

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 44296 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 17/00**

(43) Date de publication :
30.11.2020

(21) N° Dépôt :
44296

(22) Date de Dépôt :
18.12.2018

(71) Demandeur(s) :

- **UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT, COMPLEXE UNIVERSITAIRE, Km 3 ROUTE DE CASABLANCA BP.539 26000 SETTAT (MA)**
- **UNIVERSITE HASSAN II, 19, Rue Tarik Bnou Ziad, Mers Sultan, BP 9167 CASABLANCA (MA)**
- **Université Mohammed VI Polytechnique, Lot 660 - Hay Moulay Rachid, Benguerir , 43150 (MA)**

(72) Inventeur(s) :
Hannache Hassan ; Manoun Bouchaib ; Oumam Mina ; Alami Hamedane Younes

(74) Mandataire :
Alami Hamedane Younes

(54) Titre : **Procédé pour la production du soufre à partir du phosphogypse**

(57) Abrégé : L'objectif de l'invention est le développement d'un nouveau procédé de production du soufre S8 à partir de phosphogypse, un sous-produit de la production de l'acide phosphorique. Au cours de ce processus, le phosphogypse est mélangé à une source de carbone et d'hydrogène formant une barbotine après gâchage par de l'eau. Cette source de carbone et d'hydrogène est un polymère organique naturel ou synthétique, à titre d'exemple qui n'est pas limitatif, on peut utiliser la biomasse, les pneus usés ou le plastique, le kérogène ou les goudrons. La barbotine est passée à travers une extrudeuse pour former des granulés sous forme de matériau composite (phosphogypse – polymère organique). Les granulés subissent un traitement thermique (100 à 150 °C) pour assurer l'évaporation de l'eau de gâchage. Le produit obtenu est appelé précurseur du soufre (PS). Le PS subit un traitement thermique (550 à 900°C) sous atmosphère neutre et/ou partiellement oxydante (Azote – vapeur d'eau). Les gaz générés sont barbotés dans de l'eau déminéralisée, une solution d'hypochlorite de sodium ou une solution aqueuse basique ce qui permet le piégeage, entre autres, de molécules organosoufrés et la précipitation du soufre élémentaire S8. Les gaz non piégés par l'eau sont récupérés pour être fractionner et extraire les produits soufrés volatils. Ce processus peut être effectué à

des températures inférieures à celles de la production conventionnelle du soufre. L'acide sulfurique produit, à partir de S8 est pur.

Résumé de l'invention :

L'objectif de l'invention est le développement d'un nouveau procédé de production du soufre S₈ à partir de phosphogypse, un sous-produit de la production de l'acide phosphorique. Au cours de ce processus, le phosphogypse est mélangé à une source de carbone et d'hydrogène formant une barbotine après gâchage par de l'eau. Cette source de carbone et d'hydrogène est un polymère organique naturel ou synthétique, à titre d'exemple qui n'est pas limitatif, on peut utiliser la biomasse, les pneus usés ou le plastique, le kérogène ou les goudrons. La barbotine est passée à travers une extrudeuse pour former des granulés sous forme de matériau composite (phosphogypse – polymère organique). Les granulés subissent un traitement thermique (100 à 150 °C) pour assurer l'évaporation de l'eau de gâchage. Le produit obtenu est appelé précurseur du soufre (PS).

Le PS subit un traitement thermique (550 à 900°C) sous atmosphère neutre et/ou partiellement oxydante (Azote – vapeur d'eau). Les gaz générés sont barbotés dans de l'eau déminéralisée, une solution d'hypochlorite de sodium ou une solution aqueuse basique ce qui permet le piégeage, entre autres, de molécules organosoufrés et la précipitation du soufre élémentaire S₈. Les gaz non piégés par l'eau sont récupérés pour être fractionner et extraire les produits soufrés volatils. Ce processus peut être effectué à des températures inférieures à celles de la production conventionnelle du soufre. L'acide sulfurique produit, à partir de S₈ est pur.

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de transformation du phosphogypse, sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique, en produits à hautes valeurs ajoutées. Il consiste à réduire l'ion sulfate par voie thermique et d'obtenir du soufre élémentaire accompagné de molécules organosoufrés et du sulfure d'hydrogène. Ce procédé présente l'avantage d'être faiblement énergivore (550 à 900 °C) et demande des réactifs de faible valeur économique et qui eux même ne sont que des sous-produits.

Etat de l'art antérieur

Le phosphogypse (PG) est un sous-produit issu de la production de l'acide phosphorique à partir des phosphates naturels par la voie humide. On le récupère directement du réacteur d'attaque des phosphates par l'acide sulfurique ou comme boue de décantation de l'acide phosphorique (AP29 ou AP54). La production du phosphogypse s'élève à 5 tonnes par tonne d'acide phosphorique produite.

Plusieurs recherches de revalorisation du phosphogypse ont été entamées dans l'industrie chimique et dans le génie civil surtout en matériaux de remblai et de construction (ciment [1]), en industrie routière, agricole [2], etc. Cependant, le phosphogypse contient des constituants toxiques et radioactifs, ce qui peut poser d'autres problèmes environnementaux tels que la pollution de la nappe phréatique ou des étendues d'eau [2].

En 1976, le procédé Claus a été développé où H_2S et SO_2 réagissant en phase vapeur pour produire du soufre et de l'eau. Le H_2S est d'abord séparé du flux de gaz hôte utilisant l'extraction d'amine. Ensuite, il est envoyé à l'unité Claus, où il est converti en deux étapes (Chandler et Isbell, 1976 [3]). La première étape est l'étape thermique où un tiers de H_2S est oxydé, produisant le H_2S et le SO_2 dans un rapport de 2:1. Ceci est fait dans un four de réaction à températures élevées (1000-1400 °C). Une certaine quantité de soufre se forme, mais le H_2S restant n'ayant pas réagi passe à la prochaine étape qui est l'étape catalytique. Ce procédé est très coûteux.

Mbhele et al. [4] ont développé un procédé de récupération du soufre à partir du gypse comme déchet. Ils ont fait une réduction du gypse en sulfure de calcium ; l'égrenage du sulfure avec du CO_2 et puis la production de soufre. Le gypse est réduit en CaS avec du

charbon actif dans un four à tubes à 1100 °C. La réaction du CO₂ gazeux avec les boues de CaS entraîne le départ des sulfures pour former le gaz H₂S et la précipitation de CaCO₃. Le H₂S généré était alors réagi avec le SO₂ dans les procédés PIPco pour former du soufre élémentaire. Le soufre ayant une pureté comprise entre 95% et 99% a été récupéré. Le procédé reste long et énergivore.

Dans un travail récent [5], les chercheurs ont décomposé le sulfate de calcium en oxyde de calcium (CaO) et en dioxyde de soufre (SO₂). Le produit solide, CaO, pourra être utilisé dans la production de ciment et le produit gazeux, SO₂ pourra être utilisé pour la production d'acide sulfurique. Ce procédé requiert un investissement initial important et il reste consommateur d'énergie puisqu'il est nécessaire de maintenir la température du réacteur à 1100°C. En plus, le procédé utilise le monoxyde de carbone (qui est très toxique) et pour la production de 100 tonnes de SO₂, 69 tonnes de CO₂ envahie l'environnement)

Malgré ces recherches et revalorisation, jusqu'à aujourd'hui, le phosphogypse ne trouve pas d'utilisation intéressante et reste un sous produit gênant pour l'industrie des phosphates. En général, il est soit déversé en milieu marin ou stocké à l'air libre. Dans les deux cas, il contribue largement à la contamination des océans et des sols par les métaux lourds ou bloque des quantités importantes de terres qui normalement doivent être réservées à l'agriculture ou à des constructions.

Le prix du soufre a subi une augmentation de l'ordre de 500% et continue à augmenter ces dernières années [6]. Le phosphogypse contient une quantité importante de soufre, ce qui nécessite un recyclage pour l'extraire.

De notre côté, nos travaux de recherche nous ont permis de développer un nouveau procédé de transformation du phosphogypse en produits à haute valeur ajoutée. Il consiste à réduire l'ion sulfate par voie thermique et d'obtenir du soufre élémentaire accompagné de molécules organosoufrés et du sulfure d'hydrogène. Ce procédé présente l'avantage d'être faiblement énergivore (550 à 900 °C) et demande des réactifs de faible valeur économique et qui eux même ne sont que des sous produits.

Résumé de l'invention :

L'objectif de l'invention est le développement d'un nouveau procédé de production du soufre S₈ à partir de phosphogypse, un sous-produit de la production de l'acide phosphorique. Au cours de ce processus, le phosphogypse est mélangé à une source de carbone et d'hydrogène formant une barbotine après gâchage par de l'eau. Cette source de carbone et d'hydrogène est un polymère organique naturel ou synthétique, à titre d'exemple qui n'est pas limitatif, on peut utiliser la biomasse, les pneus usés, le plastique, le kérogène ou les goudrons. La barbotine est passée à travers une extrudeuse pour former des granulés sous forme de matériau composite (phosphogypse – polymère organique). Les granulés subissent un traitement thermique (100 à 150 °C) pour assurer l'évaporation de l'eau de gâchage. Le produit obtenu est appelé précurseur du soufre (PS).

Le PS subit un traitement thermique (550 à 900°C) sous atmosphère neutre et/ou partiellement oxydante (Azote – vapeur d'eau). Les gaz générés sont barbotés dans de l'eau déminéralisée, une solution d'hypochlorite de sodium ou une solution aqueuse basique. Le procédé permet le piégeage des molécules organosoufrés et la précipitation du soufre élémentaire S₈. Les gaz non piégés par l'eau sont récupérés pour être fractionner et extraire les produits soufrés volatils. Ce processus est effectué à des températures inférieures à celles de la production conventionnelle du soufre.

Description des figures :

- Figure 1 : Schéma du pyrolyseur.
- Figure 2 : Diffractogramme de diffraction des rayons X du soufre obtenu
- Figure 3 : Analyse par SEM-EDS.
- Figure 4 : analyse thermogravimétrique des différents résidus pour différentes températures de la pyrolyse.
- Figure 5 : Evolution du rapport de pourcentage de soufre / pourcentage de Calcium en fonction de la température de pyrolyse.

Description de l'invention :

La présente invention a pour objectif de mettre en œuvre un nouveau procédé de production du soufre à partir du phosphogypse. Pour ce faire, l'invention vise la mise au point d'un procédé efficace pour obtenir le soufre élémentaire S8 par réduction de l'ion sulfate en présence de source de carbone et d'hydrogène (Polymère organique naturel ou synthétique) à basses températures à partir de 550 °C.

La production du soufre S8 s'établit en quatre étapes :

1. Préparation du mélange : Le phosphogypse est mélangé avec une source de carbone et d'hydrogène (polymères organiques synthétique ou naturels).
2. Traitement du mélange : le mélange est traité à une température allant de 80 à 150 °C, pour former un composite sulfates-polymère organique.
3. Pyrolyse du précurseur : le précurseur est traité thermiquement en milieu inerte ou partiellement oxydante à une température comprise entre 550 et 900°C.
4. Récupération du soufre : Les gaz produits sont barbotés dans une solution aqueuse ou organique (Eau, Alcool, Hypochlorite de sodium, Hydroxyde alcalin).

Exemple :

L'exemple suivant est présenté pour décrire le procédé de fabrication du soufre S8. Cependant, l'exemple ne doit pas être interprété comme limitant le procédé de fabrication développé.

Préparation du précurseur : Différentes sources de carbone, polymères organique synthétiques ou naturels, ont été testées pour différents rapports massiques du mélange phosphogypse/Source de carbone et d'hydrogène. Le mélange a été traité thermiquement pour former un composite sulfate-polymère organique. En effet, sous l'effet de la température, l'eau s'évapore et permet ainsi la formation de composites polymère organique/phosphogypse.

Pyrolyse du précurseur :

Cette étape consiste en un traitement thermique du précurseur dans un pyrolyseur tubulaire (Fig. 1).

Les produits soufrés gazeux formés sont barbotés dans une solution aqueuse ou organique (Eau, Alcool, Hypochlorite de sodium, Hydroxyde alcalin).

A la fin de la réaction, le soufre produit sous forme de précipité solide, peut être récupéré après filtration ou décantation.

Les solutions organiques contenant le soufre peuvent servir comme matière première pour la synthèse des composés soufrés. Le soufre S₈ a diverses applications dans la synthèse des matériaux à base de soufre. Une autre application réside dans la production de l'acide sulfurique de haute pureté.

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDS) (Fig. 2) a montré clairement que le matériau contient plus de 99% de soufre, ce résultat a été confirmé par la fluorescence X. Pour déterminer la nature du soufre obtenu, une étude par diffraction des rayons X.

L'analyse du diffractogramme de diffraction des rayons X (Fig. 3) a montré clairement la présence d'une seule phase qui n'est autre que le soufre S₈.

L'analyse thermogravimétrique des différents résidus de la pyrolyse (Fig. 4) montre bien qu'à partir de 550 °C, la perte de masse relative à la décomposition du sulfate de calcium (de 990 à environ 1150 °C) diminue en fonction de la température de pyrolyse et disparaît pratiquement pour les résidus traités à partir de 650 °C.

La figure 5 illustre le rapport soufre/calcium des résidus en fonction de la température du pyrolyse, on voit clairement que ce rapport diminue en fonction de la température. Au-delà de 650 °C, ce rapport est presque nul montrant ainsi que la majorité du soufre contenu dans le gypse est transformée en soufre élémentaire ou combiné.

Application industrielle

La réaction peut être effectuée à une température beaucoup plus basse que celle par la méthode classique, ainsi produisant une grande économie d'énergie. Comme application on peut envisager la production de l'acide sulfurique pure à différents usages industriels.

Références bibliographiques

- [1] L. Yang et al., "Utilization of phosphogypsum for the preparation of non-autoclaved aerated concrete," vol. 44, p. 600-606, 2013.
- [2] M. Zairi et M. Rouis, "Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie)." vol. 219, p. pp 29-40, 1999.
- [3] Chandler, R.H. and Isbell, R.A.C. 1976. The Claus Process. R.H. Chandler Ltd., Braintree, USA.
- [4] N.R. Mbhele, W. Van der Merwe, J.P. Maree and D. Theron, recovery of sulphur from waste gypsum, Abstracts of the International Mine Water Conference, Proceedings ISBN : number 978-0-9802623-5-3, 19th – 23rd October 2009, Pretoria, South Africa
- [5] Sandrine Marty, production d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre à partir de la décomposition du phosphogypse, maîtrise ès sciences appliquées, Département de génie chimique, École polytechnique de Montréal.
- [6] G. d. Canada. (2013, Février 2014). Ressources naturelles Canada. Archivée – Soufre, <http://www.rncan.gc.ca/mines-materiaux/marches/annuaire-mineraux-canada/2009/8471>.

Revendications

1. Procédé de transformation du phosphogypse en soufre ou en organosoufrés, caractérisé en ce que le procédé se fait en quatre étapes décrites ci-après :
 - Étape 1 : réalisation d'un mélange de phosphogypse et d'une source hydrophile de carbone et d'hydrogène
 - Étape 2 : traitement thermique du mélange obtenu dans une gamme de température allant de 80°C à 150 °C pour former un composite sulfate-polymère organique appelé précurseur PS
 - Étape 3 : traitement thermique du précurseur PS dans une atmosphère inerte ou partiellement inerte dans une gamme de température allant de 550°C à 900°C
 - Étape 4 : récupération du soufre élémentaire ou combiné.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la source de carbone est choisie parmi les polymères organiques synthétiques ou naturels, la biomasse végétale, les ressources fossiles telles que les hydrocarbures lourds, les schistes bitumineux, ou toute matière organique résiduelle.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le précurseur est un produit obtenu par traitement thermique du mélange de la source de carbone et d'hydrogène avec le phosphogypse dans une gamme de température allant de 80°C à 150°C.
4. Procédé, selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le précurseur PS est traité thermiquement dans une gamme de température comprise entre 550 et 900°C, de préférence inférieure à 750°C.
5. Procédé selon les revendications 1, 2, 3 et 4, caractérisé en ce que le traitement thermique du précurseur produit des composés organosoufrés, du soufre et du sulfure d'hydrogène gazeux à partir de 550°C accompagnés de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.
6. Procédé, selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le gaz formé est condensé, par précipitation, sous forme de soufre élémentaire ou combiné.
7. Procédé, selon la revendication 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le gaz formé est barboté dans une solution aqueuse ou une solution d'hypochlorite de sodium, d'hydroxyde alcalin, d'alcool ou de H₂O₂,
8. Récupération du soufre élémentaire ou combiné à l'état solide par simple précipitation.

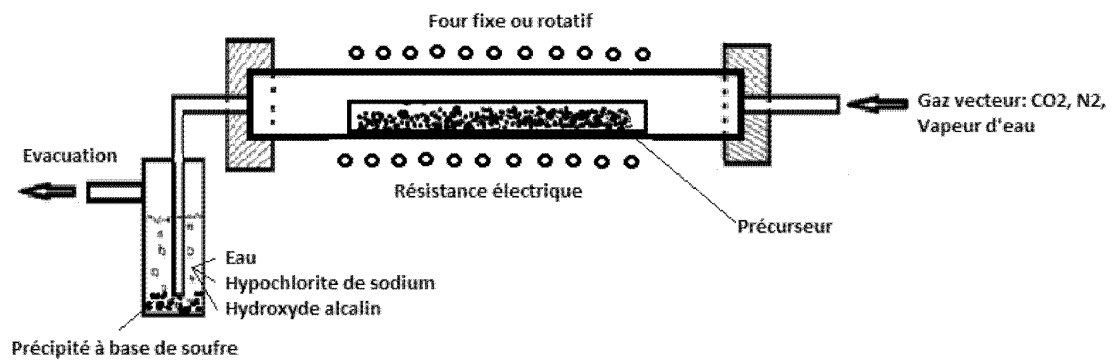


Figure 1 : Schéma du prototype de production du soufre

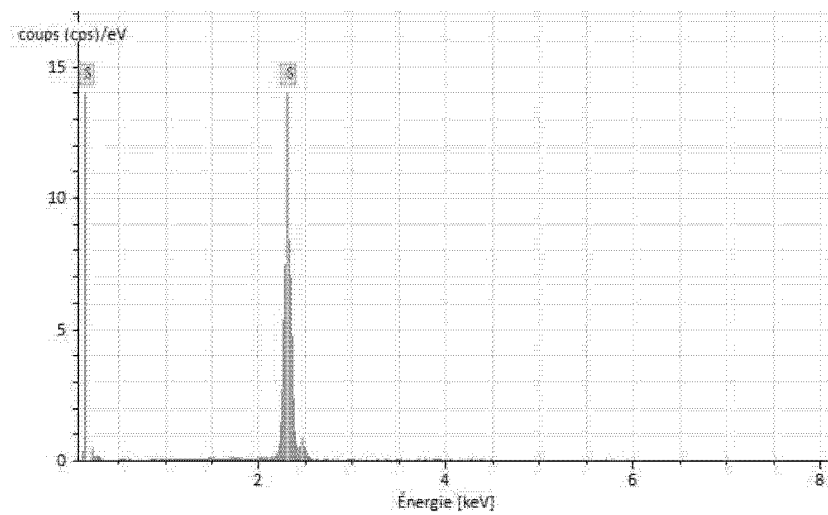


Figure 2 : EDS analysis

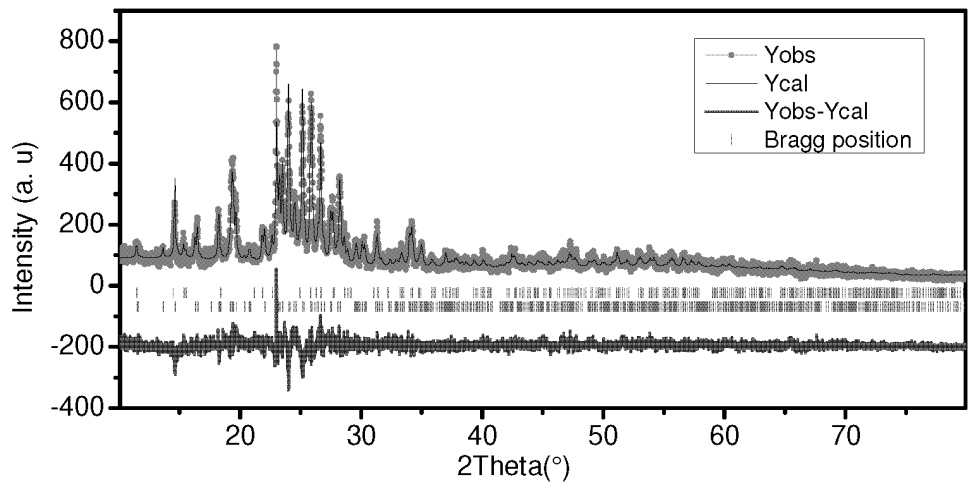


Figure 3 : Diffractogramme de diffraction des rayons X du soufre

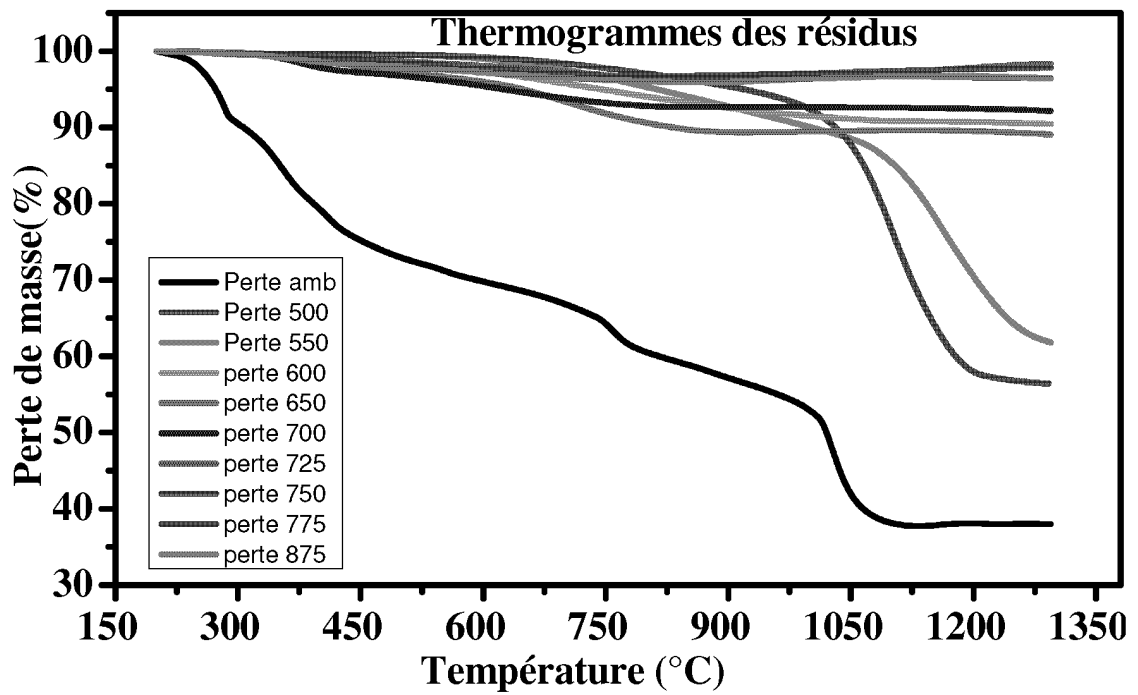


Figure 4 : Analyse thermogravimétrique des différents résidus de la pyrolyse

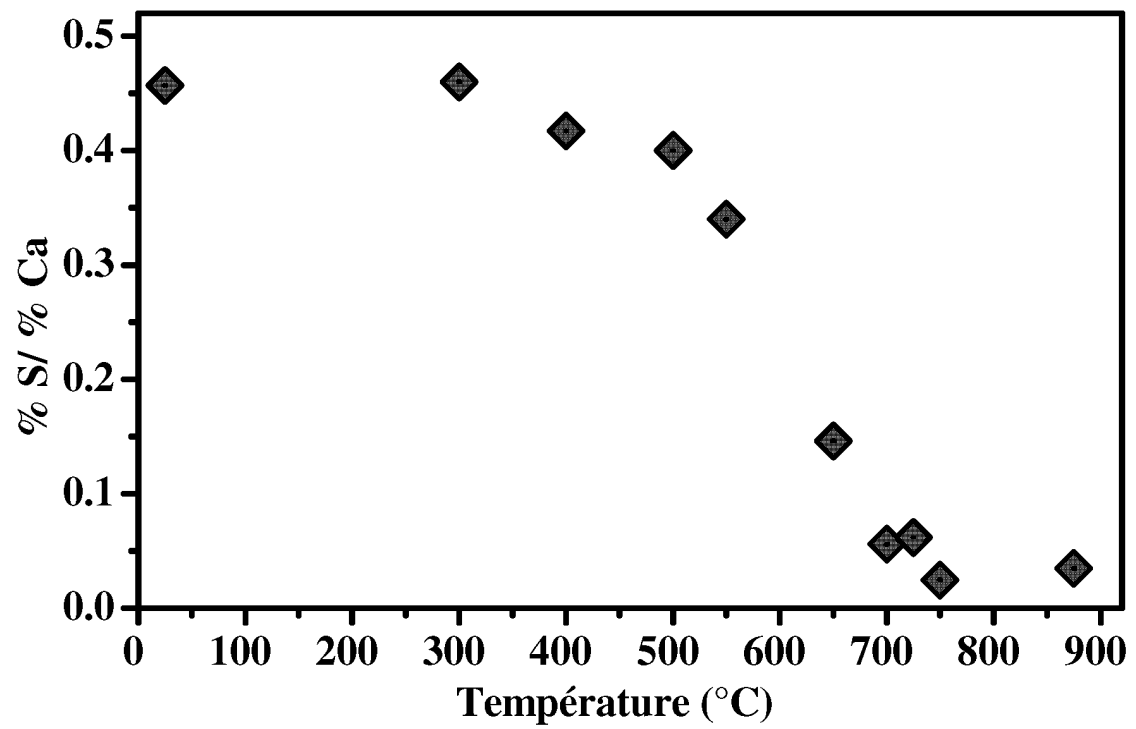


Figure 5 : Evolution du rapport de pourcentage de soufre / pourcentage de Calcium en fonction de la température de pyrolyse


Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-8
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR
LA BREVETABILITE**

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 44296	Date de dépôt : 18/12/2018 ;
Déposant : UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT; UNIVERSITE HASSAN II and Université Mohammed VI Polytechnique	
Intitulé de l'invention : Procédé pour la production du soufre à partir du phosphogypse	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C01B 17/00, C01B17/02 CPC : C01B17/027, C01B17/0264	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 23/10/2020
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : RU2006456 C1

D2 : US4828816 A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-8. Par conséquent, l'objet des revendications 1-8 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de production de soufre à partir de phosphogypse en réduisant le phosphogypse (CaSO₄ avec 1,0-1,25% en poids de P₂O₅) avec du gaz naturel (97% en volume de CH₄) à une température élevée. Le gaz naturel est mélangé avec de la vapeur d'H₂O à 950-1050 [deg] C pendant 30-60 minutes.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le mélange phosphogypse et source de carbone et hydrogène subis un premier traitement thermique de 80 °C à 150°C et un deuxième traitement thermique de 550°C à 900°C dans un four à chauffage.

L'effet du premier traitement thermique est l'évaporation de l'eau de gâchage et la formation d'un composite sulfate-polymère organique.

L'effet du deuxième traitement thermique est la formation du soufre ou des produits organo-soufrés.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé amélioré et faiblement énergivore pour la production du soufre et/ou des produits organo-soufrés à partir du phosphogypse.

Les documents D1 et/ou D2 divulgue la réduction d'une source de soufre (phosphogypse (D1), sulfate de calcium (D2)) par un agent de réduction (source de carbone) aux températures (950°C à 1100°C) pour D1). Mais ces documents sont silencieux quant à un premier traitement thermique de 80°C à 150°C qui vise de former un composite sulfate-polymère organique et aussi quant à la gamme de formation du soufre ou des organo-soufrés qui est selon la présente demande de 550 °C à 900°C. Et l'homme de métier désirant produire du soufre dans la gamme de températures (550°C à 900°C), ne trouve aucune incitation de D1 ou de D2 seuls ou combinés, lui permettant de prévoir sans esprit inventif un premier traitement thermique du mélange de 80°C à 150°C et/ou de choisir la gamme de formation du soufre selon la présente demande.

Ainsi, la solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, et l'objet de la revendication 1 est conforme à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-8 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.