

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 juin 2015 (11.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/082468 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 25/22 (2006.01) C01B 25/30 (2006.01)
C05B 11/08 (2006.01) C01B 25/32 (2006.01)
C05B 11/10 (2006.01) C01B 25/36 (2006.01)
C05B 11/12 (2006.01) C01B 25/37 (2006.01)
C01B 25/28 (2006.01)

(74) Mandataires : LECA, François et al.; Centre Monnet, Avenue Jean Monnet 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/076250

(22) Date de dépôt international :

2 décembre 2014 (02.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

PCT/EP2013/075251
2 décembre 2013 (02.12.2013) EP
2013/0806 2 décembre 2013 (02.12.2013) BE

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

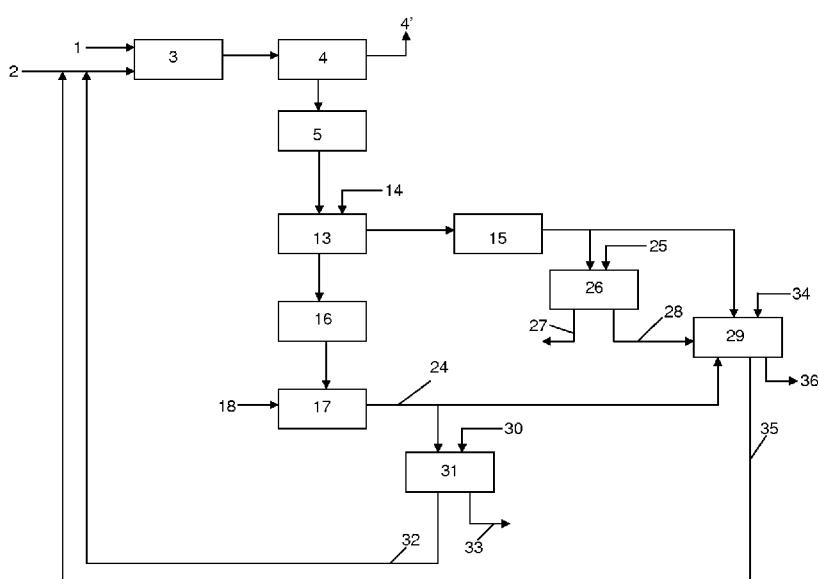
(71) Déposant : ECOPHOS S.A. [BE/BE]; Centre Monnet, Avenue Jean Monnet 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE).

(72) Inventeur : TAKHIM, Mohamed; Avenue du 14 Juillet, 16, B-1325 Corroy-le-Grand (BE).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SOURCE OF PHOSPHATE FOR AGRICULTURE AND THE FOOD INDUSTRY

(54) Titre : SOURCE DE PHOSPHATE POUR L'AGRICULTURE ET L'ALIMENTAIRE



(57) Abstract : The invention concerns a phosphate salt in solid form of formula $M_n(HPO_4)_y \cdot zH_2O$ in which M is Na, K, NH₄, n = 2, and y = 1; or M is Ca, n = 1, y = 1; or M is Al or Fe, n = 2, y = 3; and in which z is 0, 1 or 2; said phosphate salt has a phosphate content expressed as a P₂O₅ content of between 30 and 50% by weight of the phosphate salt, characterised in that it has a cadmium content lower than 0.40 ppm.

(57) Abrégé : L'invention concerne un sel de phosphate sous forme solide de formule $M_n(HPO_4)_y \cdot zH_2O$ dans laquelle M est Na, K, NH₄, n = 2, et y = 1; ou M est Ca, n = 1, y = 1; ou M est Al ou Fe, n = 2, y = 3; et dans laquelle z est 0, 1 ou 2; ledit sel de phosphate a une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 30 et 50% en poids du sel de phosphate, caractérisé en ce qu'il a une teneur en cadmium est inférieure à 0,40 ppm.

FIG. 1



Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

SOURCE DE PHOSPHATE POUR L'AGRICULTURE ET L'ALIMENTAIRE

Domaine technique

La présente invention concerne un sel de phosphate présentant une haute pureté, c'est-à-dire une faible teneur en impuretés principalement en impuretés radioactives et/ou issues des métaux lourds ou métaux de transition du tableau périodique des éléments. La présente invention concerne également un procédé de préparation de ce sel de phosphate et son utilisation dans une formulation ou une composition destinée à l'agriculture ou dans l'alimentaire ou pour la préparation de celle-ci. De préférence, ledit sel de phosphate peut être utilisé pour la préparation de superphosphate simple (SSP), de superphosphate triple (TSP), de phosphate de monoammonium (MAP), de phosphate de diammonium (DAP), d'acide phosphorique, d'engrais NPK, de phosphate monocalcique (MCP) ou de phosphate mono-dicalcique (MDCP).

Arrière plan technologique de l'invention

Les sels de phosphates sont régulièrement utilisés dans des compositions fertilisantes telles que des engrains ou des compositions alimentaires pour faciliter l'apport en phosphore respectivement dans les sols ou dans l'alimentation animale ou humaine.

Dans le domaine de l'agriculture, les engrains sont néanmoins des composés qui peuvent causer des sérieuses contaminations environnementales notamment des sols cultivés. Les engrains minéraux, compte tenu de leur utilisation intensive pour augmenter l'apport en nutriments tels que l'azote ou le phosphore peuvent contaminer durablement les sols si ceux-ci contiennent de manière excessive des impuretés. Les phosphates sont une source privilégiée pour apporter du phosphore au sol. Ceux-ci sont généralement produits ou issus du minerai de phosphate qui contient naturellement des teneurs élevées en métaux parmi lesquels le cadmium, le plomb, le mercure, l'uranium, le chrome ou encore l'arsenic. La dispersion de ces éléments toxiques dans les sols cultivés favorisera une pollution environnementale durable desdits sols cultivés. En outre, une partie de ces éléments pourront se retrouver dans les aliments cultivés sur ces sols, dans l'eau et in fine dans le corps humain ou animal. Plusieurs types de maladies gastro-intestinales, pulmonaires ou rénales sont connus pour être causées par la présence excessive d'éléments toxiques.

Parmi les sels de phosphate couramment utilisés dans l'agriculture, on trouve le superphosphate simple (SSP), le superphosphate triple (TSP), ou des sels de phosphate de calcium tels que le phosphate dicalcique (DCP). Le phosphate dicalcique est préparé à partir du minerai de phosphate. On connaît par exemple de 5 WO2004/002888 la préparation de sels de phosphate par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- au moins une attaque de minerai de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque,
- une première séparation, dans la liqueur d'attaque, entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase aqueuse séparée comportant en solution des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,
- 10 - une extraction d'une solution aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium par un agent d'extraction organique, pour former une phase aqueuse d'extraction comportant des ions chlore et des ions calcium et une phase organique d'extraction contenant de l'acide phosphorique, et
- une réextraction de la phase organique d'extraction par un agent de réextraction aqueux, pour isoler une phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate, ainsi que, éventuellement, une concentration de la phase aqueuse de réextraction pour former une solution aqueuse d'acide phosphorique pur.

Par ce procédé réalisé à température ambiante, un phosphate dicalcique ayant une teneur en P_2O_5 de 36,27% en poids et une teneur en Ca de 28,9% en poids est obtenu. La teneur en impuretés, principalement en métaux lourds parmi lesquels le cadmium, l'arsenic, le nickel ou le plomb sont respectivement de 0,65 ppm, 2,01 ppm, 25 3,5 ppm et 3,7 ppm. La mise en œuvre de ce sel dans le domaine des engrains ou de l'alimentation du bétail est envisagée.

On connaît également par WO2005/066070 un autre procédé d'attaque du minerai de phosphate à température ambiante pour former un précipité de phosphate dicalcique. Le procédé comprend notamment les étapes de :

- 30 - une digestion de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle du phosphate de calcium est en solution, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés,

- une première séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque,
- une neutralisation préalable d'un milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution à un premier pH inférieur au pH auquel une part significative de ce phosphate de calcium en solution précipite sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), avec précipitation d'impuretés,
- 5 – un isolement des impuretés précipitées à partir du milieu aqueux préalablement neutralisé,
- une neutralisation ultérieure dudit milieu aqueux préalablement neutralisé à un second pH supérieur au premier pH susdit, avec précipitation de DCP, et
- 10 – une deuxième séparation entre le milieu aqueux ultérieurement neutralisé, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et du DCP précipité.

La demanderesse a notamment observé que le DCP précipité obtenu par ce procédé contenait une teneur en cadmium de 0,46 ppm.

15 On connaît également par FR2115244 un procédé de préparation de DCP précipité produit à partir d'une attaque du mineraï de phosphate par l'acide chlorhydrique dilué. Les matières insolubles issues de cette réaction sont séparées tandis que la phase liquide est soumise à deux étapes de neutralisation en présence d'un composé basique permettant la précipitation du DCP. La demanderesse a 20 observé que les teneurs en métaux lourds dans le DCP issu de ce procédé étaient plus élevées que dans le DCP issu du procédé de WO2005/066070 décrit ci-dessus. La teneur en cadmium était notamment de 1,3 ppm.

On connaît également par Casacuberta et al., journal of hazardous materials, 2009, 170, 814-823, les teneurs en éléments radioactifs dans plusieurs échantillons de phosphate dicalcique (DCP). Les échantillons de DCP 1-4, 9 et 10 mentionnés dans ce document ont été préparés par digestion du mineraï de phosphate en présence d'acide chlorhydrique puis neutralisation de la phase aqueuse résultant pour précipiter le DCP. Les teneurs en U^{234} , U^{238} et Pb^{210} sont élevées, respectivement de l'ordre de 900 Bq/kg, 1100 Bq/kg et 2000 Bq/kg, soit presque 4000 Bq/kg sur ces trois éléments radioactifs uniquement. Casacuberta et al. expliquent que ces teneurs élevées en uranium et plomb sont dues à la solubilité de ces éléments en milieu acide et leur précipitation sous forme de sels concomitamment à la précipitation du phosphate dicalcique lors du processus de préparation de ce dernier. La teneur en cadmium dans ces échantillons varie entre 0,44 ppm et 6,5 ppm.

On connaît également par Taro et al. (Japan Kokai 74/148,685 and 74/148,686) la décomposition en milieu acide du minéral de phosphate par une solution d'acide chlorhydrique pour préparer du phosphate tricalcique. Hiroaki et al. ont également décrit la production d'hydrogénophosphate de calcium à partir de roche de phosphate (Japan Kokai 78/101959). Le traitement de la roche par une solution d'acide chlorhydrique est effectué à 70°C pendant 3 heures. Raman Gopaliyengar et al. ont également décrit le traitement de la roche de phosphate par une solution concentrée d'acide chlorhydrique suivi d'une neutralisation par un sel d'ammonium (Indian 116,950).

Dans certaines conditions, la teneur en magnésium doit également être contrôlée. Le magnésium présent dans le phosphate dicalcique (DCP) provient de la source de phosphate utilisé pour produire le DCP. Une teneur en magnésium dans la source de phosphate trop élevée, supérieure à 1% en poids de magnésium dans la source de phosphate, entraîne des problèmes de traitement de la liqueur d'attaque lors de la lixiviation de la source de phosphate par un acide. Les sels de phosphate sont donc généralement préparés à partir d'une source de phosphate pauvre en magnésium (inférieure à 1% en poids dans la source de phosphate).

Les teneurs en éléments radioactifs ou en métaux des sels de phosphate telles que le phosphate dicalcique peuvent être diminuées pour limiter les risques liés à la contamination des sols ou des aliments cultivés dans ces sols tout en utilisant une large variété de source de phosphate.

La présente invention a pour but de fournir un sel de phosphate apte à être utilisée dans une formulation ou une composition destinée à l'agriculture ou à l'alimentaire ou apte à être utilisée pour la préparation d'une formulation, d'une composition destinée à l'agriculture ou à l'alimentaire, et dans laquelle au moins une partie des teneurs en éléments radioactifs ou impuretés métalliques en métaux lourds ou métaux de transition, est diminuée. La présente invention a également pour but de fournir un procédé de préparation de ce sel de phosphate flexible, c'est-à-dire pouvant utiliser une large gamme de source de phosphate indépendamment de la qualité de celle-ci.

Résumé de l'invention

Selon un premier aspect, la présente invention concerne un sel de phosphate sous forme solide de formule $M_n(HPO_4)_y.zH_2O$ dans laquelle M est Na, K, NH₄, n = 2, et y = 1 ; ou M est Ca, n = 1, y = 1; ou M est Al ou Fe, n = 2, y = 3 ; et dans laquelle z

est 0, 1 ou 2; ledit sel de phosphate a une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 30 et 50% en poids du sel de phosphate.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en cadmium inférieur à 0,4 ppm. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en magnésium inférieure ou égale à 20 ppm, avantageusement inférieure à 15 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut en outre avoir une teneur en Po²¹⁰ inférieure à 500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 300 Bq/kg, de préférence inférieure à 200 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Ra²²⁶ inférieure à 50 Bq/kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg.

De préférence, ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en uranium inférieure à 1500 Bq/kg, de préférence inférieure à 1000 Bq/kg, en particulier inférieure à 800 Bq/kg. La teneur en uranium est déterminée par la somme des teneurs respectives en U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en Pb²¹⁰ inférieure à 1500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 1000 Bq/kg, de préférence inférieure à 800 Bq/kg, en particulier inférieure à 500 Bq/kg.

Les teneurs en uranium (U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸), en Pb²¹⁰, en Po²¹⁰, en Ra²²⁶ ou en magnésium ou en cadmium dans ledit sel de phosphate selon l'invention sont nettement diminuées par rapport à des sels de phosphate équivalents de l'art antérieur. Ainsi, comme mentionné ci-dessus, Casacuberta et al. ont décrit une série d'échantillons de DCP, obtenues par un procédé par voie humide, dont les teneurs en uranium (U²³⁴ et U²³⁸), en Po²¹⁰, en Pb²¹⁰ et en magnésium étaient respectivement de l'ordre de 2000 Bq/kg, 1000 Bq/kg, 2000 Bq/kg et 200 ppm. Ledit sel de phosphate selon la présente invention présente des teneurs faibles en élément radioactifs pour être utilisé dans l'agriculture ou l'alimentation animale ou humaine. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut présenter une ou plusieurs des teneurs en éléments radioactifs mentionnées dans la présente invention en combinaison avec une ou plusieurs des teneurs en métaux mentionnées dans la présente invention. Outre une faible teneur en cadmium, ledit sel de phosphate peut présenter une ou plusieurs des teneurs en Po²¹⁰, Pb²¹⁰, U²³⁴, U²³⁵, U²³⁸, Ra²²⁶, Ra²²⁸, K⁴⁰, Th²²⁸, Th²³⁰ ou Th²³² mentionnées dans la présente demande. La teneur exprimée en relation avec un

élément radioactif, i.e. un radionucléide, correspond à l'activité en Bq du radionucléide par kg du produit considéré, par exemple par kg de sel de phosphate selon l'invention.

Selon un second aspect de la présente invention, un procédé pour préparer ledit sel de phosphate est fourni. Le procédé est un procédé par voie humide et non thermique (i.e. par calcination du mineraï de phosphate). Le procédé selon la présente invention comprend les étapes de :

a) une digestion d'une source de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution, et d'une première phase solide insoluble contenant des impuretés,

b) une première séparation entre la phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution et la première phase solide insoluble contenant des impuretés,

c) une neutralisation de ladite phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution à un pH suffisant pour former un milieu aqueux comprenant des ions chlorures et pour précipiter les ions phosphates sous forme dudit sel de phosphate,

d) une deuxième séparation entre ledit milieu aqueux comprenant les ions chlorures et ledit sel de phosphate,

caractérisé en ce que les étapes a) et b) sont effectuées à une température comprise entre 50 °C et 70 °C.

Ledit sel de phosphate présente des teneurs en éléments radioactifs, tels que l'uranium, le polonium ou Pb²¹⁰, et en métaux, tels que le magnésium ou le cadmium, réduites par rapport à l'art antérieur grâce à la mise en œuvre des étapes a) et b) du présent procédé à une température comprise en 50 °C et 70 °C.

L'étape a) de digestion de la source de phosphate peut avoir une durée inférieure à une heure, avantageusement inférieure à 30 minutes, de préférence entre 5 minutes et 20 minutes, en particulier 15 minutes. La teneur en éléments radioactifs ou métalliques peut être également contrôlée par cette durée relativement courte de digestion de la source de phosphate. En contrôlant la température et/ou le temps de la digestion de la source de phosphate, la quantité d'impuretés (éléments radioactifs ou métaux) dissoutes à l'étape a) est plus faible tout en maintenant une réaction rapide et économiquement viable.

La durée de la neutralisation réalisée à l'étape c) peut être inférieure à quatre heures, avantageusement inférieure à deux heures, de préférence inférieure à une heure, en particulier entre 35 minutes et 50 minutes.

Compte tenu de sa pureté, i.e. grâce notamment à sa faible teneur en éléments radioactifs, ledit sel de phosphate selon la présente invention peut être utilisé directement comme un des constituants d'une composition destinée à l'agriculture ou d'une composition alimentaire. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également être utilisé pour la préparation de phosphate de monoammonium ou de phosphate de diammonium. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également être utilisé pour la préparation de superphosphate triple ou de superphosphate simple. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également être utilisé pour préparer un acide phosphorique de grande pureté, ayant notamment une faible teneur en éléments radioactifs. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également être utilisé pour préparer du sulfate de calcium ou de chlorure de calcium ayant de préférence des teneurs en uranium, Po^{210} , Pb^{210} et/ou en cadmium réduites. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également être utilisé pour préparer du phosphate monocalcique ou du phosphate mono-dicalcique (MDCP).

La présente invention fournit également des compositions comprenant ledit sel de phosphate ou un des composés tels que mentionnés ci-dessus et préparés à partir dudit sel de phosphate selon la présente invention.

Le procédé selon la présente invention permet en outre d'utiliser une source de phosphate de faible qualité, c'est-à-dire ayant une teneur en phosphate, exprimée en pourcentage en poids de P_2O_5 dans la source de phosphate, faible ou contenant une teneur en impuretés élevées contrairement au procédé décrit dans l'art antérieur.

Brève description des dessins

La figure 1 représente un diagramme bloc du procédé pour la préparation dudit sel de phosphate selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

Description détaillée de la présente invention

Selon la présente invention, un sel de phosphate appauvri en impuretés métalliques ou radioactives est fourni. Ledit sel de phosphate a une teneur en phosphate exprimée en teneur de P_2O_5 comprise entre 30 et 50% en poids du sel de phosphate, de préférence de 36 à 45% en poids du sel de phosphate. Ledit sel de

phosphate peut être sous forme solide. Ledit sel de phosphate peut être de formule $M_n(HPO_4)y.zH_2O$ dans laquelle

M est Na, K, NH₄, n = 2, et y = 1 ; ou

M est Ca, n = 1, y = 1; ou

5 M est Al ou Fe, n = 2, y = 3 ; et

dans laquelle z est 0, 1 ou 2.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en uranium inférieure à 1500 Bq/kg, de préférence inférieure à 1000 Bq/kg, en particulier inférieure à 800 Bq/kg. La teneur en uranium est déterminée par les teneurs respectives en U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸. Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en uranium U²³⁴ inférieure à 800 Bq/kg, avantageusement inférieure à 600 Bq/kg, de préférence inférieure à 500 Bq/kg, en particulier inférieure à 400 Bq/kg. Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en uranium U²³⁸ inférieure à 900 Bq/kg, avantageusement inférieure à 700 Bq/kg, de préférence inférieure à 500 Bq/kg, en particulier inférieure à 400 Bq/kg. Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en uranium U²³⁵ inférieure à 100 Bq/kg, avantageusement inférieure à 75 Bq/kg, de préférence inférieure à 50 Bq/kg, en particulier inférieure à 20 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Pb²¹⁰ inférieure à 1500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 1000 Bq/kg, de préférence inférieure à 800 Bq/kg, en particulier inférieure à 500 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Po²¹⁰ inférieure à 500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 300 Bq/kg, de préférence inférieure à 200 Bq/kg, en particulier inférieure à 150 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Th²²⁸ inférieure à 100 Bq/kg, avantageusement inférieure à 50 Bq/kg, de préférence inférieure à 25 Bq/kg, en particulier inférieure à 10 Bq/kg. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Th²³⁰ inférieure à 100 Bq/kg, avantageusement inférieure à 50 Bq/kg, de préférence inférieure à 25 Bq/kg, en particulier inférieure à 10 Bq/kg. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Th²³² inférieure à 50 Bq/kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 1 Bq/kg. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en thorium, déterminée par les teneurs respectives en Th²³⁰, Th²²⁸ et Th²³², inférieure à 150 Bq/kg, avantageusement inférieure à 100 Bq/kg, de préférence inférieure à 50 Bq/kg, en particulier inférieure à 20 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Ra²²⁶ inférieure à 50 Bq/kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en Ra²²⁸ inférieure à 50 Bq/kg, 5 avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg et plus particulièrement inférieure à 1Bq/kg. Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en radium, déterminée par les teneurs respectives en Ra²²⁶ et Ra²²⁸, inférieure à 100 Bq/kg, avantageusement inférieure à 50 Bq/kg, de préférence inférieure à 20 Bq/kg, en particulier inférieure à 10 10 Bq/kg et plus particulièrement inférieure à 5 Bq/kg.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une teneur en K⁴⁰ inférieure à 25 Bq/kg, avantageusement inférieure à 10 Bq/kg, de préférence inférieure à 5 Bq/kg.

Avantageusement, ledit sel de phosphate selon la présente invention est un sel 15 de phosphate calcium de formule Ca(HPO₄).zH₂O dans laquelle z est 0, 1 ou 2 ; en particulier un sel de phosphate calcium de formule Ca(HPO₄).2H₂O. Ledit sel de phosphate de calcium peut ainsi avoir une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 30 et 50% en poids du sel de phosphate et une teneur en calcium comprise entre 15 et 30% en poids du sel de phosphate. Avantageusement, ledit sel 20 de phosphate de calcium peut avoir une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 33 à 45 % en poids du sel de phosphate et une teneur en calcium comprise entre 15 et 30% en poids du sel de phosphate. De préférence, ledit sel de phosphate de calcium peut avoir une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 36 à 45 % en poids du sel de phosphate et une teneur en calcium comprise entre 15 et 30% en poids du sel de phosphate. 25

Outre des teneurs faibles en impuretés radioactives, lesdites impuretés radioactives incluant un ou plusieurs des éléments radioactifs détaillés ci-dessus, e.g. U²³⁴, U²³⁵, U²³⁸, Po²¹⁰, Th²²⁸, Th²³⁰, Th²³², K⁴⁰, Ra²²⁶, Ra²²⁸ ou Pb²¹⁰, ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir de faibles teneurs en impuretés métalliques, e.g. métaux lourds et métaux de transition. Alternativement ou concomitamment aux teneurs en un ou plusieurs éléments radioactifs décrits dans la présente demande, ledit sel de phosphate peut présenter une ou plusieurs des teneurs en métaux mentionnées ci-dessous.

En particulier, ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en strontium inférieure à 300 ppm, avantageusement inférieure à 280 ppm, de préférence inférieure à 250 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en baryum inférieure à 50 ppm, avantageusement inférieure à 25 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en cobalt inférieure à 10 ppm, avantageusement inférieure à 5 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en mercure inférieure à 10 ppm, avantageusement inférieure à 5 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en arsenic inférieure à 5 ppm, avantageusement inférieure à 3 ppm, de préférence inférieure à 1,6 ppm, en particulier inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en cuivre inférieure à 10 ppm, avantageusement inférieure à 5 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en zinc inférieure à 100 ppm, avantageusement inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 35 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en chrome inférieure à 150 ppm, avantageusement inférieure à 100 ppm, de préférence inférieure à 75 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en nickel inférieure à 3 ppm, de préférence 2,5 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en thallium inférieure à 5 ppm, avantageusement inférieure à 2,5 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en plomb inférieure à 3 ppm, avantageusement inférieure à 2 ppm, de préférence inférieure à 1,5 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en cadmium inférieure à 0,40 ppm, avantageusement inférieure à 0,30 ppm, de préférence inférieure à 0,20 ppm, en particulier inférieure à 0,10 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en manganèse inférieure à 20 ppm, avantageusement inférieure à 15 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm, en particulier inférieure à 5 ppm, plus particulièrement inférieure à 2,8 ppm.

Ledit sel de phosphate peut avoir une teneur en molybdène inférieure à 3 ppm, avantageusement inférieure à 2 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut également avoir une teneur en magnésium inférieure ou égale à 20 ppm, avantageusement inférieure à 15 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm. Ledit sel de phosphate peut contenir moins

de 5% en poids du magnésium compris initialement dans ladite source de phosphate, avantageusement moins de 3%, de préférence moins de 2,5 %, en particulier moins de 1%.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir éventuellement une teneur en impuretés métalliques inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure à 750 ppm, en particulier inférieure à 500 ppm, ladite teneur en impuretés métalliques étant déterminée à partir des teneurs respectives en baryum, cobalt, mercure, manganèse, magnésium, molybdène, strontium, thallium, cadmium, arsenic, cuivre, plomb, zinc, nickel et chrome dans ledit sel de phosphate.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut être sous la forme d'agrégats de particules solides ayant un diamètre compris entre 500 µm et 5 mm, avantageusement entre 500 µm et 3 mm, de préférence entre 1 mm et 2 mm.

Alternativement, ledit sel de phosphate selon la présente invention peut être sous la forme d'agrégats de particules solides ayant un diamètre inférieur à 500 µm, avantageusement un diamètre compris entre 50 et 500 µm, de préférence entre 100 µm et 200 µm.

De préférence, ledit sel de phosphate peut être produit à partir d'une source de phosphate sélectionné parmi le groupe consistant en le mineraï de phosphate ou des sources de phosphate secondaires telles que des cendres, par exemple les cendres volantes (cendres d'os ou de lisier, ou des cendres issues de l'incinération de boues d'épuration) ou toute autre matière première contenant plus de 10% de phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ (i.e. toute autre matière première contenant 10% en poids de P₂O₅). Le mineraï de phosphate et les sources de phosphate secondaires comprennent typiquement plus de 10 % en poids de P₂O₅, avantageusement plus de 15% en poids de P₂O₅, de préférence plus de 20% en poids de P₂O₅.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut avoir une solubilité dans l'eau à température ambiante (20°C) comprise entre 0,01 et 2% en poids. Lorsque ledit sel de phosphate est un sel de phosphate de calcium, celui-ci peut avoir une solubilité dans l'eau à température ambiante (20°C) comprise entre 0,01 et 0,1 % en poids.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention, de préférence lorsqu'il est sous la forme d'un sel de phosphate de calcium, peut être utilisé comme ingrédient dans une composition destinée à l'agriculture, dans une composition alimentaire, ou comme produit de départ pour la préparation d'acide phosphorique, de superphosphate simple ou superphosphate triple, de phosphate monocalcique (MCP),

de phosphate mono-dicalcique (MDCP), de sels de phosphate d'ammonium (monoammonium ou diammonium), de sels de phosphate de potassium, ou de composés fertilisants de type NPK.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention, de préférence lorsqu'il est sous la forme d'un sel de phosphate de calcium, peut être mis en contact avec un ou plusieurs des composés choisis parmi l'eau, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, une source d'azote ou une source de potassium, ou leurs mélanges, et mélanger à ceux-ci pour former avantageusement des agrégats de particules solides aptes à être utilisé comme ingrédient dans des compositions destinées à l'agriculture ou des compositions alimentaires. Ladite source d'azote peut être de l'ammoniaque, de l'urée, un nitrate, un sel d'ammonium tel que le sulfate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le nitrate d'ammonium ou leurs mélanges, ou tout autre source d'azote organique ou minérale comprenant un atome d'azote. Ladite source de potassium peut être un sel de potassium tel que le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, le nitrate de potassium, un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de magnésium, ou leurs mélanges. Les agrégats de particules solides peuvent comprendre dudit sel de phosphate selon la présente invention si la réaction avec l'un quelconque des réactifs ci-dessus n'est pas totale. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec de l'acide sulfurique, et optionnellement de l'eau, du superphosphate simple (SSP) peut être formé. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec de l'acide phosphorique, et optionnellement de l'eau et de l'acide sulfurique, du superphosphate triple (TSP) peut être formé. Le rapport en poids entre l'acide phosphorique et le sel de phosphate est compris entre 0,5 et 0,65. La teneur en phosphate dans le TSP est généralement comprise entre 40% et 55% en poids de P_2O_5 . Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec de l'acide sulfurique, ladite source d'azote, et optionnellement de l'eau et/ou de l'acide phosphorique, du phosphate de monoammonium (MAP), du phosphate de diammonium (DAP) ou un mélange des deux peut être formé. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec de l'acide sulfurique et une source de potassium et optionnellement de l'eau et/ou de l'acide phosphorique, sel de phosphate de potassium peut être formé. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec ladite source d'azote et ladite source de potassium, et optionnellement de l'eau et/ou de l'acide phosphorique et/ou de l'acide sulfurique, une composition de type « NPK » peut être formé. Le terme « NPK » désigne une composition comprenant de l'azote, du potassium, du phosphore ou leurs mélanges. De préférence, la composition NPK peut comprendre une teneur en poids différente ou

égale en phosphore, en azote ou en potassium sur base du poids totale de la composition. La teneur en phosphore, en azote ou en potassium peut être ajustée en fonction des composés mis en contact et leurs proportions respectives. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec une quantité adéquate d'acide phosphorique, 5 du phosphate monocalcique peut être formé. Le rapport en poids entre l'acide phosphorique et le sel de phosphate est compris entre 0,5 et 0,65. Lorsque ledit sel de phosphate est mis en contact avec une quantité adéquate d'acide phosphorique, un phosphate mono-dicalcique peut être formé. Le rapport en poids entre l'acide phosphorique et le sel de phosphate est inférieur à 0,5. L'acide phosphorique utilisé 10 dans les différents procédés ci-dessus a de préférence une teneur en phosphate exprimée en pourcentage en poids de P_2O_5 compris entre 45% et 60%, avantageusement entre 50% et 55%, de préférence environ 54%.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention peut être préparé par le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) une digestion d'une source de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution, et d'une première phase solide insoluble contenant des impuretés,
- b) une première séparation entre la phase aqueuse comprenant des ions phosphates 20 et des ions chlorures en solution et la première phase solide insoluble contenant des impuretés,
- c) une neutralisation de ladite phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution à un pH suffisant pour former un milieu aqueux comprenant des ions chlorures et pour précipiter les ions phosphates sous forme 25 dudit sel de phosphate,
- d) une deuxième séparation entre ledit milieu aqueux comprenant les ions chlorures et ledit sel de phosphate,
caractérisé en ce que les étapes a) et b) sont effectuées à une température comprise entre 50 °C et 70 °C.

30 Ledit procédé selon la présente invention peut également comprendre une étape de séchage dudit sel de phosphate obtenu à l'étape d).

35 L'étape a) de digestion de la source de phosphate peut avoir une durée inférieure à deux heures, avantageusement inférieure à une heure, de préférence inférieure à 30 minutes, en particulier entre 5 minutes et 20 minutes, et plus particulièrement de 15 minutes. La diminution de la durée de l'étape de digestion

permet de diminuer la teneur en métaux dans le sel de phosphate obtenu à l'étape b), tel que par exemple la teneur en manganèse.

La durée de la neutralisation réalisée à l'étape c) peut être inférieure à quatre heures, avantageusement inférieure à deux heures, de préférence inférieure à une heure, en particulier entre 35 minutes et 50 minutes.

Les impuretés contenues dans la phase solide obtenue à l'étape a) et séparée à l'étape b) peuvent être des impuretés métalliques ou des éléments radioactifs ou des matières insolubles. Les éléments radioactifs contenus dans cette phase solide peuvent être un ou plusieurs des éléments suivants U²³⁴, U²³⁵, U²³⁸, Po²¹⁰, Th²²⁸, Th²³⁰,

Th²³², K⁴⁰, Ra²²⁶, Ra²²⁸ ou Pb²¹⁰. Les éléments métalliques peuvent être l'un quelconque des éléments métalliques suivants baryum, cobalt, mercure, manganèse, magnésium, molybdène, strontium, thallium, cadmium, arsenic, cuivre, plomb, zinc, nickel et chrome. La mise en œuvre des étapes a) et b) à une température entre 50 °C et 70 °C, avantageusement entre 55 °C et 65 °C, permet de contrôler la précipitation des

impuretés radioactives ou non. De plus, même en présence d'une source de phosphate riche en magnésium, la mise en œuvre du procédé à une température entre 50 °C et 70 °C permet de contrôler la viscosité de la liqueur d'attaque et éviter les problèmes de processing de la réaction de lixiviation de la roche. Lorsque les étapes a) et c) sont réalisées pendant un temps de réaction court tel que mentionné ci-dessus, la

pureté dudit milieu aqueux comprenant les ions chlorures et dudit sel de phosphate obtenus à l'étape d) est accentuée. Ainsi, la présence en impuretés radioactives et/ou en métaux est fortement limitée dans ledit milieu aqueux comprenant les ions chlorures et ledit sel de phosphate obtenus à l'étape d) grâce au procédé selon la présente invention.

Ladite source de phosphate utilisée à l'étape a) peut être sélectionnée parmi le groupe consistant en le mineraï de phosphate ou des sources de phosphate secondaires telles que des cendres, par exemple les cendres volantes (les cendres d'os ou de lisier ou les cendres issues de l'incinération de boues d'épuration) ou toute autre matière première contenant plus de 10% de phosphate exprimée en pourcentage en poids de P₂O₅ dans ladite matière première. Les cendres telles qu'utilisées ici peuvent comprendre plus de 10% en poids de phosphate exprimée en pourcentage en poids de P₂O₅ dans les cendres, avantageusement plus de 15% en poids de P₂O₅.

Ladite source de phosphate peut contenir une teneur en magnésium supérieure à 1,5% en poids sur base du poids total de la source de phosphate. Avantageusement, la teneur en magnésium de ladite source de phosphate peut être comprise entre 1,5%

et 20% en poids sur base du poids total de la source de phosphate, de préférence entre 1,5 et 10% en poids.

Ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée à l'étape a) du présent procédé peut avoir une concentration de HCl inférieure ou égale à 15% en poids, de préférence de 8 à 13% en poids, en particulier de 10 à 13% en poids, plus particulièrement de 12% en poids de la première solution aqueuse. L'utilisation d'une solution d'HCl inférieure ou égale à 15% permet d'obtenir une liqueur d'attaque filtrable. En effet, l'utilisation d'une solution ayant une concentration supérieure à 20 % ne permet pas de filtrer la liqueur d'attaque, au-delà d'une concentration en HCl supérieure ou égale à 25%, la liqueur d'attaque n'est plus agitable. L'utilisation d'une solution de HCl à une concentration entre 8 et 13% en poids ou de l'ordre de 12% en poids permet la mise en œuvre de l'étape a) dans un milieu dilué favorisant le traitement de roche riche en magnésium.

De préférence, dans la liqueur d'attaque, le rapport molaire entre HCl et Ca est compris entre 1,2 et 2,6, avantageusement entre 1,6 et 2,4, de préférence entre 1,6 et 2,2, en particulier entre 1,6 et 2,0.

Ladite neutralisation de l'étape c) peut être réalisée en présence d'une base, avantageusement du carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un ou plusieurs sels de calcium, de sodium, de potassium ou d'ammonium. De préférence, ladite neutralisation de l'étape c) est réalisée en présence de carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un sel de calcium. Dans ce cas, ledit sel de phosphate précipité est un sel de phosphate de calcium et ledit milieu aqueux, à l'étape d), comprend des ions chlorures et des ions calcium. Ledit milieu aqueux est de préférence une solution de chlorure de calcium présentant une teneur en chlorure de calcium comprise entre 8 et 20% en poids de la solution, avantageusement entre 12 et 18% en poids, de préférence d'environ 15% en poids.

Alternativement, l'utilisation à l'étape c) d'un sel de sodium, de potassium ou d'ammonium permet la préparation respectivement d'un sel de phosphate de sodium, de potassium ou d'ammonium. L'utilisation adéquate d'un sel ou d'un hydroxyde d'aluminium ou de fer permet la préparation du sel de phosphate correspondant.

Ladite neutralisation effectuée à l'étape c) peut être mise en œuvre à un pH inférieur à 5, avantageusement compris entre 2,0 et 5,0, de préférence entre 2,5 et 4,0, en particulier entre 2,5 et 3,0. Lorsque la neutralisation est effectuée à un pH compris entre 2,5 et 3,0, le magnésium reste en solution sans précipiter concomitamment audit

sel de phosphate. De préférence, cette étape de neutralisation peut être effectuée à température ambiante ou à une température comprise entre 50 et 70 °C.

Ledit sel de phosphate obtenu à l'étape d) peut contenir moins de 5% en poids du magnésium compris initialement dans ladite source de phosphate, avantageusement moins de 2,5%, de préférence moins de 1%.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) du présent procédé peut être réalisée dans un premier réacteur à co-courant comprenant un ou plusieurs compartiments, avantageusement entre 2 et 12 compartiments, de préférence entre 2 et 5 compartiments, en particulier entre 3 et 5 compartiments. Les compartiments sont disposés en série et communiquent entre eux par le bas de ceux-ci. La roche et l'acide chlorhydrique peuvent par exemple être introduits dans un premier compartiment. La liqueur d'attaque ainsi formée passe alors dans chacun des autres compartiments qui peuvent être ainsi utilisés pour moduler ou contrôler le temps de réaction, et optimiser le mélange des composés. Le dernier compartiment dudit premier réacteur à co-courant de l'étape a) est connecté à un filtre par l'intermédiaire d'un conduit permettant le convoyage du mélange réactionnel obtenu à la fin de l'étape a) vers le filtre où l'étape b) du présent procédé sera réalisée. Optionnellement, une cuve de stockage tampon peut être placée entre le dernier compartiment du premier réacteur à co-courant utilisé pour la mise en œuvre de l'étape a) et le filtre utilisé pour la mise en œuvre de l'étape b). Dans ce cas, le mélange réactionnel obtenu à la fin de l'étape a) est transféré de la cuve tampon vers le filtre de l'étape b). Le filtrat récupéré à l'étape b) est acheminé vers un second réacteur à co-courant comprenant un ou plusieurs compartiments, avantageusement entre 2 et 12 compartiments, de préférence entre 2 et 5 compartiments, en particulier entre 3 et 5 compartiments. La neutralisation de l'étape c) du présent procédé s'effectue dans ledit second réacteur à co-courant. Le filtrat est tout d'abord introduit dans le premier compartiment dudit second réacteur. Le flux du filtrat permet d'acheminer celui-ci vers les autres compartiments dudit second réacteur à co-courant. Lorsque la neutralisation est effectuée en présence d'une base, celle-ci peut être introduite dans chacun des compartiments dudit second réacteur lors du passage du filtrat dans chacun de ceux-ci. La réaction de neutralisation se poursuit dans chacun des compartiments compris dans ledit second réacteur pour favoriser la précipitation du sel de phosphate selon la présente invention. L'utilisation de ce réacteur compartimenté pour la mise en œuvre de l'étape c) du présent procédé permet la formation de cristaux dudit sel de phosphate selon la présente invention ayant une forme et une granulométrie optimisées en vue de l'étape subséquente d).

Ainsi lorsque ledit sel de phosphate est le DCP de formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les cristaux de DCP obtenus peuvent être sous la forme de cluster, c'est-à-dire d'agglomérats de forme sphérique ou elliptique. La plus grande dimension des agglomérats peut être inférieure à 500 μm , avantageusement compris entre 20 μm et 250 μm .

5 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon la présente invention comprend en outre les étapes :

- e) une attaque de tout ou partie dudit sel de phosphate obtenu à l'étape d) par une solution aqueuse d'acide fort pour former une suspension d'un premier acide phosphorique en solution et une seconde phase solide,
- 10 f) une troisième séparation entre le premier acide phosphorique et ladite seconde phase solide.

De préférence, l'étape e) peut être réalisée à une température supérieure à 80°C, en particulier à une température comprise entre 80°C et 100°C. La mise en œuvre de l'étape e) à une température supérieure à 80°C, de préférence à une température comprise entre 80°C et 100°C, permet de contrôler la viscosité du milieu réactionnel obtenu à l'étape e). De préférence, lorsque ledit sel de phosphate utilisé à l'étape e) est un sel de phosphate de calcium, ladite solution aqueuse d'acide fort peut être l'acide sulfurique. Ainsi, la seconde phase solide de l'étape e) comprend du sulfate de calcium hémihydrate. Alternativement, lorsque ledit sel de phosphate utilisé à l'étape e) est un sel de phosphate de calcium et l'étape e) est réalisée à une température inférieure à 80°C, de préférence entre 60°C et 80°C, ladite solution aqueuse d'acide fort peut être l'acide sulfurique et ladite seconde phase solide de l'étape e) comprend du sulfate de calcium dihydrate.

25 De préférence, à l'étape e) le rapport molaire entre la solution aqueuse d'acide fort et ledit sel de phosphate obtenu à l'étape d) peut être compris entre 0,6 et 1,6.

Le premier acide phosphorique obtenu à l'étape f) peut être traité avec du charbon actif ou un composé sulfure ou peut être concentré. Ledit premier acide phosphorique peut être utilisé dans une composition destinée à l'agriculture, par exemple une composition fertilisante, ou utilisé dans la préparation d'une composition alimentaire. Ledit premier acide phosphorique peut être utilisé pour la préparation d'un superphosphate triple ou d'acide superphosphorique. La teneur en éléments radioactifs ou en éléments métalliques dans les produits ainsi préparés sera réduite.

35 Selon un mode de réalisation préféré, ledit milieu aqueux comprenant des ions chlorures et obtenu à l'étape d) peut être traité par un composé basique pour former une phase aqueuse purifiée et une phase solide comprenant des impuretés. Ladite

phase aqueuse purifiée comprend des ions chlorures et a de préférence un pH compris entre 8 et 12, avantageusement entre 9 et 10. Avantageusement, lorsque le milieu aqueux obtenu à l'étape d) comprend des ions chlorures et des ions calcium, le composé basique est choisi parmi l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium et les sels de calcium, de sodium, de potassium ou d'ammonium pour former une phase aqueuse purifiée comprenant du chlorure de calcium. Ladite phase solide comprenant des impuretés peut comprendre des sels de magnésium ou des éléments radioactifs ou des impuretés métalliques. Le traitement dudit milieu aqueux comprenant des ions chlorures et obtenu à l'étape d) par un composé basique permet donc d'obtenir une solution de chlorure de calcium purifiée, i.e. ayant une teneur en éléments radioactifs et en magnésium plus faibles. Ce traitement peut être réalisé à une température comprise entre 50 et 70°C. Alternativement, ce traitement peut être réalisé à température ambiante. De préférence, ladite phase aqueuse purifiée présente une teneur en chlorure de calcium comprise entre 10 et 30% en poids de la phase aqueuse purifiée, avantageusement entre 12 et 20% en poids, de préférence d'environ 15%.

Ainsi, la présente invention concerne aussi un chlorure de calcium appauvri en éléments radioactifs. Le chlorure de calcium peut être en solution ou sous forme solide. Ledit chlorure de calcium peut avoir une teneur en uranium inférieure à 1 Bq/kg, de préférence inférieure à 0,1 Bq/kg, la teneur en uranium étant déterminée par les teneurs respectives en U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en Po²¹⁰ inférieure à 500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 250 Bq/kg, de préférence inférieure à 100 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en radium, déterminée par les teneurs respectives en Ra²²⁶ et Ra²²⁸, inférieure à 10 Bq/kg, avantageusement inférieure 1 Bq/kg, de préférence inférieure à 0,5 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en Pb²¹⁰ inférieure à 100 Bq/Kg, de préférence inférieure à 50 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en thorium déterminée par les teneurs respectives en Th²²⁸, Th²³⁰ et Th²³², inférieure à 10 Bq/kg, de préférence inférieure à 1 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut être obtenu par le procédé selon la présente invention, par exemple par les étapes a) à d) du présent procédé dans lequel l'étape c) est réalisée en présence d'un sel de calcium, de l'hydroxyde ou de l'oxyde de calcium pour obtenir à l'étape d) un milieu aqueux comprenant des ions chlorures et des ions calcium, formant ainsi un milieu aqueux comprenant du chlorure de calcium. Ce milieu aqueux comprenant du chlorure de calcium peut être séché ou concentré.

Avantageusement, ledit milieu aqueux comprenant du chlorure de calcium, et obtenu à l'étape d), peut être purifié pour présenter des teneurs encore plus faibles en différents éléments radioactifs ou en métaux. Ainsi, ledit chlorure de calcium peut avoir une teneur en uranium inférieure à 0,05 Bq/kg, la teneur en uranium étant déterminée par les teneurs respectives en U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en Po²¹⁰ inférieure à 50 Bq/kg, avantageusement inférieure à 10 Bq/kg, de préférence inférieure à 5 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en radium, déterminée par les teneurs respectives en Ra²²⁶ et Ra²²⁸, inférieure à 1 Bq/kg, avantageusement inférieure à 0,5 Bq/kg, de préférence inférieure à 0,1 Bq/kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en Pb²¹⁰ inférieure à 10 Bq/Kg. Ledit chlorure de calcium peut avoir également une teneur en thorium déterminée par les teneurs respectives en Th²²⁸, Th²³⁰ et Th²³², inférieure à 0,1 Bq/kg, de préférence aucune trace de thorium n'est détectée. De préférence, ledit chlorure de calcium purifié peut être préparé par le présent procédé en traitant la solution de chlorure de calcium précédemment obtenue par un composé basique, choisi par exemple parmi l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium et les sels de calcium, de sodium, de potassium ou d'ammonium comme décrit dans la présente demande. La solution de chlorure de calcium purifiée ainsi obtenue peut avoir un pH supérieur à 10. Ladite solution de chlorure de calcium purifiée peut être concentrée et/ou séchée. Ainsi, une solution de chlorure de calcium ayant une concentration en CaCl₂ de 35-40% en poids de la solution totale peut être obtenue. Alternativement, des granules de CaCl₂ ayant une teneur en CaCl₂ supérieur à 95% en poids sur base du poids total des granules peuvent être obtenues. Alternativement, des pétales de CaCl₂ ayant une teneur en CaCl₂ supérieur à 70% en poids sur base du poids total des pétales peuvent être obtenues, de préférence une teneur comprise entre 70 et 80 % en poids.

La seconde phase solide de l'étape e) et séparée à l'étape f) comprend du sulfate de calcium hémihydrate ou du sulfate de calcium dihydrate ou un mélange des deux. Le sulfate de calcium hémihydrate, le sulfate de calcium dihydrate ou leur mélange peut être mélangé à une solution d'acide, de préférence un acide fort, pour former une phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate et une phase aqueuse comprenant des ions phosphates. Le sulfate de calcium hémihydrate est ainsi transformé en sulfate de calcium dihydrate. La solution d'acide peut être une solution d'acide chlorhydrique, et ainsi la phase aqueuse obtenue est une solution d'acide chlorhydrique comprenant également des ions phosphates. Alternativement, la solution

d'acide fort peut être une solution d'acide sulfurique et la seconde phase solide séparée à l'étape f) peut également être mélangée à ladite phase aqueuse purifiée, de préférence ladite solution de chlorure de calcium purifiée, ou audit milieus aqueux comprenant des ions chlorures obtenu à l'étape d), de préférence audit milieus aqueux 5 comprenant des ions chlorures et des ions calcium obtenu à l'étape d), ou leur mélange. Une phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate et une phase aqueuse comprenant de l'acide chlorhydrique sont alors obtenues. La phase aqueuse comprenant de l'acide chlorhydrique peut être recyclée pour former tout ou partie de ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée à l'étape a).

10 Ainsi, la présente invention permet la préparation de sulfate de calcium dihydrate à faible teneur en éléments radioactifs. Ledit sulfate de calcium ainsi préparé peut avoir une teneur en K^{40} inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 30 Bq/kg, de préférence inférieure à 16 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en Ra^{228} inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en Ra^{226} inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en Th^{228} inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en U^{235} 15 inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en U^{238} inférieure à 50 Bq/Kg, avantageusement inférieure à 25 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg. Ledit sulfate de calcium peut avoir une teneur en U^{235} , 20 de préférence inférieure à 15 Bq/kg.

25 Selon un troisième aspect de la présente invention, ledit sel de phosphate selon la présente invention peut être utilisé, de préférence sous forme solide, dans une composition ou pour la préparation de celle-ci. La composition peut être une composition destinée à l'agriculture ou une composition alimentaire. Avantageusement, ladite composition destinée à l'agriculture est une composition fertilisante liquide, ou une composition fertilisante partiellement ou totalement soluble dans l'eau. Ladite composition alimentaire est une composition pour l'alimentation animale ou du bétail ou humaine. De préférence, ledit sel de phosphate ainsi utilisé est préparé par le procédé selon la présente invention.

Selon un quatrième aspect de la présente invention, une composition destinée à l'agriculture ou une composition alimentaire comprenant ledit sel de phosphate selon la présente invention est fournie.

Ladite composition alimentaire peut également comprendre en outre une substance alimentaire de base. Ladite composition alimentaire peut être préparée par un procédé comprenant les étapes :

- A) préparation dudit sel de phosphate selon la présente invention par le procédé selon la présente invention,
- B) mélange dudit sel de phosphate ainsi préparé avec une substance alimentaire de base.

Ladite composition destinée à l'agriculture peut comprendre en outre une source de potassium et/ou une source d'azote, du phosphate de diammonium, du phosphate de monoammonium, du phosphate de potassium, du superphosphate simple, du phosphate monocalcique, du phosphate mono-dicalcique ou du superphosphate triple. Ladite composition destinée à l'agriculture peut être une composition fertilisante, de préférence une composition fertilisante liquide, ou une composition fertilisante partiellement ou totalement soluble dans l'eau. Ladite source d'azote peut être de l'ammoniaque, de l'urée, un nitrate, un sel d'ammonium tel que le sulfate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le nitrate d'ammonium ou leurs

mélanges, ou tout autre source d'azote organique ou minérale comprenant un atome d'azote. Ladite source de potassium peut être un sel de potassium tel que le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, le nitrate de potassium, l'hydrogénosulfate de potassium, un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de magnésium, ou leurs

mélanges. Ladite composition destinée à l'agriculture peut être préparée par un procédé comprenant les étapes :

A) préparation dudit sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,

B) mélange dudit sel de phosphate obtenu en A) avec un ou plusieurs des composés suivants : une source d'azote ou une source de potassium ou leur mélange, de l'eau, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique pour former ladite composition.

Dans les différentes compositions décrites dans la présente demande, ledit sel de phosphate selon la présente invention est de préférence un sel de phosphate de calcium ($\text{CaHPO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ où z est 0, 1 ou 2 ; de préférence z est 2).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la préparation de superphosphate simple (SSP) est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation dudit sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
- 5 B) addition d'acide sulfurique et optionnellement d'acide phosphorique, de l'eau audit sel de phosphate pour former du superphosphate simple (SSP).

Le rapport molaire entre l'acide sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,1 et 1. Le rapport molaire entre l'acide phosphorique et ledit sel de phosphate est compris entre 0 et 1.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la préparation de superphosphate triple (TSP) est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation dudit sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
- 15 B) addition d'acide phosphorique, et optionnellement d'acide sulfurique et/ou de l'eau audit sel de phosphate pour former le TSP.

Le rapport molaire entre l'acide sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0 et 1, de préférence entre 0,1 et 0,5. Le rapport molaire entre l'acide phosphorique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,1 et 1, de préférence entre 0,1 et 0,5.

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la préparation de phosphate de monoammonium (MAP) ou du phosphate de diammonium (DAP) est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
- 25 B) addition d'acide sulfurique et d'ammoniaque ou d'un sel d'ammonium audit sel de phosphate pour former le phosphate de monoammonium ou le phosphate de diammonium.

De préférence, l'addition d'acide sulfurique peut être préalable à celle de l'ammoniaque ou du sel d'ammonium. De préférence, une filtration est effectuée après l'addition d'acide sulfurique pour séparer une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique et une phase solide comprenant du sulfate de calcium. L'addition de l'ammoniaque ou du sel d'ammonium est effectuée sur le filtrat issu de ladite filtration, i.e. sur la phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique. Le rapport molaire entre l'acide sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 1,5, de préférence entre 0,8 et 1,2. De préférence, le rapport molaire entre l'ammoniaque ou le sel d'ammonium et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 2,5.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la préparation de phosphate de potassium est fourni et comprend les étapes de :

A) préparation d'un sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,

5 B) addition d'une source de potassium audit sel de phosphate, et optionnellement d'un acide, pour former ledit sel de phosphate de potassium.

L'acide peut être l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique. De préférence, lorsque l'acide sulfurique est ajouté, cette addition peut être préalable à celle de la source de potassium. Une filtration est avantageusement effectuée après l'addition d'acide

10 sulfurique pour séparer une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique et une phase solide comprenant du sulfate de calcium. L'addition de la source de potassium peut alors être effectuée sur le filtrat issu de ladite filtration, i.e. sur la phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique. Alternativement, une filtration peut être effectuée après la mise en œuvre de l'étape b). Le rapport molaire entre l'acide

15 sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 1,5, de préférence entre 0,8 et 1,2. De préférence, le rapport molaire entre la source de potassium et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 2,5, de préférence entre 1 et 2. Le procédé s'applique tout particulièrement à la préparation de phosphate de monopotassium (MKP – KH_2PO_4). Dans ce cas-ci, la source de potassium peut être de préférence du

20 chlorure de potassium, du sulfate de potassium, de l'hydrogénosulfate de potassium (KHSO_4) ou un autre sel de potassium. Le rapport molaire entre l'acide et ledit sel de phosphate est compris entre 0 et 1. Le rapport molaire entre la source de potassium et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 2,5, de préférence entre 1 et 2. L'apport d'acide est notamment optionnel lorsque la source de potassium est l'hydrogénosulfate

25 de potassium.

Ledit sel de phosphate selon la présente invention, lorsqu'il est préparé de préférence selon le procédé de la présente invention, peut être utilisé dans une composition destinée à l'agriculture ou dans une composition alimentaire, ou servir de produit de départ pour la préparation desdites compositions. Celles-ci peuvent être

30 préparées suivant les procédés décrits ci-dessus. La présente invention permet aussi la préparation de composition de type « NPK ». Ce type de compositions est fréquemment utilisé comme engrais dans l'agriculture. La présente invention fournit donc des compositions présentant de faibles niveaux d'impuretés (éléments radioactifs ou en métaux) évitant les contaminations des sols et des cultures où ces compositions

35 peuvent être utilisées.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la préparation de composition NPK est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
- 5 B) addition d'acide sulfurique, d'une source d'azote et/ou d'une source de potassium, audit sel de phosphate pour former une composition NPK.

Le rapport molaire entre l'acide sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,1 et 1,5.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la 10 préparation de phosphate monocalcique (MCP) est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
 - B) addition d'une quantité adéquate d'acide phosphorique pour obtenir un phosphate monocalcique.
- 15 La quantité adéquate d'acide phosphorique est déterminée en fonction du poids en sel de phosphate. Le rapport en poids entre l'acide phosphorique et le sel de phosphate est compris entre 0,5 et 0,65.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un procédé pour la 20 préparation de phosphate mono-dicalcique (MDCP) est fourni et comprend les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon la présente invention, de préférence par le procédé selon la présente invention,
 - B) addition d'une quantité adéquate d'acide phosphorique pour obtenir du phosphate mono-dicalcique.
- 25 La quantité adéquate d'acide phosphorique est déterminée en fonction du poids en sel de phosphate. Le rapport en poids entre l'acide phosphorique et le sel de phosphate est inférieur à 0,5.

Avantageusement, le procédé selon l'invention est réalisé en continu.

La figure 1 représente un diagramme bloc du procédé de préparation dudit sel de phosphate selon un mode de réalisation particulier de la présente invention. Le mode de réalisation particulier décrit ci-dessous concerne notamment la préparation de phosphate dicalcique ayant une faible teneur en éléments radioactifs, mais également la préparation de solutions de chlorure de calcium ou la préparation de sulfate de calcium ayant également une faible teneur en éléments radioactifs. Le procédé peut

s'appliquer à la préparation d'autres types de sel de phosphate, par exemple des sels de phosphate de sodium, potassium, ammonium, aluminium ou fer.

La source de phosphate 1, par exemple le minerai de phosphate, est traitée avec une solution d'acide chlorhydrique 2 lors d'une étape de digestion de la source phosphate en 3. Le traitement est effectué à une température comprise entre 50 et 70°C pendant une durée inférieure une heure, avantageusement inférieure à 30 minutes, de préférence entre 5 minutes et 20 minutes. Le milieu réactionnel 4 issu de la digestion 3 comprend une phase solide comprenant des impuretés (éléments radioactifs et/ou impuretés métalliques) et une phase liquide comprenant des ions phosphate et des ions chlorures. Le milieu réactionnel 4 est filtré pour séparer la phase solide 4' comprenant les impuretés métalliques et/ou des éléments radioactifs, de la phase aqueuse 5 comprenant des ions phosphates et des ions chlorures.

La phase aqueuse 5 comprenant des ions phosphates et des ions chlorures est ensuite traitée, en 13, avec une base 14, par exemple CaCO_3 , pour former un précipité de phosphate dicalcique 16 et une solution aqueuse 15 comprenant des ions chlorures et des ions calcium formant ainsi une solution de chlorure de calcium. Le précipité de phosphate dicalcique 16 et la solution aqueuse 15 sont séparés par filtration, par exemple à l'aide d'un filtre à bande. Le phosphate dicalcique 16 ainsi obtenu est un sel de phosphate selon la présente invention, i.e. appauvri en éléments radioactifs notamment. Ce phosphate dicalcique 16 peut être utilisé comme matière première dans une composition destinée à l'agriculture ou dans une composition alimentaire. Il peut également être utilisé comme réactif de départ pour la préparation de composés tels que par exemple le superphosphate simple ou triple, le phosphate de monoammonium ou le phosphate de diammonium, ou le phosphate de potassium, le phosphate de monocalcium (MCP) ou le phosphate mono-dicalcique (MDCP).

Le phosphate dicalcique 16 peut également être traité, de préférence à une température supérieure à 80°C, par une solution d'acide sulfurique 18 en 17 pour former une phase solide comprenant du sulfate de calcium et une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, subséquemment séparée l'une de l'autre par exemple par filtration. Le sulfate de calcium 24 ainsi obtenu comprend du sulfate de calcium hémihydrate qui peut être traité en 31 par une solution d'acide chlorhydrique 30. Après séparation, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 32 et une phase solide de sulfate de calcium dihydrate 33 sont obtenues. La phase solide de sulfate de calcium dihydrate 33 présente de faibles teneurs en éléments radioactifs ou en éléments métalliques. Le sulfate de calcium dihydrate 33 peut ainsi être utilisé dans un

procédé de blanchiment du papier ou dans la préparation de plâtre ou de compositions destinée à la construction. La solution aqueuse d'acide chlorhydrique 32 comprend également des ions phosphates résiduels.

La solution de chlorure de calcium 15 peut être purifiée en 26 par l'ajout d'une base 25, par exemple de l'hydroxyde de calcium. Après séparation, par exemple par filtration, une phase solide 27 comprenant des impuretés et une phase aqueuse purifiée comprenant du chlorure de calcium 28 sont obtenues. La phase aqueuse purifiée comprenant du chlorure de calcium 28 peut être concentrée et/ou séchée pour obtenir du chlorure de calcium sous différentes formes (solution ou solide) à différentes concentrations. La phase aqueuse purifiée comprenant du chlorure de calcium 28 peut également être traitée en 29 par une solution d'acide sulfurique 34. La solution de chlorure de calcium 15 et le sulfate de calcium 24 peuvent également être ajouté en 29 pour former une phase aqueuse d'acide chlorhydrique 35 et une phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate 36. La solution d'acide chlorhydrique 35, tout comme la solution d'acide chlorhydrique 32, peuvent être recyclée pour être utilisée en 3 dans l'étape de digestion de la source de phosphate. La phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate 36 peut être utilisé comme le sulfate de calcium dihydrate 33.

Outre un sel de phosphate appauvri en éléments radioactifs, le présent procédé permet la préparation de chlorure de calcium, en solution ou sous forme solide, et/ou de sulfate de calcium dihydrate présentant chacun des teneurs en éléments radioactifs faibles. La préparation de ces composés et leur utilisation ultérieure est un autre avantage de la présente invention.

Selon un aspect alternatif de l'invention, lorsque ladite source de phosphate utilisée à l'étape a) du présent procédé est une source de phosphate secondaire telles que des cendres volantes issues de l'incinération d'os, de lisier ou de boues d'épuration comme décrit dans la présente demande, la digestion par une solution d'acide chlorhydrique (étape a)) forme une solution aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution. Celle-ci peut être isolée après l'étape b) du procédé. Cette solution est purifiée pour éliminer les ions chlorures pour produire de l'acide phosphorique ou du MCP. L'élimination des ions chlorures peut se faire selon les techniques de purification connues de l'homme du métier.

Exemples

Procédure pour déterminer les teneurs en éléments radioactifs par spectrométrie gamma

Les teneurs en Pb²¹⁰, K⁴⁰, Ra²²⁶ et Ra²²⁸ ont été déterminées par spectrométrie gamma. Les mesures ont été effectuées en présence d'un détecteur comprenant un

5 cristal de germanium ultra-pur (HPGe) de la marque Canberra (HPGe XtRa 50% d'efficacité relative ou HPGe BEGe 34% d'efficacité relative) et disposé à l'intérieur d'un dispositif de mesure contenant un blindage en plomb. Les mesures sont

effectuées entre 3 keV et 3MeV pour un détecteur BEGe ou entre 3keV et >10 MeV pour un détecteur XtRa. Le détecteur est calibré à l'aide d'échantillons disposés dans

10 des récipients de type Marinelli™ d'une contenance de 1 mL à 2,5 L. La détermination des teneurs en Ra²²⁶ a été effectuée par la mesure des radionucléides filles de Ra²²⁶.

L'échantillon à analyser est mis en contact avec du charbon actif dans l'eau pour absorber le Ra²²⁶ présent dans l'échantillon. Le résidu solide a été disposé dans un container (HDPE coaxial – 250 mL) pendant 21 jours. La mesure de Ra²²⁶ a été

15 effectuée à l'aide d'un détecteur de type Lucas cell. La teneur en K⁴⁰ est déterminée par la raie d'émission à 1460,82 keV. La teneur en Ra²²⁶ a été déterminée à partir des radionucléides filles Bi²¹⁴ et Pb²¹⁴ dont les raies d'émission considérées sont

respectivement situées à 609,31 keV, 1120,28 keV et 1764,5 keV pour Bi²¹⁴ et à 241,99 keV, 295,22 keV et 351,93 keV pour Pb²¹⁴. La teneur en Ra²²⁸ a été déterminée

20 en considérant les raies d'émission de Ac²²⁸ à 338,32 keV, 911,19 keV et 968,96 keV. La teneur en Pb²¹⁰ a été déterminée en considérant la raie d'émission à 46,5 keV.

Procédure pour déterminer les teneurs en éléments radioactifs par spectrométrie alpha

25 Les teneurs en Po²¹⁰, Th²²⁸, Th²³⁰, Th²³², U²³⁴, U²³⁵, U²³⁸ ont été déterminées par spectrométrie alpha. Le détecteur est un détecteur au silicium également appelé

« PIPS detector » de la marque Canberra. Lorsque l'échantillon à analyser est solide (par exemple DCP ou CaSO₄), 1 g de celui-ci est préalablement digéré par micro-ondes en présence d'un mélange comprenant 5 mL d'acide fluorhydrique, 5 mL d'acide

30 chlorhydrique et 5 mL d'acide nitrique. Lorsque l'échantillon à analyser est liquide, celui-ci (10 mL) est traité par une solution aqueuse de FeCl₃ (1 mL d'une solution préparée à partir de 7,3 g/100 mL). Le précipité est centrifugé et calciné. Pour déterminer la teneur en polonium Po²¹⁰, l'échantillon préalablement traité comme

mentionné ci-dessus est mélangé avec 0,25 L d'eau et 20 mL d'acide chlorhydrique (6 M), de l'acide ascorbique avant d'être déposé sur une surface d'argent sous

agitation à une température comprise entre 80°C et 90°C pendant 6 heures. Pour déterminer les teneurs en uranium et thorium, l'échantillon est purifié sur une résine échangeuse d'ions (Biorad AG) en présence d'un traceur (Po^{208} ou Po^{209}) pour éliminer le polonium et soumis à une seconde séparation entre l'uranium et le thorium sur une colonne comprenant une résine de type UTEVA® (Eichrom) en présence d'un traceur U^{232} et Th^{229} .

Procédure pour déterminer les teneurs en métaux de transition

Les teneurs en métaux dans un échantillon sont déterminés par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES : Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) utilisant un spectromètre Agilent 710 Axial série ICP optical emission spectrometer équipé d'un nébulisateur (One Neb insert concentric ICP) et d'une torche à plasma (lo-flw, Quartz, inlet tbg, axial). Les échantillons et les standards sont préparés dans des récipients préalablement nettoyés par une solution diluée d'acide nitrique (193 g d'acide nitrique à 96%, diluée jusqu'à 1000 mL avec de l'eau distillée).

L'appareillage est calibré par le protocole suivant en utilisant des solutions standard de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ avec une concentration en plomb de 100 mg/L, de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ avec une concentration en cadmium de 100 mg/L, de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ avec une concentration en mercure de 100 mg/L, de H_3AsO_4 avec une concentration en arsenic de 100 mg/L, et de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ avec une concentration en yttrium de 100 mg/L. A partir de chacune des solutions de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ et H_3AsO_4 une série de 7 échantillons de calibration à 0,01 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm et 5 ppm sont préparées. Dans chaque échantillon, 200 μL de la solution standard de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ est ajouté puis chaque échantillon est dilué avec la solution diluée d'acide nitrique ci-dessus pour atteindre un volume de 100 mL.

Préparation des échantillons de CaCl_2 à analyser par ICP-OES

Dans une fiole de 100 mL contenant 50 mL de la solution diluée d'acide nitrique telle que préparée ci-dessus, 10 g de CaCl_2 puis 200 μL de la solution standard de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ sont ajoutés. Le volume est ensuite ajusté à 100 mL par l'addition de la solution diluée d'acide nitrique. La solution ainsi obtenue est agitée vigoureusement.

Préparation des échantillons de sel de phosphate selon la présente invention, de DCP et de gypse à analyser par ICP-OES

Dans une fiole de 100 mL contenant 25 mL de la solution diluée d'acide nitrique telle que préparée ci-dessus, 2 g de l'échantillon à analyser puis 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 37 % sont ajoutés. Si nécessaire, la solution obtenue peut être

portée à ébullition pour dissoudre l'échantillon à analyser. 200 µL de la solution standard de Y(NO₃)₃ sont ajoutés et le volume est ajusté à 100 mL par l'addition de la solution diluée d'acide nitrique. La solution ainsi obtenue est agitée vigoureusement et optionnellement filtrée avant l'analyse de celui-ci si nécessaire.

5

Exemple 1

Du minerai de phosphate d'origine nord-africaine présentant une teneur en P₂O₅ de 29% en poids est mis en œuvre. L'attaque du minerai est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de 12% à une température de 60 °C. La quantité d'HCl ajouté est déterminée par un rapport molaire entre le HCl ajouté au minerai et le Ca présent dans celui-ci. L'attaque du minerai est réalisée à un rapport HCl/Ca de 1,8. Le temps de séjour dans le réacteur d'attaque est de 15 minutes. La liqueur d'attaque est alors transférée dans un filtre-presse où les matières insolubles (notées résidus dans le tableau 1 ci-dessous) sont séparées de la phase aqueuse. La température est maintenue à 60 °C pour la filtration. La solution sortant du filtre-presse est acheminée vers un réacteur de neutralisation. Du carbonate de calcium est ajouté à un rapport molaire Ca/P de 1 et un pH de 2,5-3,0. Après 45 minutes de réaction et formation de phosphate dicalcique (DCP), le milieu réactionnel neutralisé est alors dirigé vers un filtre à bande. Le gâteau obtenu est séché et est constitué de DCP présentant les caractéristiques mentionnées ci-dessous, i.e. une faible teneur en éléments radioactifs et/ou faibles teneurs en métaux. Le DCP présente une teneur en P₂O₅ de 44% en poids (sur poids sec) et une teneur en calcium de 24% en poids (sur poids sec). Le filtrat est une solution aqueuse de chlorure de calcium à 15% en poids. La solution de chlorure de calcium peut être purifiée par l'ajout d'hydroxyde de calcium jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 9 et 10. Des matières insolubles comprenant principalement des sels de magnésium et des éléments radioactifs précipitent, appauvrissant ainsi la solution de chlorure de calcium en éléments radioactifs. Une solution de chlorure de calcium purifiée (15% en poids) est ainsi obtenue.

Le tableau 1 détaille les teneurs en éléments radioactifs du minerai, du phosphate dicalcique (DCP) obtenu, de la solution en chlorure de calcium (CaCl₂) et de la solution en chlorure de calcium purifiée (CaCl₂p) et des résidus issus de la filtration après l'étape de digestion du minerai (c'est-à-dire première phase solide). L'exemple 1 a été reproduit trois fois et les différents composés ci-dessus ont été analysés à

chaque fois. Pour chaque élément radioactif, une valeur moyenne sur les trois essais a été déterminée et est reprise ci-dessous dans le tableau 1.

Tableau 1 – Teneur en éléments radioactifs (Bq/kg) dans la roche, le DCP, CaCl₂, CaCl₂p et les résidus issus de la liqueur d'attaque selon le procédé de la présente invention.

	Minerai	DCP	Résidus	CaCl ₂	CaCl ₂ p
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

(0 = teneur en l'élément considéré inférieure à la limite de détection)

Les résultats repris dans le tableau 1 démontrent sans ambiguïté que le procédé selon la présente invention permet la préparation d'un sel de phosphate appauvri en éléments radioactifs, i.e. une concentration en radionucléides plus faible. Une forte majorité des éléments radioactifs sont précipités dans les matières insolubles issues de la filtration de la liqueur d'attaque. La mise en œuvre de l'étape de digestion du minerai à une température comprise entre 50 et 70 °C, par exemple 60 °C, permet de favoriser la précipitation des éléments radioactifs. Ainsi, outre le phosphate dicalcique, du chlorure de calcium, purifié ou non, présentant des concentrations en radionucléides, i.e. en éléments radioactifs, faibles est également obtenu. Les teneurs en éléments radioactifs dans le phosphate dicalcique obtenu selon l'invention sont inférieures aux teneurs mentionnées pour différents échantillons de DCP par Casacuberta et al. (Journal of hazardous materials, 2009, 170, 814-823). Le sel de phosphate selon la présente invention est donc plus pur que le DCP de l'art antérieur, lorsque la teneur en éléments radioactifs est prise en compte. En outre, la teneur en cadmium dans le DCP obtenu selon la présente invention était de 0,26 ppm.

Exemple 2 (comparatif)

L'exemple 1 est reproduit en effectuant l'attaque du minerai et la filtration de la liqueur d'attaque à température ambiante. Les teneurs en éléments radioactifs sont nettement supérieures à celles obtenues dans le phosphate dicalcique selon la présente invention, i.e. lorsque les étapes a) et b) du présent procédé selon l'invention sont effectuées à une température comprise entre 50 °C et 70 °C. La teneur en uranium était supérieure à 1500 Bq/kg. En particulier, la teneur dans le DCP obtenu selon l'exemple 2 en K⁴⁰, Ra²²⁸, Th²³², Pb²¹⁰ et U²³⁴ était respectivement de 9 Bq/kg, 580 Bq/kg, 72 Bq/kg, 1170 Bq/kg et 900 Bq/kg. La teneur en polonium Po²¹⁰ était de 840 Bq/kg.

Exemple 3

L'exemple 1 est reproduit à partir de minerai d'origine syrienne contenant une teneur en P₂O₅ de 30,9%. Un phosphate dicalcique ayant une teneur en P₂O₅ de 42% en poids et en calcium de 27% en poids est obtenu. Le phosphate dicalcique obtenu dans l'exemple 3 présente les mêmes caractéristiques, en terme de teneurs en éléments radioactifs, que le phosphate dicalcique de l'exemple 1. Le tableau 2 ci-dessous détaille les teneurs en métaux dans le phosphate dicalcique obtenu selon l'exemple 3. Le tableau détaille également les teneurs en métaux d'un phosphate dicalcique décrit dans WO2004/002888 produit par un procédé comparatif dans lequel les étapes de digestion et de filtration de la liqueur d'attaque sont effectuées à température ambiante.

Tableau 2 – Teneur (en ppm) en métaux dans le phosphate dicalcique de l'exemple 3 et dans le phosphate dicalcique de WO2004/002888

	DCP (Ex. 3 - Invention)	DCP (comparatif WO2004/002888)
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.

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

Le procédé selon la présente invention permet de produire un sel de phosphate tel qu'un phosphate dicalcique dans lequel les teneurs en métaux sont réduites. Les teneurs en cadmium, arsenic et plomb sont fortement diminuées dans le phosphate dicalcique préparé par la présente invention. La teneur en magnésium dans le DCP représente moins de 1% du magnésium initialement présent dans le minéral de phosphate.

Exemple 4 – Préparation de superphosphate simple SSP

Le phosphate dicalcique préparé selon l'exemple 1 peut être utilisé pour la préparation de superphosphate simple. Le phosphate dicalcique a été mélangé avec une solution d'acide sulfurique (0,5 équivalent molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) dans un mélangeur à double hélice à sens contraire. Le superphosphate simple ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) obtenu avec une teneur en P_2O_5 comprise entre 32 et 37% en poids est séché puis tamisé. Le superphosphate simple peut être utilisé en tant que tel comme engrais dans une composition destinée à l'agriculture. La quantité d'acide sulfurique peut être adaptée pour former, en présence d'un agent de masse, du superphosphate simple ayant une teneur en P_2O_5 comprise entre 16 et 18%.

20

Exemple 5 – Préparation de superphosphate triple TSP

Le phosphate dicalcique préparé selon l'exemple 1 peut être utilisé pour la préparation de superphosphate triple. Le phosphate dicalcique a été mélangé avec une solution d'acide sulfurique (0,33 équivalent molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) et d'acide phosphorique (0,33 équivalent molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) dans un mélangeur à double hélice à sens contraire.

25

Le superphosphate triple ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) obtenu avec une teneur en P_2O_5 de 45% en poids est séché puis tamisé. Le superphosphate triple ainsi obtenu peut être utilisé en tant que tel comme engrais dans une composition destinée à l'agriculture.

5 Exemple 6 – Préparation de monoammonium phosphate et diammonium phosphate (MAP/DAP)

Le phosphate dicalcique préparé selon l'exemple 1 peut être utilisé pour la préparation de phosphate de monoammonium et de phosphate de diammonium. Le phosphate dicalcique a été mélangé avec une solution d'acide sulfurique (1 équivalent molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) pour former de l'acide phosphorique en solution et un précipité de sulfate de calcium. Après filtration, de l'ammoniaque (entre 1 et 2 équivalents molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) est ajouté à la solution d'acide phosphorique. La proportion entre le phosphate de monoammonium et le phosphate de diammonium peut varier en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée. Après séchage et granulation, le monoammonium phosphate et le diammonium phosphate sont utilisés en tant que tel comme engrais dans une composition destinée à l'agriculture.

Exemple 7 – Préparation d'une composition de type NPK

20 Le phosphate dicalcique préparé selon l'exemple 1 peut être utilisé pour la préparation de composition de type NPK. Le phosphate dicalcique a été mélangé avec une solution d'acide sulfurique (1 équivalent molaire par rapport à la quantité de phosphate dicalcique) puis avec de l'ammoniaque et du chlorure de potassium. Les quantités d'ammoniaque et de chlorure de potassium ajoutées sont déterminées en fonction des teneurs en azote et potassium désirées dans la composition NPK final. Des compositions NPK 15/15/15, 10/10/10, 10/5/10 et 20/20/20 ont notamment été préparées. Les valeurs en phosphore et potassium représentent la quantité d'oxyde sous la forme de P_2O_5 ou K_2O qui aurait été présente dans la composition si tout le phosphore ou le potassium élémentaire avaient été oxydés dans ces formes. La valeur en azote est celle en poids d'azote élémentaire dans la composition.

Exemple 8

35 L'exemple 1 a été reproduit à partir d'une roche de phosphate comprenant 2,3% en poids de magnésium. Le phosphate dicalcique obtenu présentait les mêmes caractéristiques que celles du phosphate dicalcique de l'exemple 1 en terme de

teneurs en éléments radioactifs et en cadmium. De plus, moins de 0,7 % en poids du magnésium présent dans la roche de phosphate initialement étaient présent dans ce phosphate dicalcique.

5 Exemple 9

La solution de chlorure de calcium purifié (CaCl_2p) obtenu à l'exemple 1 est traité avec une solution d'acide sulfurique (96 % en poids) pour former du gypse dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et une solution d'acide chlorhydrique. Le gypse dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est analysé et les teneurs en métaux et en éléments radioactifs sont reprises ci-dessous dans le tableau 3. Le gypse dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comprend une teneur en CaO de 32,7 % en poids et en SO_3 de 46,4 % en poids.

Tableau 3 – Teneur en métaux (en ppm) et éléments radioactifs (Bq/kg) dans le gypse dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon l'exemple 9

Magnésium (ppm)	20
Strontium (ppm)	600
P_2O_5 , total (% en poids)	0.042
K^{40} (Bq/kg)	< 16
Ra^{228} (Bq/kg)	< 4
Ra^{226} (Bq/kg)	< 2.2
Th^{228} (Bq/kg)	< 1.7
U^{235} (Bq/kg)	< 1.2
U^{238} (Bq/kg)	< 13

15

Le procédé selon la présente invention permet la préparation de gypse ayant une teneur en éléments radioactifs très faibles.

Exemple 10

20 L'exemple 1 est répété en utilisant comme source de phosphate des cendres issues de la calcination des boues d'épuration. La teneur en phosphate dans la source de phosphate est de 23,6 % en poids de P_2O_5 de la source de phosphate. Le sel de phosphate obtenu est un phosphate dicalcique comprenant une teneur en phosphate de 33,1% en poids de P_2O_5 et 15% en poids de calcium dans le phosphate dicalcique.

25 Les teneurs en cadmium, chrome et mercure dans le DCP obtenu sont respectivement

de 0,28 ppm, 50 ppm et inférieur à 0,1 ppm. Les teneurs en éléments radioactifs sont similaires à celles obtenues pour le DCP obtenu dans l'exemple 1.

Revendications

1. Sel de phosphate sous forme solide de formule $M_n(HPO_4)_y.zH_2O$ dans laquelle M est Na, K, NH₄, n = 2, et y = 1 ; ou M est Ca, n = 1, y = 1; ou M est Al ou Fe, n = 2, y = 3 ; et dans laquelle z est 0, 1 ou 2; ledit sel de phosphate ayant une teneur en phosphate exprimée en teneur de P₂O₅ comprise entre 30 et 50% en poids du sel de phosphate, de préférence de 36 à 45% en poids, caractérisé en ce que la teneur en cadmium, dans ledit sel de phosphate, est inférieure à 0,40 ppm, avantageusement inférieure à 0,30 ppm, de préférence inférieure à 0,20 ppm, en particulier inférieure à 0,10 ppm.
2. Sel de phosphate selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur en Ra²²⁶ dans ledit sel de phosphate est inférieure à 100 Bq/kg, avantageusement inférieure à 50 Bq/kg, de préférence inférieure à 10 Bq/kg, en particulier inférieure à 5 Bq/kg.
3. Sel de phosphate selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la teneur en magnésium est inférieure ou égale à 20 ppm.
4. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la teneur en uranium dans ledit sel de phosphate est inférieure à 1500 Bq/kg, de préférence inférieure à 1000 Bq/kg, en particulier inférieure à 800 Bq/kg, la teneur en uranium étant déterminée par les teneurs respectives en U²³⁴, U²³⁵ et U²³⁸.
5. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la teneur en Pb²¹⁰ dans ledit sel de phosphate est inférieure à 1500 Bq/kg, avantageusement inférieure à 1000 Bq/kg, de préférence inférieure à 800 Bq/kg, en particulier inférieure à 500 Bq/kg.
6. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la teneur en polonium Po²¹⁰ dans ledit sel de phosphate est inférieure à 300 Bq/kg, avantageusement inférieure à 200 Bq/kg, de préférence inférieure à 150 Bq/kg.

7. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le sel de phosphate est un sel de phosphate de calcium ayant de préférence une teneur en calcium comprise entre 15 et 30% en poids.

5 8. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'agrégats de particules solides ayant un diamètre compris entre 500 µm et 5 mm, avantageusement entre 500 µm et 3 mm, de préférence entre 1 mm et 2 mm.

10 9. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'agrégats de particules solides ayant un diamètre inférieur à 500 µm, avantageusement un diamètre compris entre 50 µm et 500 µm, de préférence entre 100 µm et 200 µm.

15 10. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente en outre une ou plusieurs des teneurs en impuretés métalliques suivantes : la teneur en strontium est inférieure à 280 ppm ou la teneur en nickel est inférieure à 3 ppm ou la teneur en thallium est inférieure à 5 ppm ou la teneur en plomb est inférieure à 3 ppm ou une teneur en manganèse inférieure à 15
20 ppm ou a teneur en molybdène inférieure à 3 ppm.

11. Sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est produit à partir d'une source de phosphate sélectionné parmi le groupe consistant en le minerai de phosphate ou des sources de phosphate secondaires telles que des cendres ou toute autre matière première contenant plus de 25 10% de phosphate exprimée en teneur en poids de P₂O₅ dans la source de phosphate.

30 12. Utilisation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes comme ingrédient dans une composition destinée à l'agriculture, dans une composition alimentaire, ou comme produit de départ pour la préparation d'acide phosphorique, de phosphate monocalcique, de phosphate mono-dicalcique, de superphosphate simple ou superphosphate triple, de sels de phosphate d'ammonium, de sels de phosphate de potassium, ou de composés fertilisants comprenant un groupement phosphate.

13. Procédé pour la préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 12 comprenant les étapes suivantes:

a) une digestion d'une source de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution, et d'une première phase solide insoluble contenant des impuretés,

5 b) une première séparation entre la phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution et la première phase solide insoluble contenant des impuretés,

10 c) une neutralisation de ladite phase aqueuse comprenant des ions phosphates et des ions chlorures en solution à un pH suffisant pour former un milieu aqueux comprenant des ions chlorures et pour précipiter les ions phosphates sous forme dudit sel de phosphate,

d) une deuxième séparation entre ledit milieu aqueux comprenant les ions chlorures et ledit sel de phosphate,

15 caractérisé en ce que les étapes a) et b) sont effectuées à une température comprise entre 50 °C et 70 °C pour une durée inférieure à deux heures et en ce que ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration de HCl inférieure ou égale à 15% en poids.

20 14. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape a) a une durée inférieure à une heure, avantageusement inférieure à 30 minutes, de préférence comprise entre 5 et 20 minutes.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la neutralisation effectuée à l'étape c) a une durée inférieure à quatre heures, avantageusement inférieure à deux heures, de préférence inférieure à une heure.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 caractérisé en ce que ladite source de phosphate comprend une teneur en magnésium supérieure à 1,5 % en poids sur base du poids total de la source de phosphate.

35 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 caractérisé en ce que ledit sel de phosphate contient moins de 5% en poids du magnésium compris initialement dans ladite source de phosphate.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17 caractérisé en ce que ladite source de phosphate de l'étape a) est sélectionné parmi le groupe consistant en le minerai de phosphate ou des sources de phosphate secondaires telles que des cendres ou toute autre matière première contenant plus de 10% de phosphate exprimée en teneur en poids de P_2O_5 dans la source de phosphate.

5 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18 caractérisé en ce que ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration de HCl de 8 à 13% en poids, de préférence 12% en poids.

10 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19 caractérisé en ce que dans la liqueur d'attaque, le rapport molaire entre HCl et Ca est compris entre 1,2 et 2,6, de préférence entre 1,6 et 2,4.

15

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20 caractérisé en ce que ladite neutralisation de l'étape c) est réalisée en présence de carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un ou plusieurs sels de calcium, de sodium ou d'ammonium.

20

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 21 caractérisé en ce que ladite neutralisation de l'étape c) est réalisée en présence de carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un sel de calcium soluble dans l'eau ; ledit sel de phosphate précipité étant un sel de phosphate de calcium et ledit milieu aqueux comprend des ions chlorures et des ions calcium.

25

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 22 caractérisé en ce que à l'étape c), le pH est inférieur à 5, avantageusement compris entre 2,0 et 5,0, avantageusement compris entre 2,5 et 4,0, de préférence entre 2,5 et 3,0.

30

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 23 caractérisé en ce que ladite neutralisation de l'étape c) est réalisée en présence de carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un sel de calcium soluble dans l'eau ; ledit sel de phosphate précipité étant un sel de phosphate de calcium et ledit milieu aqueux est une solution de chlorure de calcium présentant une teneur en

35

chlorure de calcium comprise entre 8 et 20 % en poids de la solution, avantageusement entre 12 et 20 % en poids, de préférence 15 % en poids.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 24 caractérisée en ce que

5 un composé basique est ajouté audit milieu aqueux comprenant des ions chlorures obtenu à l'étape d) pour former une phase aqueuse purifiée comprenant des ions chlorures et de pH compris entre 8 et 12, de préférence entre 9 et 10, et une phase solide comprenant des impuretés.

10 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 25 caractérisée en ce que

ladite neutralisation de l'étape c) est réalisée en présence de carbonate de calcium, d'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium ou d'un sel de calcium soluble dans l'eau ; ledit sel de phosphate précipité étant un sel de phosphate de calcium et ledit milieu aqueux comprend des ions chlorures et des ions calcium formant une solution de chlorure de calcium ; et en ce qu'un composé basique choisi parmi l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium et les sels de calcium, de sodium, de potassium ou d'ammonium est ajouté à ladite solution de chlorure de calcium pour former une solution purifiée de chlorure de calcium ayant un pH compris entre 8 et 12, et une phase solide comprenant des impuretés comprenant des sels de magnésium.

15 20

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 13 à 26 caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes :

e) une attaque de tout ou partie dudit sel de phosphate obtenu à l'étape d) par une solution aqueuse d'acide fort pour former une suspension d'un premier acide phosphorique en solution et une seconde phase solide,

25 f) une troisième séparation entre le premier acide phosphorique et ladite seconde phase solide.

30 28. Procédé selon la revendication 27 caractérisé en ce que à l'étape e) le rapport

molaire entre la solution aqueuse d'acide fort et ledit sel de phosphate obtenu à l'étape d) est compris entre 0,6 et 1,6.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide fort utilisé à l'étape e) est une solution aqueuse d'acide

sulfurique et la seconde phase solide formée à l'étape e) comprend du sulfate de calcium hémihydrate, du sulfate de calcium dihydrate ou un mélange de ceux-ci.

- 5 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29 caractérisé en ce que la seconde phase solide obtenue à l'étape f) et comprenant du sulfate de calcium hémihydrate, du sulfate de calcium dihydrate ou un mélange de ceux-ci, est mélangée à une solution acide pour former une phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate et une phase aqueuse acide comprenant des ions phosphates.
- 10 31. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la solution acide est une solution d'acide sulfurique et la seconde phase solide obtenue à l'étape f) est également mélangée à ladite phase aqueuse purifiée selon la revendication 25 ou 26, ou audit milieu aqueux comprenant des ions chlorures obtenu à l'étape d) ou audit milieu aqueux comprenant des ions chlorures et des ions calcium selon la revendication 24, ou leurs mélanges pour former une phase solide comprenant du sulfate de calcium dihydrate et une phase aqueuse comprenant de l'acide chlorhydrique.
- 15 32. Procédé selon la revendication 30 ou 31 caractérisé en ce que la phase aqueuse comprenant de l'acide chlorhydrique est recyclée pour former tout ou partie de ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée à l'étape a).
- 20 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 32 caractérisé en ce qu'il est réalisée en continu.
- 25 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 33 caractérisé en ce que l'étape a) est mise en œuvre dans un réacteur à co-courant comprenant entre 2 et 12 compartiments.
- 30 35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 34 caractérisé en ce que l'étape c) est mise en œuvre dans un réacteur à co-courant comprenant entre 2 et 12 compartiments.

36. Utilisation du sel de phosphate selon la revendication 12 caractérisée en ce que ledit sel de phosphate est préparé par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 13 à 35.

5 37. Utilisation selon la revendication 12 ou 36 caractérisée en ce que ladite composition destinée à l'agriculture est une composition fertilisante liquide ou soluble dans l'eau ou ladite composition alimentaire est une composition pour l'alimentation animale ou du bétail ou humaine.

10 38. Composition comprenant un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

39. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce qu'elle est une composition alimentaire et comprend en outre une substance alimentaire de base.

15 40. Procédé de préparation de la composition selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend les étapes :

A) préparation dudit sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20 35,

B) mélange dudit sel de phosphate obtenu en A) avec une substance alimentaire de base.

25 41. Composition selon la revendication 38 caractérisée en ce qu'elle est une composition destinée à l'agriculture comprenant en outre une source de potassium et/ou une source d'azote pour former de préférence une composition fertilisante, en particulier une composition fertilisante liquide, ou une composition partiellement ou totalement soluble dans l'eau.

30 42. Procédé de préparation de la composition selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend les étapes :

 A) préparation dudit sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 35,

B) mélange dudit sel de phosphate avec une source de potassium et/ou une source d'azote;

43. Procédé de préparation de superphosphate simple (SSP) comprenant les étapes
5 de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications
1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications
13 à 35,
B) addition d'acide sulfurique et optionnellement d'acide phosphorique, d'eau,
10 audit sel de phosphate obtenu en A) pour former le SSP.

44. Procédé de préparation de phosphate de monoammonium (MAP) ou de phosphate
de diammonium (DAP) comprenant les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications
15 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications
13 à 35,
B) addition d'acide sulfurique et d'ammoniaque ou d'un sel d'ammonium audit sel
de phosphate obtenu en A) pour former le phosphate de monoammonium ou le
phosphate de diammonium, de préférence l'acide sulfurique est ajouté
20 préalablement à l'ammoniaque.

45. Procédé de préparation d'une composition de type NPK comprenant les étapes
de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications
25 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications
13 à 35,
B) addition d'acide sulfurique, d'une source d'azote ou d'une source de
potassium ou les deux, audit sel de phosphate obtenu en A) pour former ladite
composition de type NPK.

30

46. Procédé de préparation d'acide phosphorique comprenant les étapes de :

- A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications
1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications
13 à 35,

B) addition d'acide sulfurique audit sel de phosphate obtenu en A) et optionnellement d'eau pour former l'acide phosphorique, le rapport molaire entre l'acide sulfurique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,9 et 1,1.

5 47. Procédé de préparation de superphosphate triple (TSP) comprenant les étapes de :

A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 35,

10 B) addition d'acide phosphorique et optionnellement d'acide sulfurique, d'eau, audit sel de phosphate obtenu en A) pour former le TSP.

48. Procédé de préparation de phosphate monocalcique (MCP) comprenant les étapes de :

15 A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 35,

B) addition d'acide phosphorique audit sel de phosphate obtenu en A) pour former le phosphate monocalcique, le rapport en poids entre l'acide phosphorique et ledit sel de phosphate est compris entre 0,5 et 0,65.

20

49. Procédé de préparation de phosphate mono-dicalcique (MDCP) comprenant les étapes de :

25 A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 35,

B) addition d'acide phosphorique audit sel de phosphate obtenu en A) pour former le phosphate monocalcique, le rapport en poids entre l'acide phosphorique et ledit sel de phosphate est inférieur à 0,5.

30 50. Procédé de préparation de phosphate de potassium comprenant les étapes de :

A) préparation d'un sel de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, de préférence par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 35,

35 B) addition d'une source de potassium audit sel de phosphate obtenu en A) et optionnellement d'un acide pour former ledit phosphate de potassium.

1/1

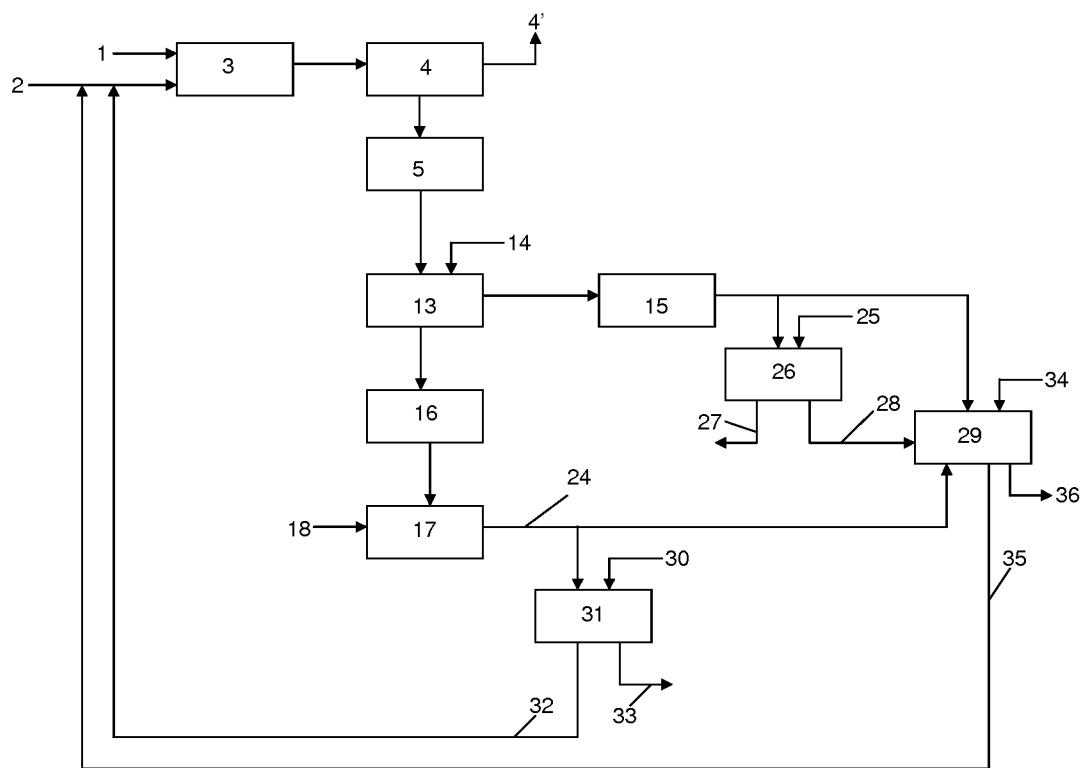


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	C01B25/22	C05B11/08	C05B11/10	C05B11/12
	C01B25/30	C01B25/32	C01B25/36	C01B25/37

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B C05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	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 -----	1-12, 36-38
Y	cited in the application the whole document ----- - / --	39-50

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 February 2015	11/02/2015

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cardin, Aurélie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/076250

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RAMAN GOPALIYENGAR ET AL: "N. P. Fertilizer", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 January 1971 (1971-01-30), XP001468470, ISSN: 0009-2258 abstract	13,14
X	----- YAMAGUCHI TARO ET AL: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 June 1976 (1976-06-30), XP001468479, ISSN: 0009-2258 abstract	13,15, 18,21,22
X	----- YAMAGUCHI TARO ET AL: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 June 1976 (1976-06-30), XP001468478, ISSN: 0009-2258 abstract	13,15, 18,21,22
X	----- ISHIBASHI HIROAKI: "Production of high-purity calcium hydrogen phosphate and ammonium chloride", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 28 February 1980 (1980-02-28), XP001468466, ISSN: 0009-2258 abstract	13,18, 23,27
Y	----- US 2008/267850 A1 (TAKHIM MOHAMED [BE]) 30 October 2008 (2008-10-30) the whole document	13-35, 39-50
Y	----- WO 2004/002888 A2 (ECOPHOS [BE]; TAKHIM MOHAMED [MA]) 8 January 2004 (2004-01-08) cited in the application claims	13-35, 40-50
Y	----- BE 520 114 A (POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES SA) 27 May 1955 (1955-05-27) page 1, line 25 - page 2, line 22 page 2, line 33 - line 56 examples 1,2	13-35
Y	----- FR 1 058 180 A (POTASSE & ENGRAIS CHIMIQUES) 15 March 1954 (1954-03-15) page 1, line 33 - page 2, line 31 examples 1,2	13-35
	----- -/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076250

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1 043 481 A (LU WENXING [CN]) 4 July 1990 (1990-07-04) abstract; claims -----	13
A	US 2 890 934 A (ROGER BART) 16 June 1959 (1959-06-16) column 3, line 11 - line 22 -----	13-35
A	FR 2 289 443 A2 (UNITED STATES GYPSUM CO [US]) 28 May 1976 (1976-05-28) claims -----	13-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/076250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 2008267850	A1	30-10-2008	NONE		
WO 2004002888	A2	08-01-2004	AT 541814 T AU 2003236622 A1 BE 1015013 A3 CA 2490916 A1 CN 1665745 A EP 1517856 A2 ES 2381184 T3 MA 27258 A1 RU 2300496 C2 US 2005238558 A1 WO 2004002888 A2	15-02-2012 19-01-2004 03-08-2004 08-01-2004 07-09-2005 30-03-2005 23-05-2012 01-03-2005 10-06-2007 27-10-2005 08-01-2004	
BE 520114	A	27-05-1955	NONE		
FR 1058180	A	15-03-1954	NONE		
CN 1043481	A	04-07-1990	NONE		
US 2890934	A	16-06-1959	NONE		
FR 2289443	A2	28-05-1976	AU 8511675 A BE 834349 A1 BR 7506853 A CA 1034738 A1 DE 2547782 A1 FI 752980 A FR 2289443 A2 GB 1504018 A IN 144533 A1 IT 1047836 B JP S5165097 A JP S5729403 B2 NL 7512503 A	21-04-1977 02-02-1976 17-08-1976 18-07-1978 06-05-1976 26-04-1976 28-05-1976 15-03-1978 13-05-1978 20-10-1980 05-06-1976 22-06-1982 27-04-1976	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076250

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	INV. C01B25/22	C05B11/08	C05B11/10	C05B11/12	C01B25/28
	C01B25/30	C01B25/32	C01B25/36	C01B25/37	

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C01B C05B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	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 octobre 2009 (2009-10-30), pages 814-823, XP026521204, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.037 [extrait le 2009-05-15] cité dans la demande le document en entier -----	1-12, 36-38
Y	cité dans la demande le document en entier ----- -/-	39-50



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 février 2015	11/02/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cardin, Aurélie

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076250

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	RAMAN GOPALIYENGAR ET AL: "N. P. Fertilizer", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 janvier 1971 (1971-01-30), XP001468470, ISSN: 0009-2258 abrégé	13,14
X	----- YAMAGUCHI TARO ET AL: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 juin 1976 (1976-06-30), XP001468479, ISSN: 0009-2258 abrégé	13,15, 18,21,22
X	----- YAMAGUCHI TARO ET AL: "Decomposition of phosphate ore", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 30 juin 1976 (1976-06-30), XP001468478, ISSN: 0009-2258 abrégé	13,15, 18,21,22
X	----- ISHIBASHI HIROAKI: "Production of high-purity calcium hydrogen phosphate and ammonium chloride", CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, 28 février 1980 (1980-02-28), XP001468466, ISSN: 0009-2258 abrégé	13,18, 23,27
Y	----- US 2008/267850 A1 (TAKHIM MOHAMED [BE]) 30 octobre 2008 (2008-10-30) le document en entier	13-35, 39-50
Y	----- WO 2004/002888 A2 (ECOPHOS [BE]; TAKHIM MOHAMED [MA]) 8 janvier 2004 (2004-01-08) cité dans la demande revendications	13-35, 40-50
Y	----- BE 520 114 A (POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES SA) 27 mai 1955 (1955-05-27) page 1, ligne 25 - page 2, ligne 22 page 2, ligne 33 - ligne 56 exemples 1,2	13-35
Y	----- FR 1 058 180 A (POTASSE & ENGRAIS CHIMIQUES) 15 mars 1954 (1954-03-15) page 1, ligne 33 - page 2, ligne 31 exemples 1,2	13-35
	----- -/-	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076250

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 1 043 481 A (LU WENXING [CN]) 4 juillet 1990 (1990-07-04) abrégé; revendications -----	13
A	US 2 890 934 A (ROGER BART) 16 juin 1959 (1959-06-16) colonne 3, ligne 11 - ligne 22 -----	13-35
A	FR 2 289 443 A2 (UNITED STATES GYPSUM CO [US]) 28 mai 1976 (1976-05-28) revendications -----	13-35
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076250

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2008267850	A1	30-10-2008	AUCUN		
WO 2004002888	A2	08-01-2004	AT 541814 T		15-02-2012
			AU 2003236622 A1		19-01-2004
			BE 1015013 A3		03-08-2004
			CA 2490916 A1		08-01-2004
			CN 1665745 A		07-09-2005
			EP 1517856 A2		30-03-2005
			ES 2381184 T3		23-05-2012
			MA 27258 A1		01-03-2005
			RU 2300496 C2		10-06-2007
			US 2005238558 A1		27-10-2005
			WO 2004002888 A2		08-01-2004
BE 520114	A	27-05-1955	AUCUN		
FR 1058180	A	15-03-1954	AUCUN		
CN 1043481	A	04-07-1990	AUCUN		
US 2890934	A	16-06-1959	AUCUN		
FR 2289443	A2	28-05-1976	AU 8511675 A		21-04-1977
			BE 834349 A1		02-02-1976
			BR 7506853 A		17-08-1976
			CA 1034738 A1		18-07-1978
			DE 2547782 A1		06-05-1976
			FI 752980 A		26-04-1976
			FR 2289443 A2		28-05-1976
			GB 1504018 A		15-03-1978
			IN 144533 A1		13-05-1978
			IT 1047836 B		20-10-1980
			JP S5165097 A		05-06-1976
			JP S5729403 B2		22-06-1982
			NL 7512503 A		27-04-1976