

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **044557**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.09.06**

(21) Номер заявки  
**201691099**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.12.02**

(51) Int. Cl. **C01B 25/22** (2006.01)  
**C05B 11/08** (2006.01)  
**C05B 11/10** (2006.01)  
**C05B 11/12** (2006.01)  
**C01B 25/28** (2006.01)  
**C01B 25/30** (2006.01)  
**C01B 25/32** (2006.01)  
**C01B 25/36** (2006.01)  
**C01B 25/37** (2006.01)

(54) **НОВЫЙ ИСТОЧНИК ФОСФАТА ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**(31) **PCT/EP2013/075251; 2013/0806**(32) **2013.12.02**(33) **EP; BE**(43) **2016.10.31**(86) **PCT/EP2014/076250**(87) **WO 2015/082468 2015.06.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЭКОФОС С.А. (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Тахим Мохамед (BE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) CASACUBERTA N. ET AL.: "Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 170, no. 2-3, 30 October 2009 (2009-10-30), pages 814-823, XP026521204, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.037 [retrieved on 2009-05-15], cited in the application, the whole document

RAMAN GOPALIYENGAR ET AL.: "N. P. Fertilizer", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (CAS), US, 30 January 1971 (1971-01-30), XP001468470, ISSN: 0009-2258, abstract

YAMAGUCHI TARO ET AL.: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (CAS), US, 30 June 1976 (1976-06-30), XP001468479, ISSN: 0009-2258, abstract

YAMAGUCHI TARO ET AL.: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (CAS), US, 30 June 1976 (1976-06-30), XP001468478, ISSN: 0009-2258, abstract

ISHIBASHI HIROAKI: "Production of high-purity calcium hydrogen phosphate and ammonium chloride", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (CAS), US, 28 February 1980 (1980-02-28), XP001468466, ISSN: 0009-2258, abstract

US-A1-2008267850  
WO-A2-2004002888  
BE-A-520114  
FR-A-1058180  
CN-A-1043481  
US-A-2890934  
FR-A2-2289443

(57) Изобретение относится к фосфатной соли в твердой форме формулы  $M_n(\text{HPO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , в которой М означает Na, K,  $\text{NH}_4$ ,  $n=2$  и  $y=1$ ; или М означает Ca,  $n=1$ ,  $y=1$ ; или М означает Al или Fe,  $n=2$ ,  $y=3$ ; и в которой z равно 0, 1 или 2, причем указанная фосфатная соль имеет содержание фосфата, выраженное в содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$ , от 30 до 50 вес.% фосфатной соли, отличающейся тем, что она имеет содержание кадмия ниже 0,40 в.ч./млн.

**B1****044557****044557****B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к фосфатной соли высокой чистоты, то есть с низким содержанием примесей, в основном радиоактивных примесей и/или происходящих из тяжелых металлов или переходных металлов периодической системы элементов. Настоящее изобретение относится также к способу получения этой фосфатной соли и к ее применению в композиции или составе, предназначенном для сельского хозяйства, или в пищевых продуктах или для их получения. Предпочтительно указанная фосфатная соль может применяться для получения простого суперфосфата (SSP), тройного суперфосфата (TSP), моноаммоний фосфата (MAP), диаммоний фосфата (DAP), фосфорной кислоты, удобрения NPK, монокальций фосфата (MCP) или монокальций фосфата (MDCP).

#### Уровень техники в области изобретения

Фосфатные соли регулярно применяются в составах, повышающих плодородие, таких, как удобрение, или в пищевых композициях для облегчения доставки фосфора соответственно в почву или в пищу животного или человека.

Тем не менее, в области сельского хозяйства удобрения являются соединениями, которые могут вызвать серьезное загрязнение окружающей среды, в частности, возделываемых земель. Минеральные удобрения, учитывая их интенсивное применение для повышения внесения таких питательных веществ как азот или фосфор, могут основательно загрязнять почву, если они содержат чрезмерно много примесей. Фосфаты являются предпочтительным источником для внесения фосфора в почву. Их обычно производят или получают из фосфатных руд, которые, естественно, имеют высокие содержания металлов, в том числе кадмия, свинца, ртути, урана, хрома или же мышьяка. Распространение этих токсичных элементов в возделываемых землях способствовало бы длительному экологическому загрязнению указанных возделываемых земель. Кроме того, часть этих элементов могла бы обнаруживаться в продовольствии, выращиваемом на этих землях, в воде и в конечном счете в теле человека или животного. Известно, что некоторые типы желудочно-кишечных заболеваний, заболеваний легких или почек вызываются чрезмерным присутствием токсичных элементов.

Среди фосфатных солей, обычно применяющихся в сельском хозяйстве, можно найти простой суперфосфат (SSP), тройной суперфосфат (TSP) или фосфатные соли кальция, такие, как дикальций фосфат (DCP). Дикальций фосфат получают из фосфатной руды. Известно, например, из документа WO 2004/002888, получение фосфатных солей способом, включающим следующие этапы:

по меньшей мере одна обработка фосфатной руды первым водным раствором соляной кислоты, с образованием выщелоченного раствора,

первое разделение выщелоченного раствора на нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси, и отделенную водную фазу, содержащую в растворе фосфат-ионы, хлорид-ионы и ионы кальция,

экстракция водного раствора, содержащего фосфат-ионы, хлорид-ионы и ионы кальция, органическим экстрагирующим агентом, чтобы получить экстрагированную водную фазу, содержащую ионы хлора и ионы кальция, и экстрагированную органическую фазу, содержащую фосфорную кислоту, и

вторичная экстракция экстрагированной органической фазы водным агентом вторичной экстракции, чтобы выделить водную фазу вторичной экстракции, содержащую фосфат-ионы, а также факультативно, чтобы сконцентрировать водную фазу вторичной экстракции, чтобы образовать водный раствор чистой фосфорной кислоты.

В результате этого процесса, осуществляемого при температуре окружающей среды, получают дикальций фосфат с содержанием  $P_2O_5$  36,27 вес.% и содержанием Ca 28,9 вес.%. Содержание примесей, в основном тяжелых металлов, в том числе кадмия, мышьяка, никеля или свинца, составляет соответственно 0,65 в.ч./млн, 2,01 в.ч./млн, 3,5 в.ч./млн и 3,7 в.ч./млн.

Предусмотрено применение этой соли в области удобрений или в корме для скота.

Из документа WO 2005/066070 известен также другой способ обработки фосфатной руды при температуре окружающей среды, чтобы получить осадок дикальций фосфата. Этот способ включает, в частности, этапы:

выщелачивание фосфатной руды водным раствором соляной кислоты с образованием выщелоченного раствора, состоящего из водной фазы, в которой растворен фосфат кальция, и нерастворимой твердой фазы, содержащей примеси,

первое разделение выщелоченного раствора на нерастворимую твердую фазу и водную фазу,

предварительная нейтрализация водной среды, содержащей растворенный фосфат кальция, при первом значении pH, которое ниже pH, при котором значительная часть этого растворенного фосфата кальция выпадает в осадок в виде моногидрофосфата кальция (DCP), вместе с осаждением примесей,

выделение осажденных примесей из предварительно нейтрализованной водной среды,

дальнейшая нейтрализация указанной предварительно нейтрализованной водной среды при втором значении pH, которое больше вышеуказанного первого pH, с осаждением DCP, и

второе разделение дополнительно нейтрализованной водной среды, представляющей собой водный раствор хлорида кальция и осажденный DCP.

Авторы настоящей заявки обнаружили, в частности, что осажденный DCP, полученный этим способом, имел содержание кадмия 0,46 в.ч./млн.

Из патента FR 2115244 известен также способ получения осажденного DCP посредством обработки фосфатной руды разбавленной соляной кислотой. Нерастворимые вещества, образованные в этой реакции, отделяют, а жидкую фазу подвергают двум стадиям нейтрализации в присутствии соединения основного характера, позволяющего осадить DCP. Авторы настоящей заявки обнаружили, что содержания тяжелых металлов в DCP, полученном этим способом, было выше, чем в DCP, полученном описанным выше способом согласно документу WO 2005/066070. В частности, содержание кадмия составляло 1,3 в.ч./млн.

Известно также, см. Casacuberta и др., Journal of hazardous materials, 2009, 170, 814-823, что в некоторых образцах дикальций фосфата (DCP) содержатся радиоактивные элементы. Образцы DCP 1-4, 9 и 10, упомянутые в этом документе, были приготовлены выщелачиванием фосфатной руды в присутствии соляной кислоты и последующей нейтрализации полученной водной фазы, чтобы осадить DCP. Содержания  $U^{234}$ ,  $U^{238}$  и  $Pb^{210}$  были высокими, соответственно порядка 900 Бл/кг, 1100 Бл/кг и 2000 Бл/кг, то есть почти 4000 Бл/кг только на эти три радиоактивных элемента. Casacuberta и др. объясняют, что эти высокие содержания урана и свинца вызваны растворимостью этих элементов в кислой среде и их выпадением в осадок в виде солей одновременно с осаждением дикальций фосфата в процессе получения последнего. Содержание кадмия в этих образцы колебалось от 0,44 в.ч./млн до 6,5 в.ч./млн.

Известно также, см. Таго и др. (Japan Kokai 74/148,685 и 74/148,686), о разложении в кислой среде фосфатной руды раствором соляной кислоты, чтобы получить трикальций фосфат. Niгоaki и др. (Japan Kokai 78/101959) также описывают получение гидрофосфата кальция из фосфатной породы. Обработку породы раствором соляной кислоты проводят при 70°C в течение 3 ч Raman Gopaliyengar и др. (Indian 116, 950) также описывают обработку фосфатной породы концентрированным раствором соляной кислоты с последующей нейтрализацией солью аммония.

В определенных условиях необходимо также контролировать содержание магния. Магний, присутствующий в дикальций фосфате (DCP), поступает из источника фосфата, используемого для получения DCP. Слишком высокое содержание магния в источнике фосфата выше 1 вес.% вызывает проблемы с обработкой выщелоченного раствора при выщелачивании источника фосфата кислотой. Поэтому фосфатные соли обычно получают из источника фосфата, бедного магнием (ниже 1 вес.% в источнике фосфата).

Содержание радиоактивных элементов или металлов в фосфатных солях, таких как дикальций фосфат, можно снизить, чтобы уменьшить риски, связанные с загрязнением почвы или продовольствия, выращиваемого на этих почвах, используя широкий спектр источников фосфата.

Целью настоящего изобретения является предоставить фосфатную соль, подходящую для использования в композиции или составе, предназначенном для сельского хозяйства или пищевой промышленности, или подходящую для использования для получения композиции или состава, предназначенного для сельского хозяйства или пищевой промышленности, и в которой снижено содержание по меньшей мере части радиоактивных элементов или металлических примесей, содержащих тяжелые металлы или переходные металлы. Целью настоящего изобретения является также разработать гибкий способ получения этой фосфатной соли, то есть способ, в котором можно использовать широкую гамму источников фосфата независимо от их качества.

### Сущность изобретения

Согласно первому аспекту, настоящее изобретение относится к фосфатной соли в твердой форме, формулы  $M_n(PO_4)_y \cdot zH_2O$ , в которой М означает Na, K,  $NH_4$ ,  $n=2$  и  $y=1$ ; или М означает Ca,  $n=1$ ,  $y=1$ ; или М означает Al или Fe,  $n=2$ ,  $y=3$ ; и в которой z равно 0, 1 или 2; причем указанная фосфатная соль имеет содержание фосфата, выраженное на содержание  $P_2O_5$ , от 30 до 50 вес.% фосфатной соли.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание кадмия ниже 0,4 в.ч./млн. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание магния меньше или равное 20 в.ч./млн, благоприятно меньше 15 в.ч./млн, предпочтительно меньше 10 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может, кроме того, иметь содержание  $Po^{210}$  ниже 500 Бл/кг, благоприятно ниже 300 Бл/кг, предпочтительно ниже 200 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Ra^{226}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности, ниже 5 Бл/кг.

Предпочтительно указанная фосфатная соль может иметь содержание урана ниже 1500 Бл/кг, предпочтительно ниже 1000 Бл/кг, в частности, ниже 800 Бл/кг. Содержание урана определено как сумма соответствующих содержаний  $U^{234}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{238}$ .

Указанная фосфатная соль может иметь содержание  $Pb^{210}$  ниже 1500 Бл/кг, благоприятно ниже 1000 Бл/кг, предпочтительно ниже 800 Бл/кг, в частности, ниже 500 Бл/кг.

Содержания урана ( $U^{234}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{238}$ ),  $Pb^{210}$ ,  $Po^{210}$ ,  $Ra^{226}$  или магния или кадмия в указанной фосфатной соли по изобретению заметно снижены по сравнению с эквивалентными фосфатными солями, соответствующими уровню техники. Как упоминалось выше, Casacuberta и др. описали серию образцов DCP, полученных мокрым способом, в которых содержания урана ( $U^{234}$  и  $U^{238}$ ),  $Po^{210}$ ,  $Pb^{210}$  и магния составляли, соответственно, порядка 2000 Бл/кг, 1000 Бл/кг, 2000 Бл/кг и 200 в.ч./млн. Указанная фосфатная соль

по настоящему изобретению имеет низкие содержания радиоактивных элементов, так что она годится для применения в сельском хозяйстве или питании человека или животного. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может включать один или несколько радиоактивных элементов в содержаниях, указанных в настоящем изобретении, в комбинации с одним или несколькими металлами в содержаниях, указанных в настоящем изобретении. Помимо низкого содержания кадмия, указанная фосфатная соль может включать один или несколько элементов  $Po^{210}$ ,  $Pb^{210}$ ,  $U^{234}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{238}$ ,  $Ra^{226}$ ,  $Ra^{228}$ ,  $K^{40}$ ,  $Th^{230}$ ,  $Th^{232}$  в содержаниях, указанных в настоящей заявке. Приведенные содержания радиоактивного элемента, т.е. радионуклида, соответствует активности радионуклида в беккерелях на кг рассматриваемого продукта, например, на кг фосфатной соли по изобретению.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения, разработан способ получения указанной фосфатной соли. Способ является мокрым способом, а не термическим (т.е. не обжигом фосфатной руды). Способ согласно настоящему изобретению включает стадии:

а) выщелачивание источника фосфата первым водным раствором соляной кислоты с образованием выщелоченного раствора, состоящего из водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе и первую нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси,

б) первое разделение на водную фазу, содержащую фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, и первую нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси,

с) нейтрализация указанной водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе при достаточном pH, чтобы образовать водную среду, содержащую хлорид-ионы, и чтобы осадить фосфат-ионы в форме указанной фосфатной соли,

д) второе разделение на указанную водную среду, содержащую хлорид-ионы, и указанную фосфатную соль,

отличающийся тем, что стадии а) и б) осуществляют при температуре от 50 до 70°C.

Указанная фосфатная соль имеет более низкие содержания радиоактивных элементов, таких как уран, полоний или  $Pb^{210}$ , и металлов, таких, как магния или кадмий, по сравнению с уровнем техники благодаря осуществлению стадий а) и б) способа по настоящему изобретению при температуре в интервале от 50 до 70°C.

Стадия а) выщелачивания источника фосфата может иметь продолжительность менее одного часа, благоприятно менее 30 мин, предпочтительно от 5 до 20 мин, в частности 15 мин. Содержание радиоактивных или металлических элементов можно также контролировать благодаря этой относительно короткой продолжительности выщелачивания источника фосфата. Благодаря контролю температуры и/или длительности выщелачивания источника фосфата, количество примесей (радиоактивные элементы или металлы), растворенных на стадии а), является более низким при сохранении быстрой и экономически оправданной реакции.

Продолжительность нейтрализации, осуществляемой на стадии с), может составлять менее 4 ч, благоприятно менее 2 ч, предпочтительно менее одного часа, в частности от 35 до 50 мин.

Учитывая ее чистоту, т.е., благодаря, в частности, особенно низкому содержанию в ней радиоактивных элементов, указанная фосфатная соль согласно настоящему изобретению может напрямую применяться в качестве одного из компонентов композиции, предназначенной для сельского хозяйства, или в композиции для продукта питания. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также применяться для получения моноаммоний фосфата или диаммоний фосфата. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также применяться для получения тройного суперфосфата или простого суперфосфата. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также применяться для получения высокочистой фосфорной кислоты, в частности, имеющей низкое содержание радиоактивных элементов. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также применяться для получения сульфата кальция или хлорида кальция, предпочтительно имеющих пониженные содержания урана,  $Po^{210}$ ,  $Pb^{210}$  и/или кадмия. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также применяться для получения монокальций фосфата или монокальций фосфата (MDCP).

Настоящее изобретение предлагает также композиции, содержащие указанную фосфатную соль или одно из указанных выше соединений, полученных, исходя из указанной фосфатной соли согласно настоящему изобретению.

Кроме того, способ по настоящему изобретению позволяет использовать низкокачественный источник фосфата, то есть имеющий низкое содержание фосфата, выраженное в весовых процентах  $P_2O_5$  в источнике фосфата, или имеющий высокое содержание примесей, в отличие от способа, описанного в уровне техники.

#### **Краткое описание фигуры**

Чертеж показывает блок-схему способа получения указанной фосфатной соли согласно одному частному варианту осуществления настоящего изобретения.

#### **Подробное описание настоящего изобретения**

Настоящее изобретение предлагает фосфатную соль, обедненную металлическими или радиоактивными примесями. Указанная фосфатная соль имеет содержание фосфата, выраженное в содержании

$P_2O_5$ , от 30 до 50 вес.%, предпочтительно от 36 до 45 вес.% фосфатной соли. Указанная фосфатная соль может находиться в твердой форме. Указанная фосфатная соль может иметь формулу  $M_n(HPO_4)_y \cdot zH_2O$ , в которой

M означает Na, K,  $NH_4$ ,  $n=2$  и  $y=1$ , или

M означает Ca,  $n=1$ ,  $y=1$ , или

M означает Al или Fe,  $n=2$ ,  $y=3$  и

в которой z равно 0, 1 или 2.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание урана ниже 1500 Бл/кг, предпочтительно ниже 1000 Бл/кг, в частности ниже 800 Бл/кг. Содержание урана определяется через соответствующие содержания  $U^{234}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{238}$ . Указанная фосфатная соль может иметь содержание урана  $U^{234}$  ниже 800 Бл/кг, благоприятно ниже 600 Бл/кг, предпочтительно ниже 500 Бл/кг, в частности ниже 400 Бл/кг. Указанная фосфатная соль может иметь содержание урана  $U^{238}$  ниже 900 Бл/кг, благоприятно ниже 700 Бл/кг, предпочтительно ниже 500 Бл/кг, в частности ниже 400 Бл/кг. Указанная фосфатная соль может иметь содержание урана  $U^{235}$  ниже 100 Бл/кг, благоприятно ниже 75 Бл/кг, предпочтительно ниже 50 Бл/кг, в частности ниже 20 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Pb^{210}$  ниже 1500 Бл/кг, благоприятно ниже 1000 Бл/кг, предпочтительно ниже 800 Бл/кг, в частности ниже 500 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Po^{210}$  ниже 500 Бл/кг, благоприятно ниже 300 Бл/кг, предпочтительно ниже 200 Бл/кг, в частности ниже 150 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Th^{228}$  ниже 100 Бл/кг, благоприятно ниже 50 Бл/кг, предпочтительно ниже 25 Бл/кг, в частности ниже 10 Бл/кг. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Th^{230}$  ниже 100 Бл/кг, благоприятно ниже 50 Бл/кг, предпочтительно ниже 25 Бл/кг, в частности ниже 10 Бл/кг. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Th^{232}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности ниже 1 Бл/кг. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание тория, определенное через соответствующие содержания  $Th^{230}$ ,  $Th^{228}$  и  $Th^{232}$ , ниже 150 Бл/кг, благоприятно ниже 100 Бл/кг, предпочтительно ниже 50 Бл/кг, в частности ниже 20 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Ra^{226}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности ниже 5 Бл/кг. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $Ra^{228}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности ниже 5 Бл/кг и, более конкретно, ниже 1 Бл/кг. Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание радия, определенное через соответствующие содержания  $Ra^{226}$  и  $Ra^{228}$ , ниже 100 Бл/кг, благоприятно ниже 50 Бл/кг, предпочтительно ниже 20 Бл/кг, в частности ниже 10 Бл/кг и, более конкретно, ниже 5 Бл/кг.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь содержание  $K^{40}$  ниже 25 Бл/кг, благоприятно ниже 10 Бл/кг, предпочтительно ниже 5 Бл/кг.

Предпочтительно указанная фосфатная соль по настоящему изобретению является фосфатной солью кальция формулы  $Ca(HPO_4)_z \cdot nH_2O$ , в которой z означает 0, 1 или 2, в частности, фосфатной солью кальция формулы  $Ca(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Таким образом, указанная фосфатная соль кальция может иметь содержание фосфата, выраженное в содержании  $P_2O_5$ , 30-50 вес.% фосфатной соли и содержание кальция 15-30 вес.% фосфатной соли. Предпочтительно указанная фосфатная соль кальция может иметь содержание фосфата, выраженное в содержании  $P_2O_5$ , от 33 до 45 вес.% и содержание кальция от 15 до 30 вес.% фосфатной соли. Предпочтительно указанная фосфатная соль кальция может иметь содержание фосфата, выраженное в содержании  $P_2O_5$ , от 36 до 45 вес.% фосфатной соли и содержание кальция от 15 до 30 вес.% фосфатной соли.

Помимо низких содержаний радиоактивных примесей, причем радиоактивные примеси включают один или несколько из указанных выше радиоактивных элементов, например,  $U^{234}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{238}$ ,  $Po^{210}$ ,  $Th^{228}$ ,  $Th^{230}$ ,  $Th^{232}$ ,  $K^{40}$ ,  $Ra^{226}$ ,  $Ra^{228}$  или  $Pb^{210}$ , указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь низкие содержания металлических примесей, например, тяжелых металлов и переходных металлов. Альтернативно или одновременно с содержанием одного или нескольких радиоактивных элементов, описанных в настоящей заявке, указанная фосфатная соль может включать один или несколько металлов в содержаниях, указанных ниже.

В частности, указанная фосфатная соль может иметь содержание стронция ниже 300 в.ч./млн, благоприятно ниже 280 в.ч./млн, предпочтительно ниже 250 в.ч./млн, в частности ниже 100 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание бария ниже 50 в.ч./млн, благоприятно ниже 25 в.ч./млн, предпочтительно ниже 10 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание кобальта ниже 10 в.ч./млн, благоприятно ниже 5 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание ртути ниже 10 в.ч./млн, благоприятно ниже 5 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание мышьяка ниже 5 в.ч./млн, благоприятно ниже 3

в.ч./млн, предпочтительно ниже 1,6 в.ч./млн, в частности, ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание меди ниже 10 в.ч./млн, благоприятно ниже 5 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание цинка ниже 100 в.ч./млн, благоприятно ниже 50 в.ч./млн, предпочтительно ниже 35 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание хрома ниже 150 в.ч./млн, благоприятно ниже 100 в.ч./млн, предпочтительно ниже 75 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание никеля ниже 3 в.ч./млн, предпочтительно ниже 2,5 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание таллия ниже 5 в.ч./млн, благоприятно ниже 2,5 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание свинца ниже 3 в.ч./млн, благоприятно ниже 2 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1,5 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание кадмия ниже 0,40 в.ч./млн, благоприятно ниже 0,30 в.ч./млн, предпочтительно ниже 0,20 в.ч./млн, в частности ниже 0,10 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание марганца ниже 20 в.ч./млн, благоприятно ниже 15 в.ч./млн, предпочтительно ниже 10 в.ч./млн, в частности ниже 5 в.ч./млн, более конкретно ниже 2,8 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль может иметь содержание молибдена ниже 3 в.ч./млн, благоприятно ниже 2 в.ч./млн, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может также иметь содержание магния меньше или равное 20 в.ч./млн, благоприятно меньше 15 в.ч./млн, предпочтительно меньше 10 в.ч./млн. Указанная фосфатная соль может содержать менее 5 вес.% магния, имевшегося первоначально в указанном источнике фосфата, благоприятно менее 3%, предпочтительно менее 2,5%, в частности менее 1%.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению возможно содержит металлические примеси в количестве менее 1000 в.ч./млн, предпочтительно менее 750 в.ч./млн, в частности менее 500 в.ч./млн, причем указанное содержание металлических примесей определено, исходя из соответствующих содержаний бария, кобальта, ртути, марганца, магния, молибдена, стронция, таллия, кадмия, мышьяка, меди, свинца, цинка, никеля и хрома в указанной фосфатной соли.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может находиться в виде агрегатов твердых частиц с диаметром от 500 мкм до 5 мм, благоприятно от 500 мкм до 3 мм, предпочтительно от 1 до 2 мм.

Альтернативно, указанная фосфатная соль согласно настоящему изобретению может находиться в виде агрегатов твердых частиц с диаметром менее 500 мкм, благоприятно с диаметром от 50 до 500 мкм, предпочтительно от 100 до 200 мкм.

Предпочтительно указанную фосфатную соль можно получить из источника фосфата, выбранного из группы, состоящей из фосфатной руды или вторичных источников фосфата, таких, как зола, например, летучая зола (костяная зола или зола от сжигания навоза, или зола, полученная при сжигании ила), или любого другого сырья, содержащего более 10% фосфата, выраженного в содержании  $P_2O_5$  (т.е. любое сырье, содержащее 10 вес.%  $P_2O_5$ ). Фосфатная руда и вторичные источники фосфата обычно содержат более 10 вес.%  $P_2O_5$ , благоприятно более 15 вес.%  $P_2O_5$ , предпочтительно более 20 вес.%  $P_2O_5$ .

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может иметь растворимость в воде при температуре окружающей среды (20°C) от 0,01 до 2 вес.%. Если указанная фосфатная соль является фосфатной солью кальция, она может иметь растворимость в воде при температуре окружающей среды (20°C) от 0,01 до 0,1 вес.%.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению, предпочтительно когда она является фосфатной солью кальция, может использоваться в качестве компонента композиции, предназначенной для сельского хозяйства, в композиции для пищевого продукта или в качестве исходного продукта для получения фосфорной кислоты, простого суперфосфата или тройного суперфосфата, монокальций фосфата (MCP), монодикальций фосфата (MDCP), фосфатных солей аммония (моноаммониевых или диаммониевых), фосфатных солей калия, или в качестве соединений, повышающих плодородие, типа NPK.

Указанную фосфатную соль по настоящему изобретению, предпочтительно когда она является фосфатной солью кальция, можно привести в контакт с одним или несколькими соединениями, выбранными из воды, серной кислоты, фосфорной кислоты, источника азота или источника калия, или из их смесей, и смешать с ними, чтобы с успехом образовать агрегаты твердых частиц, которые подходят для применения в качестве компонента композиции, предназначенной для сельского хозяйства, или компонента композиции для пищевого продукта. Указанный источник азота может представлять собой аммиак, мочевины, нитрат, соль аммония, как сульфат аммония, хлорид аммония, нитрат аммония, или их смеси, или быть любым другим источником органического или минерального азота, содержащим атом азота. Указанный источник калия может быть солью калия, такой как хлорид калия, сульфат калия, нитрат калия, смесь сульфата калия и сульфата магния, или их смесью. Агрегаты твердых частиц могут включать указанную фосфатную соль по настоящему изобретению, если реакция с каким-либо реагентом пройдет

не полностью. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с серной кислотой и, факультативно, водой, можно образовать простой суперфосфат (SSP). Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с фосфорной кислотой и, факультативно, водой и серной кислотой, можно образовать тройной суперфосфат (TSP). Весовое отношение фосфорной кислоты к фосфатной соли составляет от 0,5 до 0,65. Содержание фосфата, выраженное на  $P_2O_5$ , в TSP обычно составляет от 40 до 55 вес.%. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с серной кислотой, указанным источником азота и, факультативно, водой и/или фосфорной кислотой, можно образовать моноаммоний фосфат (MAP), диаммоний фосфат (DAP) или смесь этих двух соединений. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с серной кислотой, источником калия и, факультативно, водой и/или фосфорной кислотой, можно получить фосфатную соль калия. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с указанным источником азота и указанным источником калия и, факультативно, водой, и/или с фосфорной кислотой, и/или серной кислотой, можно получить композицию типа NPK. Термин NPK означает композицию, содержащую азот, калий, фосфор или их смеси. Предпочтительно, композиция NPK может иметь одинаковое или разное весовое содержание фосфора, азота или калия в расчете на полный вес композиции. Содержание фосфора, азота или калия можно подбирать в зависимости от соединений, находящихся в контакте, и их соответствующих пропорций. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с подходящим количеством фосфорной кислоты, можно образовать монокальций фосфат. Весовое отношение фосфорной кислоты и фосфатной соли составляет от 0,5 до 0,65. Когда указанную фосфатную соль приводят в контакт с подходящим количеством фосфорной кислоты, можно образовать монокальций фосфат. Весовое отношение фосфорной кислоты к фосфатной соли меньше 0,5. Фосфорная кислота, используемая в различных указанных выше способах, предпочтительно имеет содержание фосфата, выраженное в весовых процентах  $P_2O_5$ , от 45 до 60%, благоприятно от 50 до 55%, предпочтительно около 54%.

Указанная фосфатная соль по настоящему изобретению может быть получена способом, включающим следующие стадии:

а) выщелачивание источника фосфата первым водным раствором соляной кислоты с образованием выщелоченного раствора, состоящего из водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, и первую нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси,

б) первое разделение на водную фазу, содержащую фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, и первую нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси,

с) нейтрализация указанной водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, при достаточном pH, чтобы образовать водную среду, содержащую хлорид-ионы, и чтобы осадить фосфат-ионы в форме указанной фосфатной соли,

д) второе разделение на указанную водную среду, содержащую хлорид-ионы, и указанную фосфатную соль, причем указанный способ отличается тем, что стадии а) и б) осуществляют при температуре от 50 до 70°C.

Способ по настоящему изобретению может также включать стадию сушки указанной фосфатной соли, полученной на стадии д).

Стадия а) выщелачивания источника фосфата может иметь продолжительность менее 2 ч, благоприятно менее 1 ч, предпочтительно менее 30 мин, в частности от 5 до 20 мин, более конкретно 15 мин. Уменьшение продолжительности стадии выщелачивания позволяет снизить содержание металлов в фосфатной соли, полученной на стадии б), например, снизить содержание марганца.

Продолжительность нейтрализации, осуществляемой на стадии с), может быть меньше 4 ч, благоприятно меньше 2 ч, предпочтительно меньше 1 ч, в частности, составляет от 35 до 50 мин.

Примеси, содержащиеся в твердой фазе, полученной на стадии а), и отделенные на стадии б), могут быть металлическими примесями, или радиоактивными элементами, или нерастворимыми веществами. Радиоактивные элементы, содержащиеся в этой твердой фазе, могут быть одним или несколькими из следующих элементов:

$U^{234}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{238}$ ,  $Po^{210}$ ,  $Th^{228}$ ,  $Th^{230}$ ,  $Th^{232}$ ,  $K^{40}$ ,  $Ra^{226}$ ,  $Ra^{228}$  или  $Pb^{210}$  Металлические элементы могут быть любым из следующих элементарных металлов: барий, кобальт, ртуть, марганец, магний, молибден, стронций, таллий, кадмий, мышьяк, медь, свинец, цинк, никель и хром. Осуществление стадий а) и б) при температуре от 50 до 70°C, предпочтительно от 55 до 65°C, позволяет контролировать осаждение радиоактивных или не радиоактивных примесей. Кроме того, даже в присутствии источника фосфата, богатого магнием, осуществление способа при температуре от 50 до 70°C позволяет контролировать вязкость выщелоченного раствора и избежать технологических проблем при реакции выщелачивания породы. Когда стадии а) и с) реализуют при указанной выше короткой продолжительности реакции, чистота указанной водной среды, содержащей хлорид-ионы, и указанной фосфатной соли, полученной на стадии д), повышается. Таким образом, благодаря способу по настоящему изобретению присутствие радиоактивных и/или металлических примесей в указанной водной среде, содержащей хлорид-ионы, и в указанной фосфатной соли, полученной на стадии д), значительно снижено.

Указанный источник фосфата, используемый на стадии а), может быть выбран из группы, состоящей из фосфатной руды или вторичных источников фосфата, таких, как зола (например, летучая зо-

ла (костяная зола, или зола от сжигания навозной жижи, или зола от сжигания ила), или из любого другого сырья, содержащего более 10% фосфата, выраженного в весовых процентах  $P_2O_5$  в указанном сырье. Зола, используемая в данном случае, может содержать более 10 вес.% фосфата, выраженного в весовых процентах  $P_2O_5$  в золе, предпочтительно более 15 вес.%  $P_2O_5$ .

Указанный источник фосфата может иметь содержание магния более 1,5 вес.% в расчете на полный вес источника фосфата. Предпочтительно, содержание магния в указанном источнике фосфата может составлять от 1,5 до 20 вес.% в расчете на полный вес источника фосфата, предпочтительно от 1,5 до 10 вес.%.

Указанный первый водный раствор соляной кислоты, использующийся на стадии а) способа по настоящему изобретению, может иметь концентрацию HCl меньше или равную 15 вес.%, предпочтительно от 8 до 13 вес.%, в частности, от 10 до 13 вес.%, более конкретно 12 вес.% первого водного раствора. Использование раствора HCl с концентрацией меньше или равной 15% позволяет получить фильтрующий выщелоченный раствор. Действительно, использование раствора с концентрацией выше 20% не позволяет профильтровать выщелоченный раствор, а при концентрации HCl больше или равной 25% выщелоченный раствор больше невозможно перемешивать. Использование раствора HCl с концентрацией 8-13 вес.% или порядка 12 вес.% позволяет провести стадию а) в разбавленной среде, что облегчает обработку породы, богатой магнием.

Предпочтительно, чтобы в выщелоченном растворе мольное отношение HCl к Ca составляло от 1,2 до 2,6, благоприятно от 1,6 до 2,4, предпочтительно от 1,6 до 2,2, в частности от 1,6 до 2,0.

Указанную нейтрализацию на стадии с) можно осуществить в присутствии основания, предпочтительно карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или одной или нескольких солей кальция, натрия, калия или аммония. Предпочтительно указанную нейтрализацию на стадии с) осуществляют в присутствии карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или соли кальция. В этом случае указанная осажденная фосфатная соль является фосфатной солью кальция, а указанная водная среда на стадии d) содержит хлорид-ионы и ионы кальция. Указанная водная среда предпочтительно является раствором хлорида кальция с содержанием хлорида кальция от 8 до 20 вес.% раствора, благоприятно от 12 до 18 вес.%, предпочтительно примерно 15 вес.%.

Альтернативно, использование на стадии с) соли натрия, калия или аммония позволяет получить соответственно фосфатную соль натрия, калия или аммония. Надлежащее применение соли или гидроксида алюминия или железа позволяет получить соответствующую фосфатную соль.

Указанная нейтрализация, осуществляемая на стадии с), может проводиться при pH меньше 5, благоприятно от 2,0 до 5,0, предпочтительно от 2,5 до 4,0, в частности от 2,5 до 3,0. Когда нейтрализацию проводят при pH в интервале от 2,5 до 3,0, магний остается в растворе, не осажаясь одновременно с указанной фосфатной солью. Эта стадия нейтрализации предпочтительно может осуществляться при температуре окружающей среды или при температуре в интервале от 50 до 70°C.

Указанная фосфатная соль, полученная на стадии d), может содержать менее 5 вес.% магния, имевшего первоначально в указанном источнике фосфата, благоприятно менее 2,5%, предпочтительно менее 1%.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, стадию а) способа по настоящему изобретению можно осуществить в первом прямоточном реакторе, содержащем одно или несколько отделений, благоприятно от 2 до 12 отделений, предпочтительно от 2 до 5 отделений, в частности от 3 до 5 отделений. Отделения расположены последовательно и сообщаются между собой снизу. Породу и соляную кислоту можно ввести, например, в первое отделение. Образованный таким способом выщелоченный раствор проходит затем через каждое из других отделений, которые, таким образом, могут использоваться для изменения или контроля времени реакции и оптимизации смеси соединений.

Последнее отделение указанного первого прямоточного реактора стадии а) соединено с фильтром посредством трубопровода, позволяющего доставить реакционную смесь, полученную в конце стадии а), к фильтру, где будет осуществлена стадия b) способа по настоящему изобретению. Факультативно, между последним отделением первого прямоточного реактора, применяемого для осуществления стадии а), и фильтром, применяемым для проведения стадии b), можно разместить буферную емкость. В этом случае реакционную смесь, полученную в конце стадии а), переносят из буферной емкости к фильтру стадии b). Фильтрат, собранный на стадии b), направляют во второй прямоточный реактор, содержащий одно или несколько отделений, благоприятно от 2 до 12 отделений, предпочтительно от 2 до 5 отделений, в частности, от 3 до 5 отделений. Нейтрализацию на стадии с) способа по настоящему изобретению осуществляют в указанном втором прямоточном реакторе. Сначала фильтрат вводят в первое отделение указанного второго реактора. Поток фильтрата позволяет доставить фильтрат в другие отделения указанного второго прямоточного реактора. Когда нейтрализацию ведут в присутствии основания, его можно ввести в каждое из отделений указанного второго реактора при прохождении фильтрата через каждое из них. Реакция нейтрализации продолжается в каждом из отделений, имеющихся в указанном втором реакторе, способствуя осаждению фосфатной соли согласно настоящему изобретению. Применение этого секционированного реактора для осуществления стадии с) способа по настоящему изобретению позволяет образовать кристаллы указанной фосфатной соли по настоящему изобретению с формой и гранулометри-

ческим составом, оптимизированными для последующей стадии d). Таким образом, когда указанная фосфатная соль представляет собой DCP формулы  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученные кристаллы DCP могут иметь вид кластера, то есть агломератов сферической или эллиптической формы. Наибольший размер агломератов может быть меньше 500 мкм, предпочтительно он составляет от 20 до 250 мкм.

Согласно одному частному варианту осуществления, способ по настоящему изобретению включает, кроме того, стадии:

e) обработка всей или части указанной фосфатной соли, полученной на стадии d), водным раствором сильной кислоты, чтобы образовать суспензию первой фосфорной кислоты в растворе и вторую твердую фазу,

f) третье разделение на первую фосфорную кислоту и указанную вторую твердую фазу.

Предпочтительно, стадию e) можно осуществить при температуре выше  $80^\circ\text{C}$ , в частности, при температуре от  $80$  до  $100^\circ\text{C}$ . Осуществление стадии e) при температуре выше  $80^\circ\text{C}$ , предпочтительно при температуре от  $80$  до  $100^\circ\text{C}$ , позволяет контролировать вязкость реакционной среды, полученной на стадии e). Предпочтительно, когда указанная фосфатная соль, используемая на стадии e), является фосфатной солью кальция, указанный водный раствор сильной кислоты может быть серной кислотой. Таким образом, вторая твердая фаза со стадии e) содержит сульфат кальция полугидрат. Альтернативно, когда указанная фосфатная соль, используемая на стадии e), является фосфатной солью кальция, и стадию e) осуществляют при температуре ниже  $80^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $60$  до  $80^\circ\text{C}$ , указанный водный раствор сильной кислоты может быть серной кислотой, а указанная вторая твердая фаза со стадии e) содержит сульфат кальция дигидрат.

Предпочтительно, на стадии e) мольное отношение водного раствора сильной кислоты к указанной фосфатной соли, полученной на стадии d), может составлять от 0,6 до 1,6.

Первую фосфорную кислоту, полученную на стадии f), можно обработать активированным углем или сернистым соединением, или можно сгустить. Указанная первая фосфорная кислота может применяться в композиции, предназначенной для сельского хозяйства, например, в составе удобрения, или применяться для получения композиции для продукта питания. Указанная первая фосфорная кислота может применяться для получения тройного суперфосфата или суперфосфорной кислоты. Содержание радиоактивных элементов или металлических элементов в продуктах, полученных таким образом, будет снижено.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления указанную водную среду, содержащую хлорид-ионы и полученную на стадии d), можно обработать соединением основного характера, чтобы образовать очищенную водную фазу и твердую фазу, содержащую примеси. Указанная очищенная водная фаза содержит хлорид-ионы и предпочтительно имеет pH от 8 до 12, предпочтительно от 9 до 10. Когда водная среда, полученная на стадии d), содержит хлорид-ионы и ионы кальция, основное соединение предпочтительно выбирать из гидроксида кальция, оксида кальция и солей кальция, натрия, калия или аммония, чтобы образовать очищенную водную фазу, содержащую хлорид кальция. Указанная твердая фаза, содержащая примеси, может содержать соли магния или радиоактивные элементы или металлические примеси. Таким образом, обработка указанной водной среды, содержащей хлорид-ионы и полученной на стадии d), основным соединением, позволяет получить очищенный раствор хлорида кальция, т.е. имеющий более низкое содержание радиоактивных элементов и магния. Эту обработку можно осуществить при температуре от  $50$  до  $70^\circ\text{C}$ . Альтернативно, эту обработку можно осуществить при температуре окружающей среды. Предпочтительно, указанная очищенная водная фаза имеет содержание хлорида кальция от 10 до 30 вес.% очищенной водной фазы, благоприятно от 12 до 20 вес.%, предпочтительно примерно 15%.

Таким образом, настоящее изобретение относится также к хлориду кальция, обедненному радиоактивными элементами. Хлорид кальция может находиться в растворе или в твердой форме. Указанный хлорид кальция может иметь содержание урана ниже 1 Бл/кг, предпочтительно ниже 0,1 Бл/кг, причем содержание урана определяется через соответствующие содержания  $\text{U}^{234}$ ,  $\text{U}^{235}$  и  $\text{U}^{238}$ . Указанный хлорид кальция может также иметь содержание Po ниже 500 Бл/кг, благоприятно ниже 250 Бл/кг, предпочтительно ниже 100 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание радия, определенное через соответствующие содержания  $\text{Ra}^{226}$  и  $\text{Ra}^{228}$ , ниже 10 Бл/кг, благоприятно ниже 1 Бл/кг, предпочтительно ниже 0,5 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание Pb<sup>210</sup> ниже 100 Бл/кг, предпочтительно ниже 50 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание тория, определяемое через соответствующие содержания  $\text{Th}^{228}$ ,  $\text{Th}^{230}$  и  $\text{Th}^{232}$ , ниже 10 Бл/кг, предпочтительно ниже 1 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может быть получен способом по настоящему изобретению, например, посредством стадий a)-d) способа по настоящему изобретению, причем стадию c) осуществляют в присутствии соли кальция, гидроксида или оксида кальция, чтобы получить на стадии d) водную среду, содержащую хлорид-ионы и ионы кальция, т.е. образуя водную среду, содержащую хлорид кальция. Эту водную среду, содержащую хлорид кальция, можно высушить или сгустить.

Предпочтительно указанную водную среду, содержащую хлорид кальция и полученную на стадии d), можно очистить, чтобы иметь еще более низкие содержания различных радиоактивных элементов или

металлов. Так, указанный хлорид кальция может иметь содержание урана ниже 0,05 Бл/кг, причем содержание урана определяется через соответствующие содержания  $U^{234}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{238}$ . Указанный хлорид кальция может также иметь содержание Рo ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 10 Бл/кг, предпочтительно ниже 5 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание радия, определяемое через соответствующие содержания  $Ra^{226}$  и  $Ra^{228}$ , ниже 1 Бл/кг, благоприятно ниже 0,5 Бл/кг, предпочтительно ниже 0,1 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание Рb<sup>210</sup> ниже 10 Бл/кг. Указанный хлорид кальция может также иметь содержание тория, определяемое через соответствующие содержания  $Th^{228}$ ,  $Th^{230}$  и  $Th^{232}$ , ниже 0,1 Бл/кг, предпочтительно не детектируется никаких следов тория. Предпочтительно, указанный очищенный хлорид кальция может быть получен способом по настоящему изобретению путем обработки полученного выше раствора хлорида кальция основным соединением, выбранным, например, из гидроксида кальция, оксида кальция и солей кальция, натрия, калия или аммония, как описано в настоящей заявке. Полученный таким способом раствор хлорида кальция может иметь рН выше 10. Указанный очищенный раствор хлорида кальция можно сгустить и/или высушить. В результате можно получить раствор хлорида кальция с концентрацией  $CaCl_2$  35-40 вес.% от всего раствора. Альтернативно, можно получить гранулы  $CaCl_2$ , имеющие содержание  $CaCl_2$  выше 95 вес.% от полного веса гранул. Альтернативно, можно получить  $CaCl_2$  в виде долек, имеющих содержание  $CaCl_2$  более 70 вес.% от полного веса долек, предпочтительно содержание составляет от 70 до 80 вес.%.

Вторая твердая фаза со стадии е), отделенная на стадии f), содержит сульфат кальция полугидрат или сульфат кальция дигидрат или смесь обоих. Сульфат кальция полугидрат, сульфат кальция дигидрат или их смесь можно смешать с раствором кислоты, предпочтительно сильной кислоты, чтобы образовать твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат, и водную фазу, содержащую фосфат-ионы. Таким образом, сульфат кальция полугидрат превращается в сульфат кальция дигидрат. Кислый раствор может быть раствором соляной кислоты, таким образом, полученная водная фаза является раствором соляной кислоты, содержащим также фосфат-ионы. Альтернативно, раствор сильной кислоты может быть раствором серной кислоты, и вторую твердую фазу, отделенную на стадии f), также можно смешать с указанной очищенной водной фазой, предпочтительно с указанным очищенным раствором хлорида кальция, или указанной водной средой, содержащей хлорид-ионы, полученной на стадии d), предпочтительно с указанной водной средой, содержащей хлорид-ионы и ионы кальция, полученной на стадии d), или с их смесью. В таком случае получают твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат, и водную фазу, содержащую соляную кислоту. Водную фазу, содержащую соляную кислоту, можно вернуть в цикл, чтобы образовать весь или часть указанного первого водного раствора соляной кислоты, используемого на стадии а).

Таким образом, настоящее изобретение позволяет получить сульфат кальция дигидрат с низким содержанием радиоактивных элементов. Полученный таким способом сульфат кальция может иметь содержание  $K^{40}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 30 Бл/кг, предпочтительно ниже 16 Бл/кг. Указанный сульфат кальция может иметь содержание  $Ra^{228}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности, ниже 5 Бл/кг. Указанный сульфат кальция может иметь содержание  $Ra^{226}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности, ниже 5 Бл/кг. Указанный сульфат кальция может иметь содержание  $Th^{228}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности, ниже 5 Бл/кг. Указанный сульфат кальция может иметь содержание  $U^{235}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 10 Бл/кг, в частности, ниже 5 Бл/кг. Указанный сульфат кальция может иметь содержание  $U^{238}$  ниже 50 Бл/кг, благоприятно ниже 25 Бл/кг, предпочтительно ниже 15 Бл/кг.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения указанную фосфатную соль по настоящему изобретению можно применять, предпочтительно в твердой форме, в композиции или для получения композиции. Композиция может представлять собой состав, предназначенный для сельского хозяйства, или композицию для продукта питания. Предпочтительно, указанный состав, предназначенный для сельского хозяйства, является жидким удобрением или удобрением, частично или полностью растворимым в воде. Указанная композиция для продукта питания является композицией для кормления животного или скота или для питания человека. Указанная фосфатная соль, используемая таким образом, предпочтительно получена способом по настоящему изобретению.

Согласно четвертому аспекту настоящего изобретения, предлагается состав, предназначенный для сельского хозяйства, или композиция для продукта питания, содержащие указанную фосфатную соль по настоящему изобретению.

Кроме того, указанная композиция для продукта питания может также содержать основной пищевой продукт. Указанная композиция для продукта питания может быть получена способом, включающим стадии:

А) получение указанной фосфатной соли согласно настоящему изобретению способом по настоящему изобретению,

В) смешение полученной в результате указанной фосфатной соли с основным пищевым продуктом.

Указанный состав, предназначенный для сельского хозяйства, может дополнительно содержать источник калия и/или источник азота, диаммоний фосфат, моноаммоний фосфат, фосфат калия, простой

суперфосфат, монокальций фосфат, монодикальций фосфат или тройной суперфосфат. Указанный состав, предназначенный для сельского хозяйства, может представлять собой удобряющий состав, предпочтительно жидкое удобрение, или удобрение, частично или полностью растворимое в воде. Указанный источник азота может быть аммиаком, мочевиной, нитратом, солью аммония, такой как сульфат аммония, хлоридом аммония, нитратом аммония или их смесью, или любым другим органическим или неорганическим источником азота, содержащим атом азота. Указанный источник калия может быть солью калия, такой как хлорид калия, сульфат калия, нитрат калия, гидросульфат калия, смесь сульфата калия и сульфата магния или их смеси. Указанный состав, предназначенный для сельского хозяйства, может быть получен способом, содержащим стадии:

А) получение указанной фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) смешение указанной фосфатной соли, полученной на стадии А), с одним или несколькими из следующих соединений: источник азота или источник калия или их смесь, вода, серная кислота или фосфорная кислота, чтобы образовать указанный состав.

В различных композициях, описываемых в настоящей заявке, указанная фосфатная соль по настоящему изобретению предпочтительно является фосфатной солью кальция ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $z\text{H}_2\text{O}$ , где  $z$  равно 0, 1 или 2, предпочтительно  $z$  равно 2).

Согласно одному частному варианту осуществления, предлагается способ получения простого суперфосфата (SSP), который включает стадии:

А) получение указанной фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление серной кислоты и, факультативно, фосфорной кислоты, воды к указанной фосфатной соли, чтобы образовать простой суперфосфат (SSP).

Мольное отношение серной кислоты и указанной фосфатной соли составляет от 0,1 до 1. Мольное отношение фосфорной кислоты и указанной фосфатной соли составляет от 0 до 1.

Согласно одному частному варианту осуществления, предлагается способ получения тройного суперфосфата (TSP), который включает стадии:

А) получение указанной фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление фосфорной кислоты и, факультативно, серной кислоты и/или воды к указанной фосфатной соли, чтобы образовать TSP.

Мольное отношение серной кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0 до 1, предпочтительно от 0,1 до 0,5. Мольное отношение фосфорной кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0,1 до 1, предпочтительно от 0,1 до 0,5.

Согласно одному частному варианту осуществления, предлагается способ получения моноаммоний фосфата (MAP) или диаммоний фосфата (DAP), который включает стадии:

А) получение фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление серной кислоты и аммиака или соли аммония к указанной фосфатной соли, чтобы образовать моноаммоний фосфат или диаммоний фосфат.

Добавление серной кислоты предпочтительно можно провести до добавления аммиака или соли аммония. Предпочтительно фильтрацию проводят после добавления серной кислоты, чтобы отделить водную фазу, содержащую фосфорную кислоту, и твердую фазу, содержащую сульфат кальция. Добавление аммиака или соли аммония осуществляют в фильтрат, полученный в результате указанной фильтрации, т.е. в водную фазу, содержащую фосфорную кислоту. Мольное отношение серной кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0,5 до 1,5, предпочтительно от 0,8 до 1,2. Предпочтительно мольное отношение аммиака или соли аммония к указанной фосфатной соли составляет от 0,5 до 2,5.

Согласно одному частному варианту осуществления изобретения предлагается способ получения фосфата калия, который включает стадии:

А) получение фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление источника калия к указанной фосфатной соли и, факультативно, кислоты, чтобы образовать указанную фосфатную соль калия.

Кислота может быть фосфорной кислотой или серной кислотой. Когда добавляют серную кислоту, это добавление предпочтительно может проводиться до добавления источника калия. Фильтрацию предпочтительно проводить после добавления серной кислоты, чтобы отделить водную фазу, содержащую фосфорную кислоту, и твердую фазу, содержащую сульфат кальция. В таком случае источник калия можно добавить в фильтрат, полученный в результате указанной фильтрации, т.е. в водную фазу, содержащую фосфорную кислоту. Альтернативно, фильтрацию можно провести после осуществления стадии в). Мольное отношение серной кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0,5 до 1,5, предпочтительно от 0,8 до 1,2. Предпочтительно мольное соотношение между источником калия и указанной фосфатной солью составляет от 0,5 до 2,5, предпочтительно от 1 до 2. Способ применяется, в частности,

для получения монокалий фосфата (МКР -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). В этом случае источник калия предпочтительно может быть хлоридом калия, сульфатом калия, гидросульфатом калия ( $\text{KHSO}_4$ ) или другой солью калия. Мольное отношение кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0 до 1. Мольное отношение источника калия к указанной фосфатной соли составляет от 0,5 до 2,5, предпочтительно от 1 до 2. Внесение кислоты является факультативным, в частности, когда в качестве источника калия используется гидросульфат калия.

Указанную фосфатную соль по настоящему изобретению, когда она предпочтительно получена способом по настоящему изобретению, можно использовать в композиции, предназначенной для сельского хозяйства, или в композиции для пищевых продуктов, или она может служить исходным продуктом для получения указанных композиций. Их можно получить описанными выше способами. Настоящее изобретение позволяет также получить композицию типа NPK. Композиции этого типа часто используют как удобрение в сельском хозяйстве. Настоящее изобретение предлагает также композиции, имеющие низкие уровни примесей (радиоактивные элементы или металлы), предотвращая загрязнения почвы и культур там, где могут применяться эти композиции.

Согласно одному частному варианту осуществления изобретения предлагается способ получения композиции NPK, который включает стадии:

А) получение фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление серной кислоты, источника азота и/или источника калия к указанной фосфатной соли, чтобы образовать композицию NPK.

Мольное отношение серной кислоты к указанной фосфатной соли составляет от 0,1 до 1,5.

Согласно одному частному варианту осуществления изобретения предлагается способ получения монокалий фосфата (МСР), который включает стадии:

А) получение фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление надлежащего количества фосфорной кислоты, чтобы получить монокалий фосфат.

Надлежащее количество фосфорной кислоты определяют в зависимости от веса фосфатной соли. Весовое отношение фосфорной кислоты к фосфатной соли составляет от 0,5 до 0,65.

Согласно одному частному варианту осуществления изобретения, предлагается способ получения монокальций фосфата (МДСР), который включает стадии:

А) получение фосфатной соли согласно настоящему изобретению, предпочтительно способом по настоящему изобретению,

В) добавление надлежащего количества фосфорной кислоты, чтобы получить монокальций фосфат.

Надлежащее количество фосфорной кислоты определяют в зависимости от веса фосфатной соли. Весовое отношение фосфорной кислоты к фосфатной соли ниже 0,5.

Предпочтительно, способ согласно изобретению осуществляют в непрерывном режиме.

Фигура показывает блок-схему способа получения указанной фосфатной соли в соответствии с одним частным вариантом осуществления настоящего изобретения. Описываемый ниже частный вариант осуществления относится, в частности, к получению дикальций фосфата с низким содержанием радиоактивных элементов, а также к получению растворов хлорида кальция или получению сульфата кальция, также имеющего низкое содержание радиоактивных элементов. Этот способ может применяться для получения других типов фосфатных солей, например, фосфатных солей натрия, калия, аммония, алюминия или железа.

Источник фосфата 1, например фосфатную руду, обрабатывают раствором соляной кислоты 2 на стадии 3 выщелачивания источника фосфата. Обработку проводят при температуре в интервале от 50 до 70°C в течение периода менее 1 ч, благоприятно менее 30 мин, предпочтительно от 5 до 20 мин. Реакционная среда 4, полученная после выщелачивания 3, содержит твердую фазу, содержащую примеси (радиоактивные элементы и/или металлические примеси), и жидкую фазу, содержащую фосфат-ионы и хлорид-ионы. Реакционную среду 4 фильтруют, чтобы отделить твердую фазу 4', содержащую металлические примеси и/или радиоактивные элементы, от водной фазы 5, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы.

Затем обрабатывают (13) водную фазу 5, содержащую фосфат-ионы и хлорид-ионы, основанием 14, например  $\text{CaCO}_3$ , чтобы образовать осадок дикальций фосфата 16 и водный раствор 15, содержащий хлорид-ионы и ионы кальция, получая, таким образом, раствор хлорида кальция. Осажденный дикальций фосфат 16 и водный раствор 15 разделяют фильтрацией, например, с помощью ленточного фильтра. Полученный таким способом дикальций фосфат 16 является фосфатной солью по настоящему изобретению, то есть обедненной, в частности, радиоактивными элементами. Этот дикальций фосфат 16 можно использовать как сырье в композициях, предназначенных для сельского хозяйства или в композиции для продукта питания. Ее можно также использовать в качестве исходного реагента для получения таких соединений, как, например, простой или тройной суперфосфат, моноаммоний фосфат или диаммоний фосфат, или фосфат калия, монокалий фосфат (МСР) или монокальций фосфат (МДСР).

Дикальций фосфат 16 также можно обработать (17), предпочтительно при температуре выше 50°C, раствором серной кислоты 18, чтобы образовать твердую фазу, содержащую сульфат кальция, и водную фазу, содержащую фосфорную кислоту, позднее отделяемые друг от друга, например, фильтрацией. Полученный так сульфат кальция 24 содержит сульфат кальция полугидрат, который можно обработать (31) раствором соляной кислоты 30. После разделения получают водный раствор соляной кислоты 32 и твердую фазу сульфата кальция дигидрата 33. Твердая фаза сульфата кальция дигидрата 33 имеет низкое содержание радиоактивных элементов или металлических элементов. Таким образом, сульфат кальция дигидрат 33 можно использовать в процессе отбеливания бумаги или при получении штукатурки или составов, предназначенных для строительства. Водный раствор соляной кислоты 32 содержит также остаточные фосфат-ионы.

Раствор хлорида кальция 15 можно очистить (26) путем добавления основания 25, например гидроксида кальция. После разделения, например, фильтрацией, получают твердую фазу 27, содержащую примеси, и очищенную водную фазу, содержащую хлорид кальция 28. Очищенную водную фазу, содержащую хлорид кальция 28, можно сгустить и/или высушить, чтобы получить хлорид кальция в различных формах (раствор или твердый) в разных концентрациях. Очищенную водную фазу, содержащую хлорид кальция 28, можно также обработать (29) раствором серной кислоты 34. Можно также добавить (29) раствор хлорида кальция 15 и сульфат кальция 24, чтобы образовать водную фазу, содержащую соляную кислоту 35, и твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат 36. Раствор соляной кислоты 35, как и раствор соляной кислоты 32, можно вернуть в цикл, чтобы использовать (3) на стадии выщелачивания источника фосфата. Твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат 36, можно использовать в качестве сульфата кальция дигидрата 33.

Помимо фосфатной соли, обедненной радиоактивными элементами, настоящий способ позволяет получить хлорид кальция, в растворе или в твердой форме, и/или сульфат кальция дигидрат, каждый с низким содержанием радиоактивных элементов. Получение этих соединений и их позднее применение представляют другое преимущество настоящего изобретения.

Согласно альтернативному аспекту изобретения, когда указанный источник фосфата, использующийся на стадии а) настоящего способа, является вторичным источником фосфата, таким как летучая зола, получаемая при сжигании костей, навозной жижи или ила, как описано в настоящей заявке, выщелачивание раствором соляной кислоты (стадия а)) образует водный раствор, содержащий фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе. Его можно выделить после стадии б) способа. Этот раствор очищают, чтобы удалить хлорид-ионы и получить фосфорную кислоту или MCP. Удаление хлорид-ионов можно осуществить известными специалисту методами очистки.

### Примеры

#### Процедура определения содержания радиоактивных элементов методом гамма-спектрометрии

Содержания  $Pb^{210}$ ,  $K^{40}$ ,  $Ra^{226}$  и  $Ra^{228}$  определяли методом гамма-спектрометрии. Измерения проводили в присутствии детектора, содержащего кристалл ультрачистого германия (HPGe) марки Canberra (HPGe XtRa относительная эффективность 50%, или HPGe BEGe относительная эффективность 34%) и помещенного внутрь измерительного устройства, имеющего свинцовую защиту. Измерения проводят в интервале от 3 кэВ до 3 МэВ в случае детектора BEGe или от 3 кэВ до более 10 МэВ в случае детектора XtRa. Детектор калибруют с помощью образцов, находящихся в сосудах типа

Marinelli<sup>TM</sup> вместимостью от 1 мл до 2,5 л. Определение содержания  $Ra^{226}$  осуществляли путем измерения дочерних радионуклидов  $Ra^{226}$ . Анализируемый образец приводят в контакт с активированным углем в воде, чтобы поглотить  $Ra^{226}$ , присутствующий в образце. Твердый остаток помещали в емкость (коаксиальный HDPE - 250 мл) на 21 день. Измерение  $Ra^{226}$  проводили с помощью детектора типа ячейки Lucas. Содержание  $K^{40}$  определяют по линии излучения на 1460,82 кэВ. Содержание  $Ra^{226}$  определяли, исходя из дочерних радионуклидов  $Bi^{214}$  и  $Pb^{214}$ , соответствующие линии излучения которых находятся, соответственно, на 609,31 кэВ, 1120,28 кэВ и 1764,5 кэВ для  $Bi^{214}$  и на 241,99 кэВ, 295,22 кэВ и 351,93 кэВ для  $Pb^{214}$ .

Содержание  $Ra^{228}$  определяли, учитывая линии излучения  $Ac^{228}$  на 338,32 кэВ, 911,19 кэВ и 968,96 кэВ. Содержание  $Pb^{210}$  определяли, принимая во внимание линию излучения на 46,5 кэВ.

#### Процедура определения содержания радиоактивных элементов методом альфа-спектрометрии

Содержания  $Po^{210}$ ,  $Th^{228}$ ,  $Th^{230}$ ,  $Th^{232}$ ,  $U^{234}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{238}$  определяли методом альфа-спектрометрии. Детектор является детектором на кремнии, называемый также PIPS-детектором, марки Canberra. Когда анализируемый образец является твердым (например, DCP или  $CaSO_4$ ), 1 г образца предварительно обрабатывают микроволнами в присутствии смеси, содержащей 5 мл фтористоводородной кислоты, 5 мл соляной кислоты и 5 мл азотной кислоты. Когда анализируемый образец является жидким, 10 мл образца обрабатывают водным раствором  $FeCl_3$  (1 мл раствора, приготовленного из 7,3 г/100 мл). Осадок центрифугируют и прокалывают. Для определения содержания полония Po образец, предварительно обработанный как указано выше, смешивают с 0,25 л воды и 20 мл соляной кислоты (6 M), аскорбиновой кислотой,

после чего осаждают на поверхность серебра при перемешивании при температуре от 80 до 90°C в течение 6 ч. Для определения содержаний урана и тория образец очищают на ионообменной смоле (Biorad AG) в присутствии метки ( $\text{Po}^{208}$  или  $\text{Po}^{209}$ ), чтобы удалить полоний, и подвергают второму разделению на уран и торий в колонне, содержащей смолу типа UTEVA® (Eichrom), в присутствии метки  $\text{U}^{232}$  и  $\text{Th}^{229}$ .

#### **Процедура определения содержаний переходных металлов**

Содержания металлов в образце определяют на оптическом эмиссионном спектрометре (ICP-OES: оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), используя ICP-OES спектрометр Agilent серии 710 Axial, оборудованный пульверизатором (One Neb, концентрическая вставка в ICP) и плазменной горелкой (низкочастотная, кварц, всасывающая трубка, осевая). Образцы и стандарты готовят в сосудах, предварительно очищенных разбавленным раствором азотной кислоты (193 г 96%-ной азотной кислоты, разбавленной до 1000 мл дистиллированной водой).

Прибор калибруют согласно следующему протоколу, используя стандартные растворы  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией свинца 100 мг/л,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией кадмия 100 мг/л,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией ртути 100 мг/л,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  с концентрацией мышьяка 100 мг/л и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  с концентрацией иттрия 100 мг/л. Исходя из каждого из растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , была приготовлена серия из 7 калибровочных образцов с концентрацией 0,01 в.ч./млн, 0,05 в.ч./млн, 0,1 в.ч./млн, 0,5 в.ч./млн, 1 в.ч./млн и 5 в.ч./млн. В каждый образец добавляли 200 мкл стандартного раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , затем каждый образец разбавляли разбавленным раствором азотной кислоты, чтобы достичь объема 100 мл.

#### **Получение образцов $\text{CaCl}_2$ для анализа методом ICP-OES**

В колбу на 100 мл, содержащую 50 мл приготовленного выше разбавленного раствора азотной кислоты, добавляют 10 г  $\text{CaCl}_2$ , затем 200 мкл стандартного раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ . Затем объем доводят до 100 мл добавлением разбавленного раствора азотной кислоты. Полученный в результате раствор интенсивно перемешивают.

#### **Получение образцов фосфатной соли по настоящему изобретению, DCP и гипса для анализа методом ICP-OES**

В колбу на 100 мл, содержащую 25 мл разбавленного раствора азотной кислоты, какой приготовлен выше, добавляют 2 г анализируемого образца, затем 10 мл 37%-ного раствора соляной кислоты. При необходимости полученный раствор можно довести до кипения, чтобы растворить анализируемый образец. Добавляют 200 мкл стандартного раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  и доводят объем до 100 мл добавлением разбавленного раствора азотной кислоты. Полученный в результате раствор интенсивно перемешивают и, факультативно, фильтруют перед его анализом, если это необходимо.

#### **Пример 1.**

Использовали фосфатную руду из северной Африки, имеющей содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  29 вес.%. Выщелачивание руды проводили с помощью водного раствора, имеющего весовое содержание  $\text{HCl}$  12%, при температуре 60°C. Количество добавляемой  $\text{HCl}$  определяется мольным соотношением между  $\text{HCl}$ , добавленной в руду, и присутствующим в ней  $\text{Ca}$ . Обработку руды проводили при отношении  $\text{HCl}/\text{Ca}$  1,8. Время пребывания в реакторе выщелачивания составляет 15 мин. Затем выщелоченный раствор переводят в фильтр-пресс, где нерастворимые вещества (обозначенные остатками в табл. 1 ниже) отделяют от водной фазы. Для фильтрации температуру поддерживают на уровне 60°C. Раствор, выходящий из фильтр-пресса, подают в реактор нейтрализации. Добавляют карбонат кальция в мольном отношении  $\text{Ca}/\text{P}$  1 и с pH 2,5-3,0. Через 45 мин реакции и образования дикальций фосфата (DCP) нейтрализованную реакционную среду направляют на ленточный фильтр. Полученный остаток на фильтре сушат, он представляет собой DCP, имеющий указанные ниже характеристики, то есть низкое содержание радиоактивных элементов и/или низкое содержание металлов. DCP имеет содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  44 вес.% (на сухой вес) и содержание кальция 24 вес.% (на сухой вес). Фильтрат представляет собой водный раствор хлорида кальция концентрацией 15 вес.%. Раствор хлорида кальция можно очистить, добавляя гидроксид кальция до тех пор, пока pH раствора не будет составлять 9-10. Нерастворимые вещества, содержащиеся в основном соли магния и радиоактивные элементы, осаждаются, тем самым обедняя раствор хлорида кальция радиоактивными элементами. В результате получают очищенный раствор хлорида кальция (15 вес.%).

В табл. 1 приведены содержания радиоактивных элементов в руде, в полученном дикальций фосфате (DCP), растворе хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) и растворе очищенного хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2\text{p}$ ) и в остатках от фильтрации после стадии выщелачивания руды (то есть первая твердая фаза). Пример 1 повторяли три раза и каждый раз анализировали различные указанные выше соединения. Для каждого радиоактивного элемента определяли среднее значение по трем опытам, которое приведено ниже в табл. 1.

Таблица 1. Содержание радиоактивных элементов (Бл/кг) в породе, DCP, CaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>p и остатках, полученных из выщелоченного раствора способом по настоящему изобретению

	Руда	DCP	Остатки	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> p
Po <sup>210</sup>	607	120	1360	50	2
Th <sup>228</sup>	54	6	225	0	0
Th <sup>230</sup>	613	8	2620	0	0
Th <sup>232</sup>	52	0	223	0	0
U <sup>234</sup>	593	387	1283	0,03	0,015
U <sup>235</sup>	26	15	61	0	0
U <sup>238</sup>	583	340	1377	0,03	0,009
K <sup>40</sup>	31	4	52	1	0
Ra <sup>226</sup>	572	2	2127	0,38	0
Ra <sup>228</sup>	51	0	188	0	0
Pb <sup>210</sup>	570	275	63	31	8

(0=содержание рассматриваемого элемента ниже предела обнаружения)

Результаты, представленные в табл. 1, однозначно демонстрируют, что способ по настоящему изобретению позволяет получить фосфатную соль, обедненную радиоактивными элементами, т.е. с более низкой концентрацией радионуклидов. Значительное большинство радиоактивных элементов осаждено в нерастворимые вещества, полученные в результате фильтрации выщелоченного раствора. Осуществление стадии выщелачивания руды при температуре в интервале от 50 до 70°C, например при 60°C, позволяет облегчить осаждение радиоактивных элементов. Так, помимо дикальций фосфата, был получен также хлорид кальция, очищенный или нет, имеющий низкие концентрации радионуклидов, т.е. радиоактивных элементов. Содержания радиоактивных элементов в дикальций фосфате, полученном согласно изобретению, ниже, чем содержания, указанные Casacuberta и др. (Journal of hazardous materials, 2009, 170, 814-823) для различных образцов DCP. Таким образом, фосфатная соль по настоящему изобретению является более чистой, чем DCP прежнего уровня, с точки зрения содержания радиоактивных элементов. Кроме того, содержание кадмия в DCP, полученном согласно настоящему изобретению, составило 0,26 в.ч./млн.

Пример 2 (сравнительный).

Воспроизводят пример 1, осуществляя обработку руды и фильтрацию выщелоченного раствора при температуре окружающей среды. Содержания радиоактивных элементов заметно выше, чем полученные у дикальций фосфата по настоящему изобретению, т.е. когда стадии а) и б) способа по настоящему изобретению осуществляют при температуре в интервале от 50 до 70°C. Содержание урана было выше 1500 Бл/кг. В частности, содержания K<sup>40</sup>, Ra<sup>228</sup>, Th<sup>232</sup>, Pb<sup>210</sup> и U<sup>234</sup> в DCP, полученном по примеру 2, составляли соответственно 9 Бл/кг, 580 Бл/кг, 72 Бл/кг, 1170 Бл/кг и 900 Бл/кг. Содержание полония Po<sup>210</sup> составило 840 Бл/кг.

Пример 3.

Воспроизводят пример 1, исходя из сирийской руды, имеющей содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30,9%. Получают дикальций фосфат с содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 42 вес.% и содержанием кальция 27 вес.%. Дикальций фосфат, полученный в примере 3, имеет такие же характеристики в отношении содержания радиоактивных элементов, как и дикальций фосфат по примеру 1. В табл. 2 ниже представлены данные по содержанию металлов в дикальций фосфате, полученном по примеру 3. В таблице приведены также данные по содержанию металлов в дикальций фосфате, описанном в WO 2004/002888, полученном сравнительным способом, в котором стадии выщелачивания и фильтрации выщелоченного раствора осуществляют при температуре окружающей среды.

Таблица 2. Содержание (в в.ч./млн) металлов в дикальций фосфате по примеру 3 и в дикальций фосфате согласно WO2 004/002888

	DCP (пр. 3 - изобретение)	DCP (сравнительный, WO2004/002888)
As	1,5	2,01
Ba	3,5	н.д.
Cd	0,096	0,65
Co	0,94	н.д.
Cr	66	73
Cu	3,8	1,3
Hg	<0,1	н.д.
Mg	20	23,5
Mn	3	н.д.
Mo	0,83	н.д.
Ni	2,2	3,5
Pb	1,3	3,7
Sr	240	н.д.
Ti	<0,05	н.д.
Zn	34	36

н.д. - нет данных

Способ по настоящему изобретению позволяет получить фосфатную соль, такую как дикальций фосфат, с пониженным содержанием металлов. Содержания кадмия, мышьяка и свинца в дикальций фосфате, полученном согласно настоящему изобретению, сильно снижены. Содержание магния в DCP составляет менее 1% от магния, изначально присутствовавшего в фосфатной руде.

Пример 4. Получение простого суперфосфата SSP Дикальций фосфат, полученный согласно примеру 1, можно использовать для получения простого суперфосфата. Дикальций фосфат смешивали с раствором серной кислоты (0,5 мол. экв. от количества дикальций фосфата) в смесителе с двумя шнеками, вращающимися в противоположном направлении. Полученный простой суперфосфат ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  32-37 вес.% сушат, а затем просеивают. Простой суперфосфат можно использовать в качестве удобрения в композиции, предназначенной для сельского хозяйства. Количество серной кислоты можно подбирать, чтобы образовать, в присутствии агента разделения по массам, простой суперфосфат с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 16 до 18%.

Пример 5. Получение тройного суперфосфата TSP

Дикальций фосфат, полученный согласно примеру 1, можно использовать для получения тройного суперфосфата. Дикальций фосфат смешивали с раствором серной кислоты (0,33 мол. экв. от количества дикальций фосфата) и фосфорной кислоты (0,33 мол. экв. от количества дикальций фосфата) в смесителе с двумя шнеками, вращающимися в противоположном направлении. Полученный тройной суперфосфат ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  45 вес.% сушат, а затем просеивают. Полученный таким способом тройной суперфосфат можно использовать в качестве удобрения в композиции, предназначенной для сельского хозяйства.

Пример 6. Получение моноаммоний фосфата и диаммоний фосфата (MAP/DAP)

Дикальций фосфат, полученный согласно примеру 1, можно использовать для получения моноаммоний фосфата и диаммоний фосфата. Дикальций фосфат смешивали с раствором серной кислоты (1 молярный эквивалент от количества дикальций фосфата), чтобы образовать фосфорную кислоту в растворе и осадок сульфата кальция. После фильтрации, к раствору фосфорной кислоты добавляли аммиак (от 1 до 2 мол. экв. от количества дикальций фосфата). Соотношение между моноаммоний фосфатом и диаммоний фосфатом можно варьировать в зависимости от добавленного количества аммиака. После сушки и грануляции моноаммоний фосфат и диаммоний фосфат используются как есть в качестве удобрения в композиции, предназначенной для сельского хозяйства.

Пример 7. Получение композиции типа NPK

Дикальций фосфат, полученный согласно примеру 1, можно использовать для получения композиции типа NPK. Дикальций фосфат смешивали с раствором серной кислоты (1 молярный эквивалент от количества дикальций фосфата), затем с аммиаком и хлоридом калия. Количества добавляемых аммиака и хлорида калия определяют в зависимости от желаемых содержаний азота и калия в конечной композиции NPK. В частности, были получены композиции NPK 15/15/15, 10/10/10, 10/5/10 и 20/20/20. Значения содержаний фосфора и калия относятся к количеству оксида  $\text{P}_2\text{O}_5$ , соответственно  $\text{K}_2\text{O}$ , которые присутствовали бы в композиции, если бы весь элементарный фосфор или калий был окислен в этих формах. Содержание азота выражено на весе элементарного азота в композиции.

Пример 8.

Воспроизводят пример 1, исходя из фосфатной породы, содержащей 2,3 вес.% магния. Полученный дикальций фосфат имеет такие же характеристики, что и дикальций фосфат из примера 1, в отношении

содержаний радиоактивных элементов и кадмия. Кроме того, в этом дикальций фосфате присутствует менее 0,7 вес.% магния, изначально имевшегося в фосфатной породе.

Пример 9.

Очищенный раствор хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), полученный в примере 1, обрабатывают раствором серной кислоты (96 вес.%), чтобы образовать дигидрат гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и раствор соляной кислоты. Проводят анализ дигидрата гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержания металлов и радиоактивных элементов приведено ниже в табл. 3. Дигидрат гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет содержание  $\text{CaO}$  32,7 вес.% и содержание  $\text{SO}_3$  46,4 вес.%.

Таблица 3. Содержание металлов (в в.ч./млн) и радиоактивных элементов (в Бл/кг) в дигидрате гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по примеру 9

Магний (в.ч./млн)	20
Стронций (в.ч./млн)	600
$\text{P}_2\text{O}_5$ , всего (вес.%)	0,042
$\text{K}^{40}$ (Бл/кг)	<16
$\text{Ra}^{228}$ (Бл/кг)	<4
$\text{Ra}^{226}$ (Бл/кг)	<2,2
$\text{Th}^{228}$ (Бл/кг)	<1,7
$\text{U}^{235}$ (Бл/кг)	<1,2
$\text{U}^{238}$ (Бл/кг)	<13

Способ согласно настоящему изобретению позволяет получить гипс с очень низким содержанием радиоактивных элементов.

Пример 10.

Повторяют пример 1, используя в качестве источника фосфата золу, полученную при прокаливании ила. Содержание фосфата в источнике фосфата составляет 23,6 вес.%, выраженных в  $\text{P}_2\text{O}_5$  в источнике фосфата. Полученная фосфатная соль является дикальций фосфатом, имеющим содержание фосфата 33,1 вес.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и содержание кальция 15 вес.%. Содержания кадмия, хрома и ртути в полученном ДСР составляют соответственно 0,28 в.ч./млн, 50 в.ч./млн и менее 0,1 в.ч./млн. Содержания радиоактивных элементов близки к содержаниям в ДСР, полученном в примере 1.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения фосфатной соли в твердой форме, формулы  $\text{M}_n(\text{HPO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , в которой М означает Са,  $n=1$ ,  $y=1$ ,  $z=0$ , 1 или 2; причем указанная фосфатная соль имеет содержание фосфата, выраженное в содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$ , от 30 до 50 вес.% фосфатной соли, отличающийся тем, что содержание примеси кадмия в указанной фосфатной соли ниже 0,40 в.ч./млн, способ включает следующие стадии:

а) выщелачивание источника фосфата первым водным раствором соляной кислоты с образованием выщелоченного раствора, состоящего из водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, и первой нерастворимой твердой фазой, содержащей примеси,

б) первое разделение на водную фазу, содержащую фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, и первую нерастворимую твердую фазу, содержащую примеси,

с) нейтрализация указанной водной фазы, содержащей фосфат-ионы и хлорид-ионы в растворе, при pH от 2,0 до 5,0, чтобы образовать водную среду, содержащую хлорид-ионы, и чтобы осадить фосфат-ионы в форме указанной фосфатной соли,

д) второе разделение на указанную водную среду, содержащую хлорид-ионы, и указанную фосфатную соль,

отличающийся тем, что стадии а) и б) осуществляют при температуре от 50 до 70°C в течение периода менее 2 ч,

при этом указанный первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию HCl от 8 до 15 вес.%, и нейтрализацию на стадии с) осуществляют в течение периода менее 1 ч, и

источник фосфата на стадии а) представляет собой любое сырье, содержащее более 10% фосфата, выраженного в весовом содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  в источнике фосфата.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия а) продолжается менее 1 ч, предпочтительно менее 30 мин, предпочтительно от 5 до 20 мин.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что указанный источник фосфата дополнительно характеризуется содержанием магния больше 1,5 вес.% в расчете на полный вес источника фосфата, и/или указанный источник фосфата со стадии а) выбран из группы, состоящей из фосфатной руды или вторичных источников фосфата, таких как зола.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что указанный первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию HCl от 8 до 13 вес.%, предпочтительно 12 вес.%, и/или в выщелоченном растворе мольное отношение HCl к Са составляет от 1,2 до 2,6, предпочтительно от 1,6 до 2,4.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что указанную нейтрализацию на стадии с)

осуществляют в присутствии основания, выбранного из карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или одной или нескольких солей кальция, натрия или аммония, или осуществляют в присутствии карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или соли кальция, растворимой в воде; причем указанная осажденная фосфатная соль является фосфатной солью кальция, а указанная водная среда содержит хлорид-ионы и ионы кальция, и/или

осуществляют в присутствии карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или соли кальция, растворимой в воде, причем указанная осажденная фосфатная соль является фосфатной солью кальция, а указанная водная среда является раствором хлорида кальция, имеющим содержание хлорида кальция от 8 до 20 вес.% раствора, предпочтительно от 12 до 20 вес.%, предпочтительно 15 вес.%, и/или

осуществляют в присутствии карбоната кальция, гидроксида кальция, оксида кальция или соли кальция, растворимой в воде, причем указанная осажденная фосфатная соль является фосфатной солью кальция, а указанная водная среда содержит хлорид-ионы и ионы кальция, образуя раствор хлорида кальция, и тем,

что основное соединение выбирают из гидроксида кальция, оксида кальция и солей кальция, солей натрия или солей калия, или солей аммония и добавляют в указанный раствор хлорида кальция, имеющий рН от 8 до 12, и твердую фазу, содержащую примеси, включающие соли магния.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что на стадии с) начальное значение рН ниже 5, предпочтительно составляет от 2,0 до 5,0, предпочтительно от 2,5 до 4,0, предпочтительно от 2,5 до 3,0, и/или

в указанную водную среду, содержащую хлорид-ионы, полученную на стадии d), добавляют основное соединение, чтобы образовать очищенную водную фазу, содержащую хлорид-ионы и имеющую рН от 8 до 12, предпочтительно от 9 до 10, и твердую фазу, содержащую примеси.

7. Способ по любому из предыдущих пп.1-6, отличающийся тем, что он дополнительно включает следующие стадии:

е) обработка всей или части указанной фосфатной соли, полученной на стадии d), водным раствором сильной кислоты, чтобы образовать суспензию первой фосфорной кислоты в растворе и вторую твердую фазу,

ф) третье разделение на первую фосфорную кислоту и указанную вторую твердую фазу.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что на стадии е) мольное отношение водного раствора сильной кислоты и указанной фосфатной соли, полученной на стадии d), составляет от 0,6 до 1,6.

9. Способ по любому из пп.7 или 8, отличающийся тем, что водный раствор сильной кислоты, используемый на стадии е), является водным раствором серной кислоты, и вторая твердая фаза, образованная на стадии е), содержит сульфат кальция полугидрат, сульфат кальция дигидрат или их смесь, причем добавление серной кислоты и, факультативно, воды к указанной фосфатной соли, чтобы образовать фосфорную кислоту, проводят при мольном отношении серной кислоты к указанной фосфатной соли от 0,9 до 1,1.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что вторую твердую фазу, полученную на стадии f) и содержащую сульфат кальция полугидрат, сульфат кальция дигидрат или их смесь, смешивают с кислым раствором, чтобы образовать твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат, и кислую водную фазу, содержащую фосфат-ионы.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что кислый раствор является раствором серной кислоты, а вторую твердую фазу, полученную на стадии f), также смешивают с указанной очищенной водной фазой по п.6, или с указанной водной средой, содержащей хлорид-ионы, полученной на стадии d), или с указанной водной средой по п.6, содержащей хлорид-ионы и ионы кальция, или с их смесями, чтобы образовать твердую фазу, содержащую сульфат кальция дигидрат и водную фазу, содержащую соляную кислоту, и/или

водную фазу, содержащую соляную кислоту, возвращают в цикл, чтобы образовать весь или часть указанного первого водного раствора соляной кислоты, используемого на стадии а).

12. Применение фосфатной соли, полученной согласно способу по любому из пп.1-11 в качестве компонента композиции, используемой в качестве исходного продукта для получения фосфорной кислоты.

13. Применение фосфатной соли, полученной согласно способу по любому из пп.1-11 в качестве компонента удобрения композиции.

14. Пищевая композиция, содержащая основной продукт, отличающаяся тем, что содержит фосфатную соль, полученную согласно способу по любому из пп.1-11.

15. Удобрительная композиция для применения в сельском хозяйстве, содержащая соль калия и/или источник органического или неорганического азота, содержащего атом азота, отличающаяся тем, что содержит фосфатную соль по любому из пп.1-11.

16. Способ получения композиции по п.15, отличающийся тем, что он включает стадии:

А) получают фосфатную соль способом по любому из пп.1-11,

В) смешивают указанную фосфатную соль, полученную на стадии А), с солью калия и/или источником органического и неорганического азота, содержащим атом азота.

17. Способ по любому из пп.1-11, в котором дополнительно добавляют серную кислоту и воду, к указанной фосфатной соли, чтобы образовать простой суперфосфат (SSP).

18. Способ по п.17, в котором дополнительно добавляют фосфорную кислоту.

19. Способ получения по любому из пп.1-11, дополнительно включающий добавление серной кислоты и аммиака или соли аммония к указанной фосфатной соли, чтобы образовать моноаммоний фосфат или диаммоний фосфат, причем серную кислоту добавляют до аммиака.

20. Способ получения композиции по п.15, предназначенной для сельского хозяйства, включающий следующие стадии:

А) получение фосфатной способом по любому из пп.1-11 и

В) добавление серной кислоты, источника органического или неорганического азота, содержащего атом азота, и/или соли калия к указанной фосфатной соли, полученной на стадии А), чтобы образовать композицию, содержащую фосфор, азот и/или калий.

21. Способ получения по любому из пп.1-11, дополнительно включающий стадии добавления фосфорной кислоты и воды к указанной фосфатной соли, чтобы образовать тройной суперфосфат (TSP).

22. Способ получения по п.21, в котором дополнительно добавляют серную кислоту.

23. Способ получения по любому из пп.1-11, дополнительно включающий стадию добавления соли калия к указанной фосфатной соли, чтобы образовать соль фосфата калия.

24. Способ получения по любому из пп.1-11, включающий следующие стадии:

А) получение фосфатной соли способом по любому из пп.1-11,

В) добавление фосфорной кислоты к указанной фосфатной соли, полученной на стадии А), чтобы образовать монокальциевую соль фосфата, полученного на стадии А), и при весовом отношении фосфорной кислоты к указанной фосфатной соли от 0,5 до 0,65, чтобы получить монокальций фосфат (MCP).

25. Способ по любому из пп.1-11, дополнительно включающий стадию добавления фосфорной кислоты к указанной фосфатной соли, чтобы образовать монокальциевую соль фосфата, при весовом отношении фосфорной кислоты к указанной фосфатной соли меньше 0,5, чтобы получить монодикальций фосфат (MDCP).

