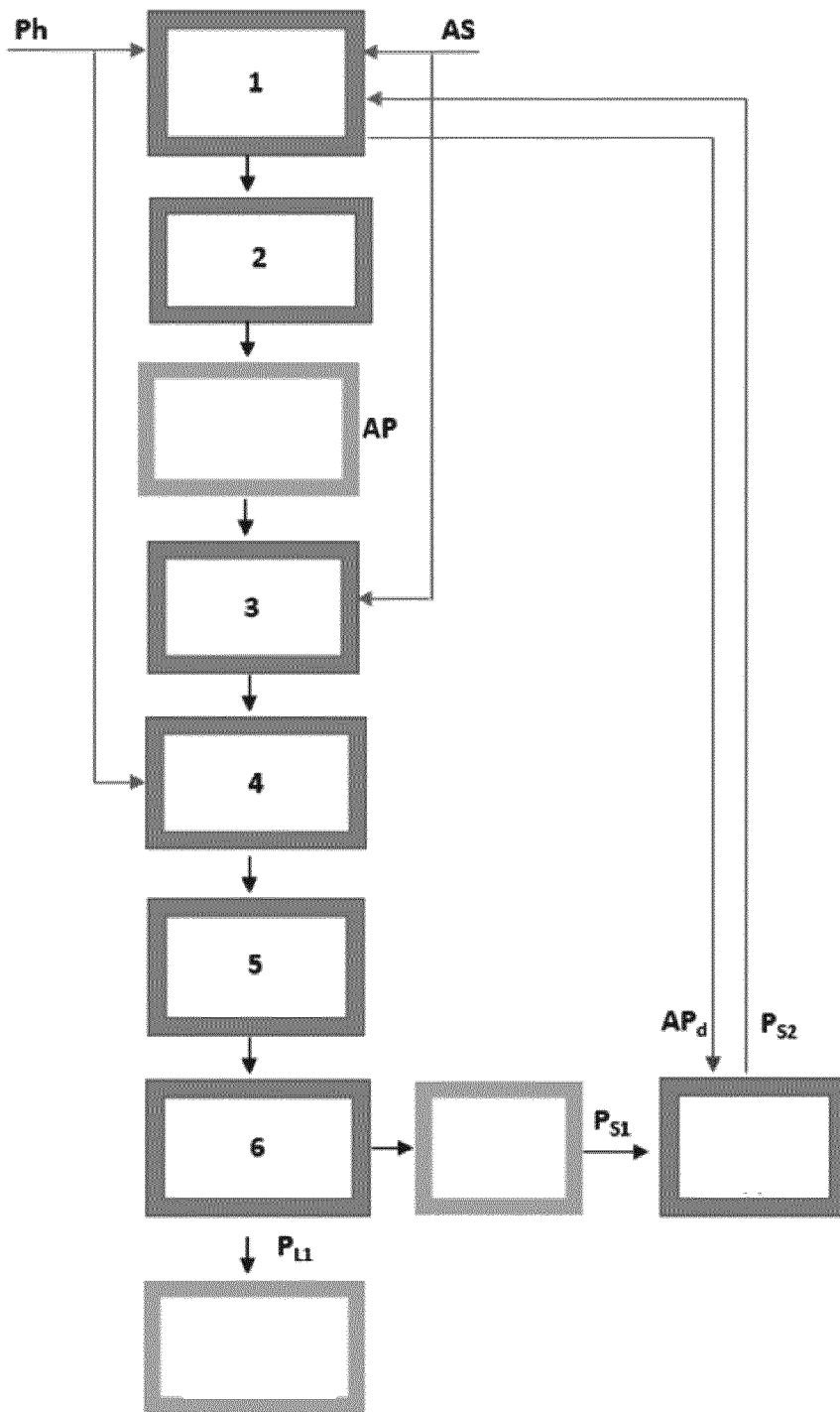


FIGURE 1