(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105939962 A
(43)申请公布日 2016.09.14

(21)申请号 201480072056.6

(22)申请日 2014.12.02

(30)优先权数据
2013/0806 2013.12.02 BE
PCT/EP2013/075251 2013.12.02 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/076250 2014.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/082468 FR 2015.06.11

(71)申请人 艾可弗斯股份有限公司
地址 比利时新鲁汶

(72)发明人 M·塔基姆

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陆蔚 乐洪咏

(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)

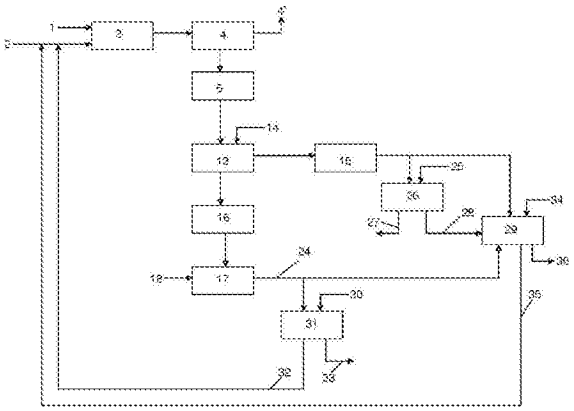
权利要求书4页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

用于农业和食品工业的磷酸盐源

(57)摘要

本发明涉及固体形式的具体通式为$M_n(HPO_4)y.zH_2O$的磷酸盐，其中M是Na、K、NH_4，n＝2，y＝1；或M是Ca，n＝1，y＝1；或M是Al或Fe，n＝2，y＝3；其中z是0、1或2；所述磷酸盐具有以P_2O_5表示的磷酸根含量为所述磷酸盐的30-50重量%，其特征在于其镉含量低于0.40ppm。



CN 105939962 A

1.磷酸盐，其为固体形式且具体通式为$M_n(HPO_4)y.zH_2O$，其中M是Na、K、NH4，n＝2，y＝1；或M是Ca，n＝1，y＝1；或M是Al或Fe，n＝2，y＝3；其中z是0、1或2；所述磷酸盐具有以P_2O_5表示的磷酸根含量为所述磷酸盐的30-50重量％，优选为36-45重量％，其特征在于，在所述磷酸盐中的镉含量低于0.40ppm，优选低于0.30ppm，优选低于0.20ppm，具体低于0.10ppm。

2.如权利要求1所述的磷酸盐，其特征在于，Ra^{226}含量小于100Bq/kg，优选小于50Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg。

3.如权利要求1或2所述的磷酸盐，其特征在于，镁含量小于或等于20ppm。

4.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐中铀含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，具体小于800Bq/kg，所述铀含量通过U^{234}、U^{235}和U^{238}的各自含量确定。

5.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐中Pb^{210}含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，优选小于800Bq/kg，具体是小于500Bq/kg。

6.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐中Po^{210}含量小于300Bq/kg，优选小于200Bq/kg，优选小于150Bq/kg。

7.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐是优选具有15-30重量％的钙含量的磷酸钙盐。

8.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐可以固体颗粒聚集体形式存在，其具有500μm至5mm之间，优选为500μm至3mm之间，优选为1-2mm的直径。

9.如权利要求1-7中任一项所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐可以固体颗粒聚集体形式存在，其具有小于500μm，优选为50-500μm，优选为100-200μm的直径。

10.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐还含有以下含量的一种或多种金属杂质：小于280ppm的锶含量或小于3ppm的镍含量或小于5ppm的铊含量或小于3ppm的铅含量或小于15ppm的锰含量或小于3ppm的钼含量。

11.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐，其特征在于，所述磷酸盐由选自下组的磷酸盐源制备：磷酸盐矿石或次级磷酸盐源，例如灰或磷酸盐源中含有大于10重量％以P_2O_5含量表示的磷酸根的任何其它原材料。

12.如前述任一项权利要求所述的磷酸盐的用途，所述磷酸盐用作用于农业用途的组合物、食物组合物中的成分，或所述磷酸盐作为制备磷酸、磷酸一钙、磷酸一二钙、过磷酸钙或三元过磷酸钙、磷酸铵盐、磷酸钾盐、或包含磷酸基团的肥料化合物的起始材料。

13.制备如权利要求1-12中任一项所述的磷酸盐的方法，所述方法包括以下步骤：

a)用第一盐酸水溶液浸提磷酸盐源，形成由含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相组成的侵蚀液体，

b)在含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相之间进行第一次分离，

c)以足够形成含有氯离子的水性介质并足够以所述磷酸盐形式沉淀所述磷酸根离子的pH中和所述含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相，

d)在所述含有氯离子的水性介质与所述磷酸盐之间进行第二次分离，

其特征在于，步骤a)和b)在50-70℃的温度下持续进行小于2小时，且所述第一盐酸水溶液具有小于或等于15重量％的HCl浓度。

14.如前述权利要求所述的方法，其特征在于，步骤a)持续小于1小时，优选小于30分钟，优选为5-20分钟。

15.如权利要求13或14所述的方法，其特征在于，步骤c)中进行的中和进行小于4小时，优选小于2小时，优选小于1小时。

16.如权利要求13-15中任一项所述的方法，其特征在于，以所述磷酸盐源的总重量为基准计，所述磷酸盐源可具有高于1.5重量%的镁含量。

17.如权利要求13-16中任一项所述的方法，其特征在于，所述磷酸盐含有少于5重量%原始包含在所述磷酸盐源中的镁。

18.如权利要求13-17中任一项所述的方法，其特征在于，步骤a)的磷酸盐源选自下组：磷酸盐矿石或次级磷酸盐源，例如灰或磷酸盐源中含有大于10重量%以P_2O_5含量表示的磷酸根的任何其它原材料。

19.如权利要求13-18中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一盐酸水溶液具有8-13重量%，优选为12重量%的HCl浓度。

20.如权利要求13-19中任一项所述的方法，其特征在于，在所述侵蚀液体中，HCl和Ca的摩尔比为1.2-2.6，优选为1.6-2.4。

21.如权利要求13-20中任一项所述的方法，其特征在于，在碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或一种或多种钙盐、钠盐或铵盐存在下进行步骤c)中的所述中和。

22.如权利要求13-21中任一项所述的方法，其特征在于，在碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或溶于水的钙盐存在下进行步骤c)中的所述中和；所述沉淀的磷酸盐是磷酸钙盐，所述水性介质含有氯离子和钙离子。

23.如权利要求13-22中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤c)中，pH低于5，优选为2.0-5.0，优选为2.5-4.0，具体为2.5-3.0。

24.如权利要求13-23中任一项所述的方法，其特征在于，在碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或溶于水的钙盐存在下进行步骤c)中的所述中和；所述沉淀的磷酸盐是磷酸钙盐，所述水性介质是氯化钙溶液，其具有氯化钙含量为所述溶液的8-20重量%，优选为12-20重量%，优选为约15重量%。

25.如权利要求13-24中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤d)中得到的含有氯离子的水性介质中添加碱性化合物以形成含有氯离子的，pH为8-12，优选为9-10的纯化的水相，和含有杂质的固体相。

26.如权利要求13-25中任一项所述的方法，其特征在于，在碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或溶于水的钙盐存在下进行步骤c)中的所述中和步骤；所述沉淀的磷酸盐是磷酸钙盐，所述水性介质含有形成氯化钙溶液的氯离子和钙离子；且将选自氢氧化钙、氧化钙或钙盐、钠盐或钾盐或铵盐的碱性化合物加入到所述纯化的氯化钙溶液中，形成pH为8-12的纯化的氯化钙溶液和含有以镁盐形式存在的杂质的固体相。

27.如权利要求13-26中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括以下步骤：

e)用强酸水溶液侵蚀在步骤d)中得到的所述磷酸盐的全部或部分，以形成溶解的第一磷酸和第二固体相的悬浮液，

f)在第一磷酸和所述第二固体相之间进行第三次分离。

28.如权利要求27所述的方法，其特征在于，在步骤e)中，强酸水溶液和步骤d)中得到

的所述磷酸盐的摩尔比为0.6-1.6。

29.如权利要求27或28所述的方法，其特征在于，步骤e)中使用的强酸的水溶液是硫酸水溶液，在步骤e)中形成的第二固体相包含半水合硫酸钙、二水合硫酸钙或它们的混合物。

30.如权利要求27-29中任一项所述的方法，其特征在于，将在步骤f)中得到的并且包含半水合硫酸钙、二水合硫酸钙或它们的混合物的第二固体相与酸溶液混合，以形成包含二水合硫酸钙的固体相和包含磷酸根离子的酸性水相。

31.如前述权利要求所述的方法，其特征在于，所述酸溶液是硫酸溶液，并且也将所述步骤f)中得到的第二固体相与如权利要求25或26所述的纯化的水相、或步骤d)中得到的含有氯离子的水性介质、或如权利要求24所述的含有氯离子和钙离子的水性介质、或它们的混合物混合，以形成含有二水合硫酸钙的固体相和含有盐酸的水相。

32.如权利要求30或31所述的方法，其特征在于，回收所述含有盐酸的水相以形成在步骤a)中使用的所述第一盐酸水溶液的全部或部分。

33.如权利要求13-32中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法持续进行。

34.如权利要求13-33中任一项所述的方法，其特征在于，在包括2-12个隔室的并流反应器中实施步骤a)。

35.如权利要求13-34中任一项所述的方法，其特征在于，在包括2-12个隔室的并流反应器中实施步骤a)。

36.如权利要求12所述的磷酸盐的用途，其特征在于，使用如权利要求13-35中任一项所述的方法制备所述磷酸盐。

37.如权利要求12或36所述的用途，其特征在于，所述用于农业的组合物是肥料组合物，其是液体或可溶于水，或所述食物组合物是用于动物或牲畜饲料或人类食品的组合物。

38.一种组合物，其包含如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐。

39.如前述权利要求所述的组合物，其特征在于，所述组合物是食物组合物并且还包含基本食物材料。

40.一种制备如前述权利要求所述的组合物的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)将在A)中获得的所述磷酸盐与基本食物材料混合。

41.如权利要求38所述的组合物，其特征在于，其为用于农业用途的组合物，所述用于农业用途的组合物还包含钾源和/或氮源以优选地形成肥料组合物，具体为液体肥料组合物，或部分或完全溶于水的组合物。

42.一种制备如前述权利要求所述的组合物的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)将所述磷酸盐与钾源和/或氮源混合；

43.一种制备过磷酸钙(SSP)的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的

磷酸盐，

B)在步骤A)中得到的所述磷酸盐中加入硫酸、和任选的磷酸、水以形成SSP。

44.一种制备磷酸二氢铵(MAP)或磷酸氢二铵(DAP)的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的所述磷酸盐中加入硫酸和氨或铵盐以形成磷酸二氢铵或磷酸氢二铵，优选地，在加入所述氨之前加入所述硫酸。

45.一种制备NPK组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的所述磷酸盐中加入硫酸、氮源或钾源或两者，以形成所述NPK组合物。

46.一种制备磷酸的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的所述磷酸盐中加入硫酸和任选的水以形成磷酸；硫酸和所述磷酸盐的摩尔比为0.9-1.1。

47.一种制备三元过磷酸钙(TSP)的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在步骤A)中得到的所述磷酸盐中加入磷酸、和任选的硫酸、水以形成TSP。

48.一种制备磷酸一钙(MCP)的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的磷酸盐中加入磷酸以形成磷酸一钙；磷酸和所述磷酸盐的重量比为0.5-0.65。

49.一种制备磷酸一二钙(MDCP)的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的磷酸盐中加入磷酸以形成磷酸一二钙；磷酸和所述磷酸盐的重量比小于0.5。

50.一种制备磷酸钾的方法，所述方法包括以下步骤：

A)优选使用权利要求13-35中任一项所述的方法制备如权利要求1-11中任一项所述的磷酸盐，

B)在A)中得到的所述磷酸盐中加入钾源和任选的酸，以形成所述磷酸钾盐。

用于农业和食品工业的磷酸盐源

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高纯度的磷酸盐，即其具有低含量的杂质，特别是放射性杂质和/或源自元素周期表的重金属或过渡金属的杂质。本发明还涉及制备所述磷酸盐的方法以及所述磷酸盐在用于农业或食品工业的制剂或组合物中或在制备所述制剂或组合物过程中的应用。优选地，所述磷酸盐可用于制备过磷酸钙(SSP)、三元过磷酸钙(TSP)、磷酸二氢铵(MAP)、磷酸氢二铵(DAP)、磷酸、NPK肥料、磷酸一钙(MCP)或磷酸一二钙(mono-dicalcium phosphate，MDCP)。

[0002] 发明背景

[0003] 磷酸盐通常用于肥料组合物中，例如肥料或食物组合物，从而促进磷分别分散进入土壤或动物或人类食物中。

[0004] 然而在农业领域，肥料是可对环境，特别是对耕地产生严重损害的化合物。考虑到密集使用矿物肥料来增加营养物，例如氮或磷的供应，如果这些营养物含有过量的杂质，则会永久性地污染土壤。磷酸盐的是为土壤供应磷的优选源。它们通常由天然含有高含量金属(包括镉、铅、汞、铀、铬或砷)的磷矿石制备或衍生。在耕地中这些有毒元素的分散引起了所述耕地持续的环境污染。此外，会在耕种在这些土壤上的食物中、水中并最终在人类或动物体内发现一些这些元素。已知的几类肠胃、肺部或肾脏疾病是由于过量存在的有毒元素引起的。

[0005] 农业中常用的磷酸盐包括过磷酸钙(SSP)、三元过磷酸钙(TSP)或磷酸钙盐，例如磷酸氢钙(DCP)。磷酸氢钙有磷矿石制备。例如，WO2004/002888阐述了通过包括以下步骤的方法制备磷酸盐：

[0006] -通过盐酸水溶液在磷矿石上进行至少一次侵蚀，形成侵蚀液体，

[0007] -在侵蚀液体中，含有杂质的不溶的固体相与含有溶解磷酸根离子、氯离子和钙离子的单独水相之间进行第一次分离，

[0008] -通过有机萃取剂萃取含有磷酸根离子、氯离子和钙离子的水溶液，从而形成含有氯离子和钙离子的水性萃取相以及含有磷酸的有机萃取相，以及

[0009] -通过水性再萃取剂再次萃取有机萃取相，从而分离含有磷酸根离子的水性再萃取相，并且可能的话浓缩水性再萃取相以形成纯磷酸的水溶液。

[0010] 所述方法在环境温度下进行，得到P_2O_5含量为36.27重量%和Ca含量为28.9重量%的磷酸氢钙。主要为重金属，包括镉、砷、镍或铅的杂质的含量分别为0.65ppm、2.01ppm、3.5ppm和3.7ppm。考虑将所述盐用于肥料或动物饲料中。

[0011] WO2005/066070说明了另一种用于在环境温度下蚀刻磷矿石以形成磷酸氢钙沉淀的方法。该方法包括以下步骤：

[0012] 用盐酸水溶液浸提(digestion)磷酸盐岩，形成由水相(在其中磷酸钙在溶液中)和含有杂质的不溶的固体相组成的侵蚀液体，

[0013] -在侵蚀液体的不溶的固体相与水相之间进行第一次分离，

[0014] -以第一pH预先中和含有溶解的磷酸钙的水性介质，形成杂质沉淀，所述第一pH低

于大部分溶解的磷酸钙以磷酸一氢钙(DCP)形式沉淀时的pH，

[0015] -分离从之前中和的水性介质中沉淀出的杂质，

[0016] -以第二pH随后中和所述之前中和的水性介质，形成DCP的沉淀，所述第二pH高于前述第一pH，以及

[0017] -在随后中和的水性介质(其是氯化钙的水溶液)和沉淀的DCP之间进行第二次分离。

[0018] 申请人观察到，通过此方法得到的沉淀的DCP含有0.46ppm的镉。

[0019] 相似地，FR2115244说明了通过使用稀释的盐酸侵蚀磷矿石来制备沉淀的DCP的方法。当液体相在能形成DCP沉淀的碱性化合物存在下，在经过两个中和阶段的同时，分离了源自该反应的不可溶物质。申请人发现，源自该方法的DCP中的重金属含量比源自上文所述的WO2005/066070的方法的DCP中的重金属含量高。镉的含量为1.3ppm。

[0020] 同样，Casacuberta等人在《危险材料杂志(Journal of hazardous materials)》，2009,170,814-823中强调了几个磷酸氢钙(DCP)的样品中的放射性元素含量。该文件中提及的DCP样品1-4、9和10通过以下方法制备：在盐酸中浸提磷矿石并随后中和得到的水相以沉淀DCP。U^{234},U^{238}和Pb^{210}的含量高，依次分别为900Bq/kg、1100Bq/kg和2000Bq/kg，即，仅这三种放射性元素的含量已约为4000Bq/kg。Casacuberta等人解释说这些高含量的铀和铅是由于这些元素在酸性介质中的溶解度，以及在制备磷酸氢钙沉淀的过程中伴随着这些元素以盐的形式的沉淀。在这些样品中镉含量在0.44-6.5ppm之间变化。

[0021] 相似地，Taro等(日本公开74/148,685和74/148,686)突出说明了使用盐酸溶液进行的磷矿石在酸性介质中的分解以制备磷酸三钙。同样，Hiroaki等说明了由磷酸盐岩制备磷酸氢钙(日本公开78/101959)。用盐酸溶液在70℃下处理所述岩石3小时。以同样的方式，Raman Gopaliyengar等阐述了用盐酸的浓缩溶液处理磷酸盐岩随后用铵盐中和(印度专利116,950)。

[0022] 在某些条件下，还必须控制镁的含量。磷酸氢钙(DCP)中的镁来自用于制备DCP的磷酸盐源。磷酸盐源中过高的镁含量，即磷酸盐源中的镁大于1重量%会在用酸排出磷酸盐源的过程中对侵蚀液体的处理产生问题。因此通常，由具有低含量镁(在磷酸盐源中小于1重量%)的磷酸盐源制备所述磷酸盐。

[0023] 当使用各种磷酸盐源时，可减少磷酸盐(例如磷酸氢钙)中放射性元素或金属的含量以限制它们对于土壤或在这些土壤中生长的食物的污染的风险。

[0024] 本发明旨在提供一种磷酸盐，其适合在用于农业或食品工业的制剂或组合物中使用，或者其适合用于制备用于农业或食品工业的制剂或组合物，其中减少了放射性元素或金属杂质或重金属或过渡金属的至少一部分含量。本发明还旨在提供一种制备所述可变磷酸盐的方法，即可使用广泛范围的磷酸盐源的盐而不论其质量。

发明内容

[0025] 根据第一方面，本发明涉及固体形式的磷酸盐，其具有通式$M_n(HPO_4)y.zH_2O$，其中M是Na、K、NH_4，n＝2，y＝1；或M是Ca，n＝1，y＝1；或M是Al或Fe，n＝2，y＝3；其中z是0、1或2；所述磷酸盐的磷酸根含量以P_2O_5含量表示，为磷酸盐的30-50重量%。

[0026] 本发明所述的磷酸盐可具有含量少于0.4ppm的镉。本发明所述的磷酸盐可具有含

量低于或等于20ppm，优选低于15ppm，优选低于10ppm的镁。

[0027] 本发明所述的磷酸盐还可具有含量小于500Bq/kg，优选小于300Bq/kg，优选小于200Bq/kg的Po^{210}。

[0028] 本发明所述的磷酸盐可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的Ra^{226}。

[0029] 优选地，所述磷酸盐可具有含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，具体是小于800Bq/kg的铀所述铀含量是指U^{234}、U^{235}和U^{238}各含量的总和。

[0030] 所述磷酸盐可具有含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，优选小于800Bq/kg，具体是小于500Bq/kg的Pb^{210}。

[0031] 与现有技术中相当的磷酸盐相比，在根据本发明的磷酸盐中铀(U^{234}、U^{235}和U^{238})、Pb^{210}、Po^{210}、Ra^{226}或镁或镉的含量显著减少。像这样如上文提到的，Casacuberta等描述的通过湿法得到的一系列DCP样品，其铀(U^{234}和U^{238})、Po^{210}、Pb^{210}和镁的含量依次分别为2000Bq/kg、1000Bq/kg、2000Bq/kg and和200ppm。根据本发明，所述磷酸盐具有低含量的放射性元素，以用于农业或食品和饲料。根据本发明，所述磷酸盐可含有本发明中提及的放射性元素的一种或多种含量以及本发明中提及的一种或多种金属含量。除了低含量的镉之外，所述磷酸盐可具有本发明中提及的一种或多种含量的Po^{210}、Pb^{210}、U^{234}、U^{235}、U^{238}、Ra^{226}、Ra^{228}、K^{40}、Th^{228}、Th^{230}或Th^{232}。与放射性元素(即放射性核素)有关的含量表述对应于放射性核素的活性，以每公斤考虑的产物，例如每公斤本发明的磷酸盐的Bq表示。

[0032] 根据本发明的第二方面，提供了一种制备所述磷酸盐的方法。所述方法包括润湿且非加热方法(即磷矿石的煅烧)。根据本发明的方法包括以下步骤：

[0033] a)用第一盐酸水溶液浸提磷酸盐源，形成由含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相组成的侵蚀液体，

[0034] b)在含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相之间进行第一次分离，

[0035] c)以足够形成含有氯离子的水性介质并足够以所述磷酸盐形式沉淀所述磷酸根离子的pH中和所述含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相，

[0036] d)在所述含有氯离子的水性介质与所述磷酸盐之间进行第二次分离，

[0037] 其特征在于，步骤a)和b)在50-70℃的温度下进行。

[0038] 相比于现有技术，所述磷酸盐具有的放射性元素(例如铀、钋或Pb^{210})和金属(例如镁或镉)的含量减少，这归功于在50-70℃的温度下实施了所述方法的步骤a)和b)。

[0039] 包括浸提磷酸盐源的步骤a)可持续小于1小时，优选小于30分钟，优选在5分钟和20分钟之间，具体为15分钟。在所述相对短的浸提磷酸盐源的过程中也可控制放射性或金属元素的含量。通过控制浸提磷酸盐源时使用的温度和/或时间，杂质(放射性或金属元素)的量较低，同时保持快速且经济的可行的反应。

[0040] 步骤c)中进行的中和过程可进行小于4小时，优选小于2小时，优选小于1小时，具体为35-50分钟。

[0041] 考虑到其纯度，即归功于其低含量的放射性元素，本发明所述的磷酸盐可直接用作用于农业的组合物或食物组合物的一种成分。本发明所述的磷酸盐也可用于制备磷酸二氢铵或磷酸氢二铵。本发明所述的磷酸盐也可用于制备三元过磷酸钙或过磷酸钙。本发明

所述的磷酸盐也可用于制备具有低含量放射性元素的高纯度磷酸。本发明所述的磷酸盐也可用于制备优选具有减少的含量的铀、Po^{210}、Pb^{210}和/或镉的硫酸钙或氯化钙。本发明的所述磷酸盐也可用于制备磷酸一钙(MCP)或磷酸一二钙(MDCP)。

[0042] 本发明还提供包含所述磷酸盐或上述提及的化合物中的一种的组合物，所述组合物由本发明所述的磷酸盐制备。

[0043] 本发明所述的方法也使我们能使用低级别的磷酸盐源，即所述源具有低的磷酸根含量，所述磷酸根含量以磷酸盐源中P_2O_5的重量百分数表示，或相对于现有技术所述的方法，所述源含有高的杂质含量。

附图说明

[0044] 图1显示了根据本发明实施方式的具体形式所述的磷酸盐的制备方法的框图。

[0045] 发明详述

[0046] 根据本发明，提供大量减少了金属或放射性杂质的磷酸盐。所述磷酸盐中磷酸根含量以P_2O_5含量表示为磷酸盐的30-50重量%，优选为磷酸盐的36-45重量%。所述磷酸盐可以固体形式存在。

[0047] 所述磷酸盐可具有通式，$M_n(HPO_4)y.zH_2O$，其中

[0048] M是Na、K、NH_4，n＝2，y＝1；或M是Ca，n＝1，y＝1；或M是Al或Fe，n＝2，y＝3；并且其中z是0、1或2。

[0049] 本发明所述的磷酸盐还可具有含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，具体是小于800Bq/kg的铀。所述铀含量由U^{234}、U^{235}和U^{238}的各个含量决定。所述磷酸盐可具有含量小于800Bq/kg，优选小于600Bq/kg，优选小于500Bq/kg，具体是小于400Bq/kg的铀U^{234}。所述磷酸盐可具有含量小于900Bq/kg，优选小于700Bq/kg，优选小于500Bq/kg，具体是小于400Bq/kg的铀U^{238}。所述磷酸盐可具有含量小于100Bq/kg，优选小于75Bq/kg，优选小于50Bq/kg，具体是小于20Bq/kg的铀U^{235}。

[0050] 本发明所述的磷酸盐可具有含量小于1500Bq/kg，优选小于1000Bq/kg，优选小于800Bq/kg，具体是小于5 00Bq/kg的Pb^{210}。

[0051] 本发明所述的磷酸盐可具有含量小于500Bq/kg，优选小于300Bq/kg，优选小于200Bq/kg，具体是小于150Bq/kg的Po^{210}。

[0052] 本发明所述的磷酸盐可具有含量小于100Bq/kg，优选小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，具体是小于10Bq/kg的Th^{228}。本发明所述的磷酸盐可具有含量小于100Bq/kg，优选小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，具体是小于10Bq/kg的Th^{230}。本发明所述的磷酸盐可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于1Bq/kg的Th^{232}。

[0053] 本发明所述的磷酸盐可含有钍，钍的含量由Th^{230}、Th^{228}和Th^{232}的各个含量决定，其中所述钍的含量小于150Bq/kg，优选小于100Bq/kg，优选小于50Bq/kg，具体是小于20Bq/kg。

[0054] 本发明所述的磷酸盐可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的Ra^{226}。本发明所述的磷酸盐可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg更具体的是小于1Bq/kg的Ra^{228}。本发明所述的磷酸盐可含有镭，镭的含量由R^{226}和R^{228}的各自含量决定，其中所述镭的含量小于100Bq/

kg，优选小于50Bq/kg，优选小于20Bq/kg，具体是小于10Bq/kg，更具体是小于5Bq/kg。

[0055] 本发明所述的磷酸盐还可具有含量小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，优选小于5Bq/kg的K^{40}。

[0056] 优选地，本发明所述的磷酸盐是磷酸钙盐，其具有通式$Ca(HPO_4).zH_2O$，其中z是0、1或2；具体地，磷酸钙盐具有通式$Ca(HPO_4).2H_2O$。所述磷酸钙盐中磷酸根含量以P_2O_5含量表示，为磷酸盐的30-50重量％，钙含量为磷酸盐的15-30重量％。优选地，所述磷酸钙盐中磷酸根含量以P_2O_5含量表示，为磷酸盐的33-45重量％，钙含量为磷酸盐的15-30重量％。优选地，所述磷酸钙盐中磷酸根含量以P_2O_5含量表示，为磷酸盐的36-45重量％，钙含量为磷酸盐的15-30重量％。

[0057] 除了低含量的放射性杂质(所述放射性杂质包括一种或多种上文详细描述的放射性元素，例如U^{234}、U^{235}、U^{238}、Po^{210}、Th^{228}、Th^{230}、Th^{232}、K^{40}、Ra^{226}、Ra^{228}或Pb^{210})外，本发明所述的磷酸盐可具有低含量的金属杂质，例如重金属和过渡金属杂质。或者或伴随本申请所述的一种或多种放射性元素的含量，所述磷酸盐可具有一种或多种如下文所述的金属含量。

[0058] 具体地，所述磷酸盐可具有含量小于300ppm，优选小于280ppm，优选小于250ppm，具体小于100ppm的锶。

[0059] 所述磷酸盐可具有含量小于50ppm，优选小于25ppm，优选小于10ppm的钡。

[0060] 所述磷酸盐可具有含量小于10ppm，优选小于5ppm，优选小于1ppm的钴。

[0061] 所述磷酸盐可具有含量小于10ppm，优选小于5ppm，优选小于1ppm的汞。

[0062] 所述磷酸盐可具有含量小于5ppm，优选小于3ppm，优选小于1.6ppm，具体小于1ppm的砷。

[0063] 所述磷酸盐可具有含量小于10ppm，优选小于5ppm，优选小于1ppm的铜。

[0064] 所述磷酸盐可具有含量小于100ppm，优选小于50ppm，优选小于35ppm的锌。

[0065] 所述磷酸盐可具有含量小于150ppm，优选小于100ppm，优选小于75ppm的铬。

[0066] 所述磷酸盐可具有含量小于3ppm，优选为2.5ppm的镍。

[0067] 所述磷酸盐可具有含量小于5ppm，优选小于2.5ppm，优选小于1ppm的钍。

[0068] 所述磷酸盐可具有含量小于3ppm，优选小于2ppm，优选小于1.5ppm的铅。

[0069] 所述磷酸盐可具有含量小于0.40ppm，优选小于0.30ppm，优选小于0.20ppm，具体小于0.10ppm的镉。

[0070] 所述磷酸盐可具有含量小于20ppm，优选小于15ppm，优选小于10ppm，具体小于5ppm，更具体小于2.8ppm的锰。

[0071] 所述磷酸盐可具有含量小于3ppm，优选小于2ppm，优选小于1ppm的钼。

[0072] 本发明所述的磷酸盐可具有含量低于或等于20ppm，优选低于15ppm，优选低于10ppm的镁。所述磷酸盐可含有小于5重量％，优选小于3重量％，优选小于2.5重量％，具体小于1重量％的原本包含在所述磷酸盐源中的镁。

[0073] 本发明所述的磷酸盐可任选地具有含量小于1000ppm，优选小于750ppm，具体小于500ppm的金属杂质，所述金属杂质的含量根据所述磷酸盐中钡、钴、汞、锰、镁、钼、锶、钍、镉、砷、铜、铅、锌、镍和铬的各自含量确定。

[0074] 本发明所述的磷酸盐可以固体颗粒聚集体形式存在，其具有500μm至5mm之间，优选为500μm至3mm之间，优选为1-2mm的直径。

[0075] 或者，本发明所述的磷酸盐可以固体颗粒聚集体形式存在，其具有小于500μm，优选为50-500μm，优选为100-200μm的直径。

[0076] 优选地，所述磷酸盐可由选自下组的磷酸盐源制备：磷矿石或次级磷酸盐源(例如灰、如飞灰(骨粉(bone ash)或骨浆料，或源自污水污泥的焚化的灰)或含有大于10％以P_2O_5含量表示的磷酸盐的任何其它原材料(即含有10重量％P_2O_5的其它任何原材料)。磷矿石和次级磷酸盐源通常包含大于10重量％的P_2O_5，优选大于15重量％的P_2O_5，优选大于20重量％的P_2O_5。

[0077] 所述磷酸盐在室温(20℃)下可具有0.01-2重量％的水溶解度。当所述磷酸盐是磷酸钙盐时，其在室温(20℃)下可具有0.01-0.1重量％的水溶解度。

[0078] 本发明的所述磷酸盐，优选是磷酸钙盐，可用作用于农业用途的组合物、食物组合物中的一种成分，或其可用作制备磷酸、过磷酸钙或三元过磷酸钙、磷酸一钙(MCP)、磷酸一二钙(MDCP)、磷酸铵盐(磷酸二氢铵或磷酸氢二铵)、磷酸钾盐或NPK肥料化合物的起始材料。

[0079] 本发明的所述磷酸盐，优选是磷酸钙盐，可与一种或多种化合物(包括水、硫酸、磷酸、氮源或钾源、或它们的混合物)组合并将它们混合以优选地形成固体颗粒聚集体，所述固体颗粒聚集体适合用作用于农业的组合物或食物组合物的一种成分。所述氮源可以是氨、脲、硝酸盐、铵盐(例如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵或它们的混合物)、或含有氮原子的有机或无机氮的另一源。所述钾源可以是钾盐，例如氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、硫酸钾和硫酸镁的混合物、或它们的混合物。如果与任意上述反应物的反应没有完成，所述固体颗粒聚集体可包括本发明所述的磷酸盐。当所述磷酸盐与硫酸和任选的水组合时，可形成过磷酸钙(SSP)。当所述磷酸盐与磷酸和任选的水和硫酸组合时，可形成三元过磷酸钙(TSP)。磷酸和磷酸盐的重量比为0.5-0.65。TSP中磷酸根含量通常为40-55重量％的P_2O_5。当所述磷酸盐与硫酸、所述氮源和任选的水和/或磷酸组合时，可形成磷酸二氢铵(MAP)、磷酸氢二铵(DAP)或两者的混合物。当所述磷酸盐与硫酸和钾源和任选的水和/或磷酸组合时，可形成磷酸钾盐。当所述磷酸盐与所述氮源、所述钾源和任选的水和/或磷酸和/或硫酸组合时，可形成“NPK”组合物。术语“NPK”是指含有氮、钾、磷或它们的混合物的组合物。优选地，根据所述组合物的总重量，NPK组合物可包含不同或相同含量(以重量计)的磷、氮或钾。磷、氮或钾的含量可根据组合的化合物和它们各自的性质调整。当所述磷酸盐与足量的磷酸组合时，可形成磷酸一钙。磷酸和磷酸盐的重量比为0.5-0.65。当所述磷酸盐与足量的磷酸组合时，可形成磷酸一二钙。磷酸和磷酸盐的重量比小于0.5。在各种前述方法中使用的磷酸优选具有45-60％，优选50-55％，优选为约54％的以P_2O_5重量百分数表示的磷酸盐含量。

[0080] 本发明所述的磷酸盐可通过使用以下步骤的方法制备：

[0081] a)用第一盐酸水溶液浸提磷酸盐源，形成由含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相组成的侵蚀液体，

[0082] b)在含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相和含有杂质的第一不溶的固体相之间进行第一次分离，

[0083] c)以足够形成含有氯离子的水性介质并足够以所述磷酸盐形式沉淀所述磷酸根离子的pH中和所述含有溶解的磷酸根离子和氯离子的水相，

[0084] d)在所述含有氯离子的水性介质与所述磷酸盐之间进行第二次分离，

[0085] 其特征在于，步骤a)和b)在50-70℃的温度下进行。

[0086] 本发明的所述方法还可包括干燥在步骤d)中得到的磷酸盐的步骤。

[0087] 包括浸提磷酸盐源的步骤a)可持续小于2小时，优选小于1小时，优选小于30分钟，具体在5分钟和20分钟之间，更具体为15分钟。减少浸提步骤的持续时间减少了在步骤b)中得到的磷酸盐中的金属含量，例如锰含量。

[0088] 步骤c)中进行的中和过程可进行小于4小时，优选小于2小时，优选小于1小时，具体为35-50分钟。

[0089] 包含在步骤a)中得到固体相中并在步骤b)中分离的杂质可以是金属杂质或放射性元素或不溶材料。包含在固体相中的放射性元素可以是一种或多种以下元素：U^{234}、U^{235}、U^{238}、Po^{210}、Th^{228}、Th^{230}、Th^{232}、K^{40}、Ra^{226}、Ra^{228}或Pb^{210}。金属元素可以是任意的以下金属元素：钡、钴、汞、锰、镁、钼、锶、钍、镉、砷、铜、铅、锌、镍和铬。在50-70℃，优选55-65℃的温度下实施步骤a)和b)可能帮助或不能帮助控制放射性杂质的沉淀。此外，即使磷酸盐源中富含镁，在50-70℃的温度下实施所述方法有助于控制侵蚀液体的粘度并且避免所述岩石的排出反应的过程问题。如上所述，当步骤a)和b)进行一段短的反应时间，增加了所述包含氯离子和在步骤d)中得到的磷酸盐的水性介质的纯度。因此，在所述包含氯离子和在本发明的方法的步骤d)中得到的所述磷酸盐的水性介质中严格限制放射性杂质和/或金属杂质的存在。

[0090] 步骤a)中使用的所述磷酸盐可选自下组：磷矿石或次级磷酸盐源(例如灰，如飞灰(骨粉或骨浆料，或源自污水污泥的焚化的灰)或在原材料中含有大于10％以P_2O_5重量百分数表示的磷酸根的任何其它原材料。本文中所用的灰可包括在灰中含有大于10重量％以P_2O_5重量百分数表示的磷酸根，优选大于15重量％的P_2O_5。

[0091] 以所述磷酸盐源的总重量为基准计，所述磷酸盐源可含有高于1.5重量％的镁含量。优选地，以所述磷酸盐源的总重量为基准计，所述磷酸盐源的镁含量可为1.5-20重量％，优选为1.5-10重量％。

[0092] 在此方法的步骤a)中使用的所述第一盐酸水溶液可具有的HCl浓度小于或等于所述第一水溶液的15重量％，优选为8-13重量％，具体为10-13重量％，更具体为12重量％。HCl溶液的用量小于或等于15％有助于得到可过滤的侵蚀液体。浓度高于20％的液体的使用使得不能过滤所述侵蚀液体；HCl浓度高于或等于25％，不再能搅拌所述侵蚀液体。浓度为8-13重量％或约12重量％的HCl溶液的使用使得在稀释介质中步骤a)的实施促进了所述富含镁的岩石的加工。

[0093] 优选地，在侵蚀液体中，HCl和Ca的摩尔比为1.2-2.6，优选为1.6-2.4，优选为1.6-2.2，具体为1.6-2.0。

[0094] 步骤c)中的所述中和可在碱存在下进行，所述碱优选为碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或一种或多种钙盐、钠盐、钾盐或铵盐。优选地，步骤c)中的所述中和在碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙或钙盐的存在下进行。在这种情况中，所述沉淀的磷酸盐是磷酸钙盐，并且所述步骤d)中的水性介质包含氯离子和钙离子。所述液体介质优选为氯化钙溶液，所述氯化钙含量为所述溶液的8-20重量％，优选为12-18重量％，优选为约15重量％。

[0095] 或者，步骤c)中钠盐、钾盐或铵盐的使用能分别制备磷酸钠盐、磷酸钾盐或磷酸铵盐。铝或铁的盐或氢氧化物的合理使用能制备相应的磷酸盐。

[0096] 步骤c)中进行的所述中和可在低于5，优选2.0-5.0，优选2.5-4.0，具体为2.5-3.0

的pH下进行。当在2.5-3.0的pH下进行中和时，所述镁保留在溶液中而不会伴随着所述磷酸盐一起沉淀。优选地，该中和步骤可在室温或在50-70℃的温度下进行。

[0097] 步骤d)中得到所述磷酸盐可含有小于5重量%，优选小于2.5重量%，优选小于1重量%，具体小于1重量%的原本包含在所述磷酸盐源中的镁。

[0098] 根据优选的实施方式，此方法的步骤a)可在包括一个或多个隔室，优选2-12个隔室，优选2-5个隔室，具体为3-5个隔室的第一并流反应器中进行。串联排列所述隔室并通过下方部件将它们相互连接。例如，可在第一隔室中引力岩石和盐酸。从而形成侵蚀液体，随后将其通过每个其它隔室，这些隔室可用于调节或控制反应时间并优化化合物的混合。通过管道将步骤a)中第一并流反应器的最后一个隔室与过滤器连接，以将在步骤a)结束时得到的反应混合物输送到过滤器中，在所述过滤器中进行所述方法的步骤b)。任选地，在用于实施步骤a)的第一并流反应器的最后一个隔室和用于实施步骤b)的过滤器之间放置缓冲储存槽。在这种情况中，将在步骤a)结束时得到的反应混合物从缓冲槽中输送至步骤b)的过滤器中。将在步骤b)中回收的过滤物输送至第二并流反应器中，所述第二并流反应器包括一个或多个隔室，优选2-12个隔室，优选2-5个隔室，具体为3-5个隔室。在所述第二并流反应器中进行本方法的步骤c)中的中和。将过滤液首先引入到所述第二反应器的第一个隔室中。过滤液流用于将所述过滤液输送至所述第二并流反应器的另一隔室中。当在碱存在下进行中和时，可在所述过滤液流经所述第二反应器的每个隔室时，将所述过滤液引入到每个隔室中。所述中和反应在所述第二反应器的每个隔室中继续进行以促进本发明的磷酸盐的沉淀。将所述划分隔室的反应器用于实施本方法的步骤c)可以使得形成的本发明的所述磷酸盐的晶体具有对于后续步骤d)而言优化的形状和尺寸。

[0099] 因此，当所述磷酸盐是具有通式$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$的DCP时，得到的DCP晶体可是簇状形式，即球形或椭圆形聚集体。所述聚集体的最大尺寸可小于500μm，优选为20-250μm。

[0100] 根据具体形式的实施方式，本发明的方法还包括以下步骤：

[0101] e)用强酸水溶液侵蚀在步骤d)中得到的所述磷酸盐的全部或部分，以形成溶液中的第一磷酸和第二固体相的悬浮液，

[0102] f)在第一磷酸和所述第二固体相之间进行第三次分离。

[0103] 优选地，步骤e)可在高于80℃，特别是80-100℃的温度下进行。在高于80℃，特别是80-100℃的温度下实施步骤e)有助于控制在步骤e)中得到的反应介质的粘度。优选地，当在步骤e)中使用的所述磷酸盐是磷酸钙盐时，所述强酸水溶液可以是硫酸。因此，步骤e)的第二固体相包含半水合硫酸钙。或者，当在步骤e)中使用的所述磷酸盐是磷酸钙盐，并且步骤e)在低于80℃，优选为60-80℃的温度下进行时，所述强酸水溶液可以是硫酸，步骤e)的所述第二固体相包含二水合硫酸钙。

[0104] 优选地，在步骤e)中，强酸水溶液和步骤d)中得到的所述磷酸盐的摩尔比可为0.6-1.6。

[0105] 步骤f)中得到的第一磷酸可用活化的碳或硫化物化合物处理，或其可被浓缩。所述第一磷酸可用于组合物中，所述组合物用于农业，例如肥料组合物，或所述第一磷酸可在食物组合物的制备过程中使用。所述第一磷酸可用于三元过磷酸钙或过磷酸的制备。由此制备的产物中放射性元素或金属元素的含量会减少。

[0106] 根据实施方式的优选形式，可用碱性化合物处理包含氯离子并在步骤d)中得到的

所述水性介质，以形成纯化的水相和包含杂质的固体相。所述纯化的水相包含氯离子，并且优选地具有8-12，优选为9-10的pH。

[0107] 优选地，当步骤d)中得到的水性介质包含氯离子和钙离子时，所述碱性化合物选自氢氧化钙、氧化钙和钙盐、钠盐、钾盐或铵盐从而形成包含氯化钙的纯化的水相。所述包含杂质的固体相可包含镁盐或放射性元素或金属杂质。使用碱性化合物对含有氯离子并在步骤d)中得到的水性介质的处理使我们能得到纯化的氯化钙溶液，即具有放射性元素或镁含量的溶液。所述处理可在50-70℃的温度下进行。或者，所述处理可在室温下进行。优选地，所述纯化的水相具有的氯化钙含量为纯化的水相的10-30重量%，优选为12-20重量%，优选为约15%。

[0108] 因此，本发明还涉及大量减少了放射性元素的氯化钙。氯化钙可是溶液形式或固体形式。所述氯化钙可具有含量小于1Bq/kg，优选小于0.1Bq/kg的铀，所述铀含量由U^{234}、U^{235}和U^{238}的各自含量确定。所述氯化钙还可具有含量小于500Bq/kg，优选小于250Bq/kg，优选小于100Bq/kg的Po^{210}。所述氯化钙还可含有镭，镭的含量由R^{226}和R^{228}的各自含量确定，所述镭的含量小于10Bq/kg，优选小于1Bq/kg，优选小于0.5Bq/kg。所述氯化钙还可具有含量小于100Bq/kg，优选小于50Bq/kg的Pb^{210}。所述氯化钙还可含有钍，钍的含量由Th^{228}、Th^{230}和Th^{232}的各自含量确定，所述钍的含量小于10Bq/kg，优选小于1Bq/kg。可通过本发明的方法得到所述氯化钙，例如使用本方法的步骤a)-d)，其中步骤c)在钙盐、氧化钙或氢氧化钙的存在下进行，以在步骤d)中得到含有氯离子和钙离子的水性介质，从而形成含有氯化钙的水性介质。可干燥或浓缩所述包含氯化钙的水性混合物。

[0109] 优选地，可纯化包含氯化钙并在步骤d)中得到的所述水性介质，以呈现更低含量的不同放射性元素或金属。因此，所述氯化钙可具有含量小于0.05Bq/kg的铀，所述铀含量由U^{234}、U^{235}和U^{238}的各自含量确定。所述氯化钙还可具有含量小于50Bq/kg，优选小于10Bq/kg，优选小于5Bq/kg的Po^{210}。所述氯化钙还可含有镭，镭的含量由R^{226}和R^{228}的各自含量确定，所述镭的含量小于1Bq/kg，优选小于0.5Bq/kg，优选小于0.1Bq/kg。所述氯化钙也可具有含量小于10Bq/kg的Pb^{210}。所述氯化钙还可含有钍，钍的含量由Th^{228}、Th^{230}和Th^{232}的各自含量确定，所述钍的含量小于0.1Bq/kg；优选检测不到钍痕量。优选地，可使用本方法通过用碱性化合物处理上述得到的氯化钙溶液来制备所述纯化的氯化钙，所述碱性化合物选自如本发明所述的氢氧化钙、氧化钙和钙盐、钠盐、钾盐或铵盐。从而得到pH大于10的纯化的氯化钙溶液。可浓缩和/或干燥所述纯化的氯化钙溶液。因此，可得到$CaCl_2$浓度为总溶液的35-40重量%的氯化钙溶液。或者，可得到以颗粒的总重量为基准计，$CaCl_2$含量超过95重量%的$CaCl_2$颗粒。或者，可得到以瓣状物的总重量为基准计，$CaCl_2$含量超过70重量%，优选为70-80重量%的$CaCl_2$瓣状物。

[0110] 步骤e)的第二固体相并在步骤f)中的一种分离物包括半水合硫酸钙或二水合硫酸钙或两者的混合物。可将半水合硫酸钙、二水合硫酸钙或它们的混合物与酸溶液，优选为强酸溶液混合，以形成包含二水合硫酸钙的固体相和包含磷酸根离子的水相。从而所述半水合硫酸钙转化成二水合硫酸钙。所述酸溶液可以是盐酸溶液，从而得到的水相是还含有磷酸根离子的盐酸溶液。或者，强酸溶液可以是硫酸溶液，并将在步骤f)中分离的第二固体相与所述纯化的水相，优选为纯化的氯化钙溶液，或与在步骤d)中得到的含有氯离子的水性介质，优选与在步骤d)中得到的含有氯离子和钙离子所述水性介质、或它们的混合物混

合。

[0111] 随后得到含有二水合硫酸钙的固体相和含有盐酸的水相。可回收含有盐酸的水相以形成步骤a)中使用的所述盐酸的第一水性溶液的全部或部分。

[0112] 从而，本发明能够制备含有一定量放射性元素的二水合硫酸钙。所述制备的硫酸钙还可具有含量小于50Bq/kg，优选小于30Bq/kg，优选小于16Bq/kg的K^{40}。所述硫酸钙可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的Ra^{228}。所述硫酸钙可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的Ra^{226}。所述硫酸钙可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的Th^{228}。所述硫酸钙可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于10Bq/kg，具体是小于5Bq/kg的U^{235}。所述硫酸钙可具有含量小于50Bq/kg，优选小于25Bq/kg，优选小于15Bq/kg的U^{238}。

[0113] 根据本发明的第三方面，本发明的所述磷酸盐可优选以固体形式在组合物中使用或用于制备所述组合物。所述组合物可以是用于农业用途的组合物或食物组合物。优选地，所述用于农业用途的组合物是液体肥料组合物或部分或完全可溶于水的肥料组合物。所述食物组合物是用于动物或牲畜饲料或人类食品。优选地，使用本发明的方法制备所述使用的磷酸盐。

[0114] 根据本发明的第四方面，提供本发明所述的含有磷酸盐的用于农业的组合物或食物组合物。

[0115] 所述食物组合物也可包含基本食物材料。可通过包括以下步骤的方法制备所述食物组合物：

[0116] A)使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0117] B)将由此制备的所述磷酸盐与基本食物材料混合。

[0118] 用于农业的组合物还可包含钾源和/或氮源、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸钾、过磷酸钙、磷酸一钙、磷酸一二钙或三元过磷酸钙。所述用于农业用途的组合物可以是肥料组合物，优选为液体肥料组合物，或部分或完全可溶于水的肥料组合物。所述氮源可以是氨、脲、硝酸盐、铵盐(例如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵或它们的混合物)、或含有氮原子的有机或无机氮的另一源。所述钾源是钾盐，例如氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、硫酸氢钾、硫酸钾和硫酸镁的混合物、或它们的混合物。可通过包括以下步骤的方法制备所述用于农业的组合物：

[0119] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0120] B)将在A)中得到的所述磷酸盐与一种或多种以下化合物混合：氮源或钾源或它们的混合物、水、硫酸或磷酸，以形成所述组合物。

[0121] 在本发明所述的各种组合物中，本发明所述的磷酸盐优选是磷酸钙盐($CaHPO_4.zH_2O$，其中z是0、1或2；优选z是2)。

[0122] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备过磷酸钙(SSP)的方法，所述方法包括以下步骤：

[0123] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0124] B)在所述磷酸盐中加入硫酸、和任选的磷酸、和水以形成过磷酸钙(SSP)。

[0125] 硫酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.1-1。磷酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0-1。

[0126] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备三元过磷酸钙(TSP)的方法，所述方法包括以下步骤：

[0127] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0128] B)在所述磷酸盐中加入磷酸、和任选的磷酸、和/或水以形成TSP。

[0129] 硫酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0-1，优选为0.1-0.5。磷酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.1-1，优选为0.1-0.5。

[0130] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备磷酸二氢铵(MAP)或磷酸氢二铵(DAP)的方法，所述方法包括以下步骤：

[0131] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0132] B)在所述磷酸盐中加热硫酸和氨或铵盐，以形成磷酸二氢铵或磷酸氢二铵。

[0133] 优选地，可在加入氨或铵盐之前加入硫酸。优选地，加入硫酸后进行过滤以分离含有磷酸的水相和含量硫酸钙的固体相。在由所述过滤得到的过滤物中，即在含有磷酸的水相中加入氨或铵盐。硫酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.5-1.5，优选为0.8-1.2。优选地，氨或铵盐与所述磷酸盐之间的摩尔比为0.5-2.5。

[0134] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备磷酸钾的方法，所述方法包括以下步骤：

[0135] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0136] B)在所述磷酸盐中加入钾源和任选的酸，以形成所述磷酸钾盐。

[0137] 所述酸可以是磷酸或硫酸。优选地，当加入硫酸时，硫酸可在加入钾源之前加入。优选地，加入硫酸后进行过滤以分离含有磷酸的水相和含量硫酸钙的固体相。随后可在由所述过滤得到的过滤物中，即在含有磷酸的水相中加入钾源。或者，可在实施步骤b)滞后进行过滤。硫酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.5-1.5，优选为0.8-1.2。优选地，钾源和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.5-2.5，优选为1-1.2。所述方法具体可应用于制备磷酸二氢钾(MKP-KH_2PO_4)。在这种情况中，所述钾源可优选为氯化钾、硫酸钾、硫酸氢钾($KHSO_4$)或另一钾盐。所述酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0-1。钾源和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.5-2.5，优选为1-2。当所述钾源是硫酸氢钾时，酸的加入是任选的。

[0138] 当优选地根据本发明的方法制备本发明所述的磷酸盐时，所述磷酸盐可在用于农业的组合物或食物组合物中使用，或可用作用于制备所述组合物的起始材料。这些可使用上文所述的方法制备。本发明还提供了“NPK”组合物的制备。该类组合物通常用作农业中的肥料。因此，本发明提供具有低含量杂质(放射性元素或金属)的组合物，从而防止污染可在其上使用所述组合物的土壤和作物。

[0139] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备NPK组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0140] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0141] B)在所述磷酸盐中加入硫酸、氮源和/或钾源，以形成NPK组合物。

[0142] 硫酸和所述磷酸盐之间的摩尔比为0.1-1.5。

[0143] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备磷酸一钙(MCP)的方法，所述方法包括以下步骤：

[0144] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0145] B)加入适量的磷酸以得到磷酸一钙。

[0146] 根据磷酸盐的重量确定磷酸的合适的量。磷酸和磷酸盐的重量比为0.5-0.65。

[0147] 根据本发明实施方式的具体形式，提供用于制备磷酸一二钙(MDCP)的方法，所述方法包括以下步骤：

[0148] A)优选使用本发明的方法制备本发明的磷酸盐，

[0149] B)加入适量的磷酸以得到磷酸一二钙。

[0150] 根据磷酸盐的重量确定磷酸的合适的量。磷酸和磷酸盐的重量比小于0.5。

[0151] 优选地，本发明的方法连续进行。

[0152] 图1显示了根据本发明实施方式的具体形式所述的磷酸盐的制备方法的框图。下文所述的具体形式的实施方式具体涉及具有低含量放射性元素的磷酸氢钙的制备，以及同样具有低含量的放射性元素的氯化钙溶液或硫酸钙的制备。所述方法可应用中制备其它类型的磷酸盐，例如磷酸钠盐、磷酸钾盐、磷酸铵盐、磷酸铝盐或磷酸铁盐。

[0153] 在3中进行的包括浸提磷酸盐源的步骤中，用盐酸溶液2处理磷酸盐源1，例如磷矿石。所述处理在50-70℃的温度下持续进行小于1小时，优选小于30分钟，优选为5-20分钟。源自浸提3的反应介质4包括含有杂质(放射性元素和/或金属杂质)的固体相和含有磷酸盐和氯离子的水相。过滤反应介质4以从含有磷酸盐和氯离子的水相5中分离含有金属杂质和/或放射性元素的固体相4'。

[0154] 随后在13中用碱14，例如$CaCO_3$，处理含有磷酸盐和氯离子的水相5，以形成磷酸氢钙沉淀16和含有氯离子和钙离子的水性溶液15，从而形成氯化钙溶液。通过过滤，例如使用带式过滤机分离磷酸氢钙沉淀16和水性溶液15。由此得到的磷酸氢钙16是本发明的磷酸盐，即具有减少的放射性元素的磷酸盐。该磷酸氢钙16可在用于农业的组合物或食物组合物中用作原材料。其也可用作起始反应物，用于制备化合物，例如过磷酸钙或三元过硫酸钙、磷酸二氢铵或磷酸氢二铵、或磷酸钾、磷酸一钙(MCP)或磷酸一二钙(MDCP)。

[0155] 也可在高于80℃的温度下在17中用硫酸溶液18处理磷酸二钙16，以形成含有硫酸钙的固体相和含有磷酸的水相，随后例如通过过滤将两者分离。由此得到的硫酸钙24包括半水合硫酸钙，其可在31中用盐酸溶液30处理。分离后，得到盐酸水溶液32和二水合硫酸钙的固体相33。二水合硫酸钙的固体相33具有低含量的放射性元素或金属元素。从而，二水合硫酸钙33可用于纸漂白加工或可用于制备用于建筑工业的灰泥或组合物。盐酸水溶液32可包括残留的磷酸根离子。

[0156] 可在26中通过加入碱25，例如氢氧化钙，纯化氯化钙溶液15。分离后(例如通过过滤)，得到含有杂质的固体相27和含有氯化钙的纯化的水相28。可浓缩和/或干燥包含氯化钙的纯化的水相28以得到以变化形式(固体或溶液)存在的不同浓度的氯化钙。也可在29中通过硫酸溶液34处理包含氯化钙的纯化的水相28。也可在29中加入氯化钙溶液15和硫酸钙溶液24以形成盐酸的水相35和包含二水合硫酸钙的固体相36。与盐酸溶液32一样，可回收盐酸溶液35，以用于在3中进行的包括浸提磷酸盐源的步骤。包含二水合硫酸钙的固体相36可用作二水合硫酸钙33。

[0157] 除了具有减少含量的放射性元素的磷酸盐之外，本发明的方法还能以溶液或固体形式制备氯化钙，和/或制备二水合硫酸钙，它们都具有低含量的放射性元素。这些化合物的制备和它们的后续使用是本发明的另一益处。

[0158] 根据本发明的另一方面，当在本方法的步骤a)中使用的所述磷酸盐源是次级磷酸盐源，例如本发明所述的源自骨焚化、浆料或污泥纯化的飞灰，使用盐酸溶液进行的浸提(步骤a))形成了含有溶液中的磷酸根离子和氯离子的水溶液。可在所述方法的步骤b)之后将所述水溶液分离。纯化所述溶液以去除氯离子从而制备磷酸或MCP。可使用本领域技术人员已知的纯化技术去除氯离子。

实施例

[0159] 通过γ射线光谱测定放射性元素含量的方法

[0160] 通过γ射线光谱测定Pb^{210}、K^{40}、R^{226}和R^{228}的含量。用包含品牌为Canberra的高纯度锗(HPGe)(含有50％相关有效量的HPGe XtRa或含有34％相关有效量的HPGe BEGe)的探测器进行所述测量，所述高纯度锗被放置在含有铅屏蔽的测量设备中。进行所述测量，其中BEGe探测器为3keV和3MeV之间，或XtRa探测器为3keV至大于10MeV。用放置在容量为1mL至2.5L的Marinelli™容器中的样品校准所述探测器。通过测量Ra^{226}的“子代”放射性核素测定Ra^{226}的含量。将要分析的样品与活性炭在水中结合以吸收存在于样品中的Ra^{226}。将固体残留放置在容器中(共轴HDPE-250mL)21天。用卢卡斯细胞探测器(Lucas cell detector)进行Ra^{226}的测量。通过在1460.82keV下的发射谱线测定K^{40}的含量。根据“子代”放射性核素Bi^{214}和Pb^{214}测定Ra^{226}的含量，其中Bi^{214}发射谱线位于609.31keV、1120.28keV和1764.5keV，Pb^{214}发射谱线位于241.99keV、295.22keV和351.93keV for Pb^{214}。通过考虑在338.32keV、911.19keV和968.96keV处Ac^{228}的发射谱线来确定Ra^{228}的含量。通过考虑在46.5keV下的发射谱线测定Pb^{210}的含量。

[0161] 通过α-粒子光谱测定放射性元素含量的方法

[0162] 通过α-粒子光谱测定Po^{210}、Th^{228}、Th^{230}、Th^{232}、U^{234}、U^{235}、U^{238}的含量。所述探测器是硅探测器，也称为“PIPS探测器”，购自Canberra品牌。当要分析的样品是固体(例如DCP或$CaSO_4$)时，预先用微波在含有5ml氢氟酸、5ml盐酸和5ml硝酸的混合物存在下浸提1g样品。当要分析的样品是液体时，用$FeCl_3$水性溶液(由7.3g/100mL制备的1mL溶液)处理所述液体(10ml)。离心并煅烧所述沉淀。为了测定钋Po^{210}的含量，在将上述提及的经预处理的样品放置在银表面上时，将其与0.25L水和20mL盐酸(6M)、抗坏血酸混合并在80-90℃的温度下搅拌6小时。为了测定铀和钍的含量，在示踪剂(Po^{208}和Po^{209})存在下将样品在离子交换树脂(购自伯乐公司(Biorad AG))上纯化以去除钋，并将所述样品经过在由UTEVA®树脂(埃屈罗姆公司(Eichrom))构成的柱上在示踪剂U^{232}和Th^{229}存在下的铀和钍之间的第二次分离。

[0163] 测定过渡金属含量的方法

[0164] 通过使用带有喷雾器(一个Neb插入同心的ICP)和等离子体喷枪(流动、石英、进口标签、轴)的安捷伦710轴向ICP(Agilent 710 Axial ICP)光学发射分光仪的光学发射光谱(ICP-OES:电感偶合等离子体光学发射光谱)测定样品中的金属含量。在用硝酸的稀释溶液(用蒸馏水将193g 96％的硝酸稀释至1000mL)预先清洁的容器中制备所述样品和对照物。

[0165] 通过用标准的铅浓度为100mg/L的$Pb(NO_3)_2$溶液，镉浓度为100mg/L的$Cd(NO_3)_2$溶液，汞浓度为100mg/L的$Hg(NO_3)_2$，砷浓度为100mg/L的溶液H_3AsO_4，和钇浓度为100mg/L的$Y(NO_3)_3$溶液的以下方法校准设备。对于每种$Pb(NO_3)_2$、$Cd(NO_3)_2$、$Hg(NO_3)_2$和H_3AsO_4溶液，制备

一系列0.01ppm、0.05ppm、0.1ppm、0.5ppm、1ppm和5ppm的校准样品。每个样品中，加入200μL的$Y(NO_3)_3$标准溶液，每个样品用上文提及的硝酸稀释溶液稀释至达到100mL体积。

[0166] 用ICP-OES制备要分析的$CaCl_2$样品：在含有如上文所制备的50mL稀释的硝酸溶液的100mL烧瓶中加入10g $CaCl_2$和200μL $Y(NO_3)_3$标准溶液。随后通过加入稀释的硝酸溶液将体积调整至100mL。将由此得到的溶液剧烈搅拌。

[0167] 用ICP-OES制备要分析的本发明的磷酸盐、DCP和石膏样品

[0168] 在含有如上文所制备的25mL稀释的硝酸溶液的100mL烧瓶中加入2g要分析的样品和10ml盐酸(37％)溶液。如果需要，可煮沸得到溶液以溶解样品。加入200μL $Y(NO_3)_3$标准溶液，并通过加入稀释的硝酸溶液将体积调整至100mL。剧烈搅拌得到的溶液，如果需要可在分析之前将其过滤。

[0169] 实施例1

[0170] 使用来自北非的磷矿石，其P_2O_5含量为29重量％。在60℃的温度下，用HCl含量为12重量％的水溶液进行所述磷矿石的侵蚀。HCl的加入量由加入到磷矿石的HCl和在磷矿石中存在的Ca的摩尔比决定。在HCl/Ca之比为1.8时进行磷矿石的侵蚀。在侵蚀反应器中的停留时间为15分钟。随后将所述侵蚀液体转移到压滤机中，在其中将不溶的材料(在下述表1中称为残留物)从水相中分离。在过滤过程中将温度保持在60℃。将存在于压滤机中的溶液转移到中和反应器中。在Ca/P摩尔比为1，pH为2.5-3.0时加入碳酸钙。反应45分钟并形成了磷酸氢钙(DCP)后，将中和的反应介质直接倒入带式过滤器中。将得到的滤饼干燥，形成具有下文提及的特征，即低含量的放射性元素和/或低的金属含量的DCP。所述DCP的P_2O_5含量为44重量％(干重)，钙含量为24重量％(干重)。所述过滤物是15重量％的氯化钙的水性溶液。可通过加入氢氧化钙直到所述溶液的pH介于9-10之间来纯化氯化钙溶液。不溶的材料主要包括镁盐和放射性元素沉淀，从而减少了氯化钙溶液中放射性元素的含量。从而得到纯化的氯化钙溶液(15重量％)。

[0171] 表1详细说明了所述磷矿石、得到磷酸氢钙(DCP)、氯化钙溶液($CaCl_2$)和纯化的氯化钙($CaCl_{2p}$)和浸提磷矿石后从所述过滤得到剩余物(即第一固体相)的放射性元素含量。重复实施例1三次，每次分析前述各种化合物。对于每种放射性元素，测定三次测试的平均值并列于下述表1中。

[0172] 表1-岩石、DCP、$CaCl_2$、$CaCl_2p$和使用本发明的方法由侵蚀液体得到的剩余物的放射性元素含量(Bq/kg)。

[0173]

	磷矿石	DCP	剩余物	$CaCI_2$	$CaCI_2p$
Po^{210}	607	120	1360	50	2
Th^{228}	54	6	225	0	0
Th^{230}	613	8	2620	0	0
Th^{232}	52	0	223	0	0
U^{234}	593	387	1283	0.03	0.015
U^{235}	26	15	61	0	0
U^{238}	583	340	1377	0.03	0.009
K^{40}	31	4	52	1	0

Ra^{226}	572	2	2127	0.38	0
Ra^{228}	51	0	188	0	0
Pb^{210}	570	275	63	31	8

[0174] (0＝所述元素的含量低于探测极限)

[0175] 表1中的结果清楚地证明了本发明的方法能制备具有减少的放射性元素含量,即较低的放射性核素浓度的磷酸盐。大多数放射性元素沉淀在由侵蚀液体的过滤得到的不溶材料中。在50-70℃,如60℃的温度下实施磷矿石浸提步骤可促进放射性元素的沉淀。从而,除了磷酸氢钙外,还得到具有低浓度放射性核素(即放射性元素)的氯化钙,其可以是纯化或不纯化的。使用本发明方法得到的磷酸氢钙中放射性元素的含量比Casacuberta等(《危险材料杂质》,2009,170,814-823)所述的不同DCP样品的放射性元素含量低。因此,当计算放射性元素的含量时,本发明的磷酸盐比现有技术的DCP更纯。此外,根据本发明得到的DCP中的镉含量为0.26ppm。

[0176] 实施例2(比较例)

[0177] 通过在室温下进行磷矿石浸提和过滤侵蚀液体来重复实施例1。放射性元素的含量显著高于本发明得到磷酸氢钙中的含量,即本发明方法的步骤a)和b)在50-70℃的温度下进行。铀含量高于1500Bq/kg。具体地,实施例2中得到的DCP中的K^{40}、Ra^{228}、Th^{232}、Pb^{210}和U^{234}含量分别为9Bq/kg、580Bq/kg、72Bq/kg、1170Bq/kg和900Bq/kg。钋Po^{210}含量为840Bq/kg。

[0178] 实施例3

[0179] 用P_2O_5含量为30.9%的叙利亚磷矿石重复实施例1。得到P_2O_5含量为42重量%,钙含量为27重量%的磷酸氢钙。实施例3中得到的磷酸氢钙具有与实施例1的磷酸氢钙相同的以放射性元素含量表示的特征。下述表2详细说明了实施例3中得到的磷酸氢钙的金属含量。该表还详细说明了通过比较方法制备的WO2004/002888所述的磷酸氢钙的金属含量,所述比较方法的步骤包括在室温下进行浸提和侵蚀液体的过滤。

[0180] 表2-实施例3的磷酸氢钙中和WO2004/002888的磷酸氢钙中的金属含量(以ppm计)

[0181]

	DCP(实施例3	DCP
As	1.5	2.01
Ba	3.5	n.d.
Cd	0.096	0.65
Co	0.94	n.d.
Cr	66	73
Cu	3.8	1.3
Hg	<0.1	n.d.

[0182]

Mg	20	23.5
Mn	3	n.d.
Mo	0.83	n.d.
Ni	2.2	3.5

Pb	1.3	3.7
Sr	240	n.d.
Tl	<0.05	n.d.
Zn	34	36

[0183] 本发明的方法使我们能制备一种磷酸盐，例如金属含量减少的磷酸氢钙。使用本发明制备的磷酸氢钙中镉、砷和铅的含量大大减少。DCP中的镁含量小于磷酸盐矿石中原始存在的镁的1％。

[0184] 实施例4-制备过磷酸钙(SSP)

[0185] 在实施例1中制备的磷酸氢钙可用于制备过磷酸钙。在双螺旋桨混合器(以相对方向操作)中将磷酸氢钙与硫酸溶液(相对于磷酸氢钙量的0.5摩尔当量)混合。将得到的P_2O_5含量为32-37重量％的过磷酸钙($Ca(H_2PO_4)_2$)干燥并过筛。过磷酸钙可用作例如在用于农业用途的组合物中的肥料。硫酸的量可足够用于在膨胀剂存在下形成P_2O_5含量为16-18％的过磷酸钙。

[0186] 实施例5-制备三元过磷酸钙(TSP)

[0187] 在实施例1中制备的磷酸氢钙可用于制备三元过磷酸钙。在双螺旋桨混合器(以相对方向操作)中将磷酸氢钙与硫酸溶液(相对于磷酸氢钙量的0.33摩尔当量)和磷酸(相对于磷酸氢钙量的0.33摩尔当量)混合。

[0188] 将得到的P_2O_5含量为45重量％的三元过磷酸钙($Ca(H_2PO_4)_2$)干燥并随后过筛。由此得到的三元过磷酸钙可用作例如在用于农业用途的组合物中的肥料。

[0189] 实施例6—磷酸二氢铵和磷酸氢二铵(MAP/DAP)的制备

[0190] 在实施例1中制备的磷酸氢钙可用于制备磷酸二氢铵和磷酸氢二铵。将磷酸氢钙与硫酸溶液(相对于磷酸氢钙量的1摩尔当量)混合以形成在溶液的磷酸和硫酸钙沉淀。过滤后，在磷酸溶液中加入氨(相对于磷酸氢钙量的1-2摩尔当量)。可根据加入的氨的量改变磷酸二氢铵和磷酸氢二铵的比例。干燥和造粒后，磷酸二氢铵和磷酸氢二铵用作例如在用于农业用途的组合物中的肥料。

[0191] 实施例7-制备NPK组合物

[0192] 在实施例1中制备的磷酸氢钙可用于制备NPK组合物。将磷酸氢钙与硫酸溶液(相对于磷酸氢钙量的1摩尔当量)混合，随后与氨和氯化钾混合。加入的氨和氯化钾的量取决于最终NPK组合物中所需的氮和钾的含量。制备NPK组合物15/15/15、10/10/10、10/5/10和20/20/20。磷和钾的值表示以P_2O_5或K_2O形式存在的氧化物的量，如果在这些形式中全部元素磷或钾已全部氧化，那么P_2O_5或K_2O已存在于组合物中。氮值是组合物中元素氮重量。

[0193] 实施例8

[0194] 用包含2.3重量％镁的磷酸盐岩重复实施例1。得到磷酸氢钙具有与实施例1中的磷酸氢钙相同的以放射性元素和镉的含量表示的特征。此外，存在于磷酸盐岩中的小于0.7重量％的镁初始存在于该磷酸氢钙中。

[0195] 实施例9

[0196] 用硫酸溶液(96重量％)处理在实施例1中得到的纯化的氯化钙溶液($CaCl_2p$)，以形成二水合石膏$CaSO_4,2H_2O$和盐酸溶液。分析二水合石膏$CaSO_4,2H_2O$，其金属和放射性元素含量在下述表3中显示。二水合石膏$CaSO_4,2H_2O$包含32.7重量％的CaO含量和46.4重量％的

SO_3含量。

[0197] 表3-实施例9中二水合石膏$CaSO_4,2H_2O$的金属含量(以ppm计)和放射性元素含量(Bq/kg)

[0198]

镁(ppm)	20
锶(ppm)	600
总P^2O^5.(重量%)	0.042
K^{40}(Bq/kq)	<16
Ra^{228}(Bq/kq)	<4
Ra^{226}(Bq/kq)	<2.2
Th^{228}(Bq/kq)	<1.7
U^{235}(Bq/kq)	<1.2
U^{238}(Bq/kq)	<13

[0199] 本发明的方法能制备具有非常低含量放射性元素的石膏。

[0200] 实施例10

[0201] 用源自污泥煅烧的灰作为磷酸盐源重复实施例1。磷酸盐源中磷酸根的含量为磷酸源盐的23.6重量%P_2O_5。得到的磷酸盐是磷酸氢盐,其包含33.1重量%P_2O_5的磷酸根含量和磷酸氢钙中15重量%钙。得到的DCP中镉、铬和汞的含量分别为0.28ppm、50ppm和小于0.1ppm。放射性元素的含量与在实施例1中得到DCP的那些含量相似。

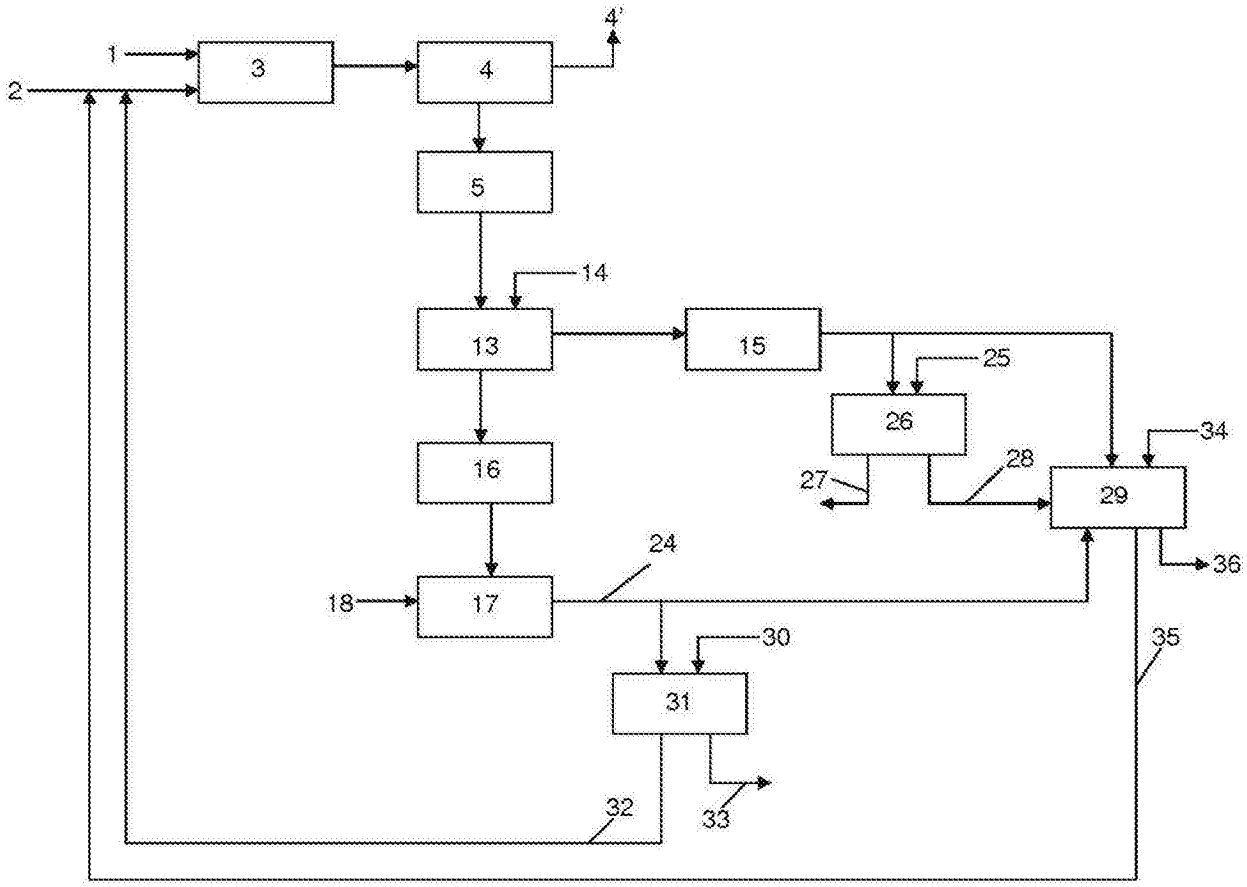


图1