

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 44892 A1** (51) Cl. internationale : **C01D 5/16; C01D 5/18; C01D 5/00**
- (43) Date de publication : **31.03.2020**

-
- (21) N° Dépôt : **44892**
- (22) Date de Dépôt : **27.07.2017**
- (30) Données de Priorité : **27.07.2016 FR 1657235**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/MA2017/000016 27.07.2017**
- (71) Demandeur(s) : **OCP SA, Hay Erraha Rue Al Abtal No. 2-4 Casablanca, 20200 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **KHALESS, Khaoula ; DHIBA, Driss**
- (74) Mandataire : **SABA & CO. TMP**

-
- (54) Titre : **PROCEDE DE FABRICATION DE SULFATE DE SODIUM A PARTIR DE PHOSPHOGYPSE**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse, comprenant: - une étape (101) de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution (S) de sulfate de sodium contenant des impuretés métalliques, ladite solution basique comprenant un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques, - au moins une première étape (103, 104) de filtration de la solution de su

ABREGE DESCRIPTIFPROCEDE DE FABRICATION DE SULFATE DE SODIUM A PARTIR DE
PHOSPHOGYPSE

5

La présente invention concerne un procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse, comprenant :

- 10 - une étape (101) de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution (S) de sulfate de sodium contenant des impuretés métalliques, ladite solution basique comprenant un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques,
- au moins une première étape (103, 104) de filtration de la solution de sulfate de sodium par une membrane de nanofiltration (NF1, NF2), de sorte à former un concentrat (C1, C2) contenant lesdits complexes et un perméat (P1, P2),
- 15 - une étape (105) d'évaporation du perméat (P1, P2) de sorte à former du sulfate de sodium anhydre.

20 Figure 2

PROCEDE DE FABRICATION DE SULFATE DE SODIUM A PARTIR DE PHOSPHOGYPSE

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

10 A l'heure actuelle, la mise en œuvre d'une stratégie de développement durable permet d'augmenter la productivité, la rentabilité et la profitabilité en utilisant, par exemple, des sous-produits provenant d'autres industries.

Ainsi, dans le cadre de la préservation des ressources naturelles, il est intéressant de remplacer le sulfate de sodium naturel (également appelé sel de Glauber) par du sulfate de sodium synthétique, surtout dans les pays où les ressources s'amenuisent ou sont inexistantes.

Or, diverses industries conduisent au sulfate de sodium en tant que sous-produit, qui peut être une nouvelle source de matière première peu coûteuse.

20 Le phosphogypse est le sous-produit résultant de la fabrication de l'acide phosphorique par attaque des phosphates par l'acide sulfurique.

Le phosphogypse est constitué généralement de sulfates, de calcium, de différentes impuretés telles que P_2O_5 , F- et de substances organiques (acide phosphorique, phosphates, fluorites), qui adhèrent à la surface des cristaux du phosphogypse ou peuvent se substituer à eux dans la matrice.

25 La quantité de phosphogypse produite est très grande : la production d'une tonne de phosphate s'accompagne de la production de cinq tonnes de phosphogypse. La production mondiale annuelle de ce matériau est estimée actuellement à 250 millions de tonnes [5].

30 Des procédés de production de sulfate de sodium à partir d'acide sulfurique et de soude ou de chlorure de sodium sont bien connus. Toutefois, ces procédés sont chers et compliqués. De plus, ils sont dangereux car ils font appel à des produits toxiques.

Il est également connu du document WO 97/16376 [3] de recristalliser du sulfate de sodium récupéré à partir de crasses provenant du traitement par le bicarbonate de sodium de fumées issues de fours verriers. Toutefois, ce procédé consomme de l'eau et entraîne le rejet dans le milieu naturel de grandes quantités d'eaux salines comprenant par exemple des chlorures, des sulfates, des fluorures.

35 Le document EP 0 001 533 [4] présente un procédé de purification de sulfate de sodium, notamment de sulfate de sodium renfermant des traces de méthionine. La

purification est réalisée en milieu oxydant par une solution essentiellement du groupe des chlorates et persulfates, puis le sulfate de sodium ainsi traité est calciné.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

5 Un but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication de sulfate de sodium à base de phosphogypse qui évite les inconvénients susmentionnés. En particulier, un but de l'invention est de concevoir un procédé moins onéreux que les procédés existants et qui ne génère pas d'effluents néfastes pour l'environnement.

10 Conformément à l'invention, il est proposé un procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse, comprenant :

- une étape de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution de sulfate de sodium contenant des impuretés métalliques, ladite solution basique comprenant un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques,
- 15 - au moins une première étape de filtration de la solution de sulfate de sodium par une membrane de nanofiltration, de sorte à former un concentrat contenant lesdits complexes et un perméat,
- une étape d'évaporation du perméat de sorte à former du sulfate de sodium anhydre.

20 Ce procédé permet d'obtenir du sulfate de sodium de grande pureté (de l'ordre de 95 à 99%).

Ce procédé permet en outre la gestion et l'utilisation du phosphogypse, qui est un sous-produit de l'industrie des phosphates.

25 Selon d'autres caractéristiques optionnelles de procédé de fabrication selon l'invention, considérées seules ou en combinaison le cas échéant :

- l'agent chélateur est un agent chélateur hexadenté comprenant un groupement amine et carboxyle ;
- l'agent chélateur est choisi parmi l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et ses sels de sodium, de potassium, de calcium disodium, de diammonium, de triéthanolamine (TEA-EDTA), l'acide hydroxyéthyl éthylène diamine tétraacétique (HEDTA) et son sel trisodique, et leurs mélanges ;
- l'agent chélateur comprend des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et/ou Cl^- ;
- l'agent chélateur est présent dans la solution basique en concentration de 0,1 à 0,8M, de préférence en concentration 0,2 à 0,4M ;
- 30 - le seuil de coupure de la membrane de nanofiltration est compris entre 150 et 1000 g.mol^{-1} ;
- le procédé comprend, après la première étape de filtration, une deuxième étape de filtration du perméat issu de la première étape sur une membrane de

- nanofiltration et en ce que l'étape d'évaporation est mise en œuvre sur le perméat issu de ladite deuxième étape de filtration ;
- de manière avantageuse, à l'issue de l'étape de lixiviation basique, la solubilisation du sulfate de sodium est comprise entre 91 et 99%, de préférence entre 95 et 98% ;
 - de préférence, le procédé comprend, avant la première étape de filtration, une étape de traitement de la solution de sulfate de sodium pour en retirer des matières solides ;
 - l'étape de traitement comprend une étape de centrifugation puis de filtration de la solution de sulfate de sodium ;
 - de manière avantageuse, à l'issue dudit traitement, la solution de sulfate de sodium présente un taux de solide inférieur à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0,02% ;
 - l'étape d'évaporation est réalisée à une température comprise entre 200°C et 250°C ;
 - de préférence, le procédé comprend une étape de recyclage de l'agent chélateur par précipitation des complexes métalliques contenus dans le concentrat obtenu à l'issue d'au moins une étape de filtration.

20 BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un schéma de principe illustrant la technique de nanofiltration assistée par complexation mise en œuvre dans la présente invention,
- la figure 2 est un synoptique du procédé de fabrication de sulfate de sodium selon un mode de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de fabrication de sulfate de sodium d'une grande pureté (de 95 à 99%) à partir du phosphogypse.

Ce procédé comprend les étapes principales suivantes.

Dans un premier temps, on convertit le sulfate de calcium (qui est la principale composante du phosphogypse) en sulfate de sodium en y ajoutant une solution basique (étape de lixiviation).

Puis on purifie la solution de sulfate de sodium par nanofiltration, afin d'obtenir un perméat qui est une solution riche en Na_2SO_4 et pauvre en impuretés métalliques polyvalentes et monovalentes, en impuretés minérales anioniques monovalentes et polyvalentes. Cette étape de purification conduit aussi à l'obtention d'un concentrat, qui

comprend la solution basique de lixiviation et les impuretés retenues par la membrane de nanofiltration.

Enfin, on évapore le perméat pour obtenir le produit final anhydre (Na_2SO_4 , $n\text{H}_2\text{O}$; n étant compris entre 0 et 10) de haute pureté (de 95 à 99%).

5 De manière particulièrement avantageuse, on recycle une grande partie de la solution basique par précipitation des métaux contenus dans le concentrat résultant de l'étape de purification.

La purification est basée sur une méthode de nanofiltration assistée par complexation dont le principe est exposé sur la figure 1B.

10 Comme illustré sur la figure 1A, la filtration d'une solution comprenant des ions de masse moléculaire similaire mais de nature différente (représentés ici par des disques blancs et des disques grisés) par une membrane de nanofiltration NF ne permet pas de séparer ces deux types d'ions. Par conséquent, le perméat P (portion de la solution passée au travers de la membrane) et le concentrat (portion de la solution non passée au
15 travers de la membrane) contiennent les deux types d'ions.

Dans le cas de la nanofiltration assistée par complexation, comme illustré sur la figure 1B, la taille d'un ion cible (par exemple une impureté métallique, ici représentée par les disques blancs) est augmentée artificiellement par complexation avec un agent chélateur (ligand L) sélectif. Ainsi, un complexe constitué du ligand et de l'ion, qui
20 présente une masse moléculaire élevée, est retenu par la membrane de nanofiltration NF (se retrouvant dans le concentrat C) tandis qu'un ion seul – correspondant à l'espèce que l'on souhaite purifier – passe au travers de la membrane NF (se retrouvant dans le perméat P). La membrane de nanofiltration est en effet adaptée pour filtrer sélectivement les espèces chimiques dont la taille est à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire inférieure à
25 1 nanomètre. La séparation des espèces chimiques s'effectue par diffusion à travers la membrane, à une pression adaptée relativement élevée par rapport à une microfiltration ou une ultrafiltration. Les espèces chimiques diffusent dans la membrane, et celles dont la taille est supérieure à une taille prédéterminée, qui est à l'échelle du nanomètre et qui dépend de la membrane, sont retenues par la membrane : dans le cas présent, les
30 complexes constitués des ligands et des ions métalliques.

La figure 2 est un synoptique d'un mode de réalisation préféré de l'invention.

Dans une première étape 101, on réalise une solubilisation comprise entre 91 et 99%, de préférence entre 95 et 98%, du phosphogypse au moyen d'une solution basique.

Plusieurs réactifs ont été utilisés pour les essais de solubilité du phosphogypse tels
35 que l'eau, la soude, l'acide sulfurique, le carbonate de sodium et l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique). On obtient avec le carbonate de sodium et l'EDTA une forte solubilisation de phosphogypse dont le taux de solubilisation est compris entre 94 et 97 %. Par contre, dans l'eau et l'acide sulfurique, il est inférieur à 25%.

Comme indiqué plus haut, la solution basique de lixiviation contient un agent chélateur adapté pour former un complexe avec tout ou partie des impuretés métalliques contenues dans le phosphogypse.

L'agent chélateur comprend de préférence des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et/ou Cl^- .

5 De préférence, l'agent chélateur est un agent chélateur hexadenté comprenant un groupement amine et carboxyle.

Ainsi, l'agent chélateur est avantageusement choisi parmi l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et ses sels de sodium, de potassium, de calcium disodium, de diammonium, de triéthanolamine (TEA-EDTA), l'acide hydroxyéthyl éthylène diamine
10 tétraacétique (HEDTA) et son sel trisodique, et leurs mélanges. Dans la suite du texte, on considère l'EDTA comme agent chélateur.

Les solutions aqueuses basiques contiennent les ions sodium Na^+ provenant de : EDTA, NaOH , NaCO_3 ou équivalent.

L'ajout de carbonate de sodium provoque une dissolution du phosphogypse et les
15 ions Ca^{++} libérés s'échangent avec une fraction des ions Na^+ et d'autres impuretés métalliques telles que Al , Fe , Cd et autres.

La solubilisation du phosphogypse augmente avec le pH de la solution EDTA, ce qui s'explique par le fait que, pour des pH supérieurs à 8, l'EDTA est sous une forme basique (Y^{4-}) qui se complexe avec le calcium.

20 L'agent chélateur est avantageusement présent dans la solution basique en concentration de 0,1 à 0,8M, de préférence en concentration de 0,2 à 0,4M.

Le pH de la solution basique peut être ajusté par ajout de soude (NaOH).

A l'issue de l'étape de lixiviation du phosphogypse, on obtient donc une solution S de sulfate de sodium contenant des complexes formés entre l'agent chélateur et les
25 impuretés métalliques initialement présentes dans le phosphogypse.

Selon une forme d'exécution du procédé, cette solution est soumise à une étape 102 de traitement comprenant une centrifugation de la solution puis une filtration au travers d'un filtre presse afin d'en retirer des résidus solides R. A l'issue de ce traitement, le filtrat F de sulfate de sodium présente un taux de solide inférieur à 1%, de préférence
30 inférieur ou égal à 0,02%.

Une première étape 103 de filtration au travers d'une membrane de nanofiltration NF1 est mise en œuvre sur le filtrat F résultant de l'étape de traitement 102. Dans le cas où cette étape a été omise, l'étape 103 est mise en œuvre sur la solution résultant de l'étape de lixiviation-complexation 101.

35 Lors de cette étape on fait circuler la solution de sulfate de sodium sur une membrane NF1, de préférence de manière tangentielle à ladite membrane.

La membrane présente un seuil de coupure adapté en fonction du degré de pureté que l'on souhaite atteindre.

De préférence, le seuil de coupure est de 150 g.mol^{-1} , 300 g.mol^{-1} , ou 1000 g.mol^{-1} ou toute valeur comprise entre 150 et 1000 g.mol^{-1} .

Parmi les membranes appropriées, on citera à titre non limitatif les membranes organiques en polyéthersulfone, polyamide/polysulfone ou autres, chargées négativement en milieu basique, en particulier les membranes commercialisées sous les marques MP™, NF™, Desal™, ou PES™ respectivement par les sociétés Koch, Filmtec, Osmonics et Nadir.

La séparation au moyen d'une membrane est principalement gouvernée par l'effet stérique. La force ionique de la solution étant importante, la membrane perd ses propriétés de rétention, ce qui permet de mettre à profit l'effet stérique des ligands.

Partant d'un volume V_0 de solution de sulfate de sodium brut, on recueille un premier perméat P1 de sulfate de sodium purifié dont le volume est une fraction $y_1 V_0$ du volume V_0 initial.

Le coefficient y_1 est avantageusement compris entre 0,6 et 0,8.

A l'issue de l'étape 103, on obtient :

- un concentrat C1 contenant la solution basique et les complexes entre l'agent chélateur et les impuretés métalliques telles que le fer, le cadmium et le calcium qui ont été retenus par la membrane de nanofiltration, et

- un perméat P1 qui est une solution de sulfate de sodium contenant moins d'impuretés métalliques que la solution issue de l'étape de lixiviation 101.

En effet, les essais sur la membrane de nanofiltration montrent que la nanofiltration de SO_4 avec un abattement faible (inférieur à 17%) permet de retenir par un mécanisme d'effet stérique (effet de taille) jusqu'à 99% en valeur globale des impuretés telles que Cd, Ca, Fe, etc. avec lesquelles l'agent chélateur a formé un complexe.

La nanofiltration est donc un moyen de purification de la solution du phosphogypse à une température ambiante.

De manière avantageuse mais optionnelle, le perméat P1 est soumis à une deuxième étape 104 de filtration sur une membrane de nanofiltration NF2.

Lors de cette étape 104, on fait circuler ledit premier perméat P1 sur une membrane NF2, de préférence de manière tangentielle à ladite membrane.

La membrane NF2 employée dans l'étape 104 peut être la même que la membrane NF1 employée dans l'étape 103 ou bien être une membrane différente mais présentant une structure chimique similaire.

On recueille ainsi un second perméat P2 de sulfate de sodium purifié dont le volume est une fraction $y_2 V_0$ du volume V_0 initial.

Le coefficient V_0 est typiquement compris entre 0,4 et 0,8.

Le second perméat P2 est caractérisé par une teneur en impuretés métalliques inférieure à celle du premier perméat P1.

Les perméats obtenus à l'issue de l'étape 103 et, le cas échéant, de l'étape 104, sont incolores et ont été caractérisés par ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif).

Après les traitements de solubilisation et de purification par nanofiltration, on obtient le produit final (sulfate de sodium anhydre) par concentration et séchage à l'étape 105 du perméat obtenu à l'issue de la dernière étape de nanofiltration.

La concentration se fait par évaporation et le séchage se fait sur une surface chaude. Le séchage à l'étuve est réalisé à une température réglée de manière à ce que le séchage soit le plus rapide possible, tout en préservant la qualité du composé cristallisé. Il convient d'éviter qu'il ne fonde : il faut donc se placer à quelques dizaines de degrés en-dessous de sa température de fusion.

On obtient, à l'issue de ce séchage, un solide ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où n est compris entre 1 et 10) de couleur blanche. Sa pureté a été identifiée selon la norme Indian Standard [3].

Le système de sulfate de sodium est complexe, car dans des conditions différentes de température et d'humidité, il se forme deux phases stables (thénardite Na_2SO_4 et méribilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou une phase métastable (heptahydrée, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La phase métastable est formée au cours de la réhydratation du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) à la nucléation de sel Glauber [1, 2].

Un avantage de ce procédé est de produire différents grades du sulfate de sodium en solution aqueuse. Ils peuvent être traités par électrodialyse à membrane bipolaire (EDMBP ou équivalent) ou électrolyse à membrane (EM, électro-électrodialyse ou équivalent) pour régénérer l'acide sulfurique et la soude. Ces différents grades peuvent se prêter à différentes utilisations.

De manière particulièrement avantageuse, le procédé comprend en outre une étape 106 de recyclage de l'agent chélateur.

A cet effet, les concentrats C1, C2 issus des étapes de purification par nanofiltration sont récupérés et traités de manière à régénérer l'agent chélateur en éliminant les complexes métalliques.

Lorsque l'agent chélateur est l'EDTA, le recyclage de l'EDTA est effectué selon les étapes suivantes :

- Protonation de la solution Me-EDTA par l'acide sulfurique pour former $\text{EDTA} + \text{Me}^{2+}$;
- Formation du composé Fe-EDTA par ajout d'ions ferriques ;
- Précipitation des métaux par ajout de soude NaOH pour former $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Me}(\text{OH})_2$;
- Séparation et récupération de la solution de $\text{Na}_2\text{-EDTA}$.

L'agent chélateur ainsi régénéré peut alors être réutilisé dans l'étape de lixiviation du procédé de fabrication du sulfate de sodium.

Ce recyclage permet d'augmenter la rentabilité du procédé puisqu'il diminue sensiblement le coût de l'agent chélateur.

Enfin, le procédé présente l'avantage de ne pas générer d'effluents secondaires (à l'exception des solutions de nettoyage des équipements). Il ne présente donc pas de
5 risque pour l'environnement.

Exemple 1 : Fabrication de sulfate de sodium sans nanofiltration

Dans cet exemple, la fabrication de sulfate de sodium a été effectuée selon les trois étapes suivantes :

- 10 - solubilisation du phosphogypse dans la solution EDTA (pH = 10), sous agitation pendant 15 min à une température ambiante, et ajustement du pH en ajoutant NaOH à la solution ;
- filtration par centrifugation pendant 10 min sous une vitesse de rotation de 3000 rpm ;
- 15 - évaporation du filtrat à une température comprise entre 200°C et 250°C.

Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche. Cette poudre n'est pas un produit pur ; elle contient en effet une certaine proportion des autres composés du mélange initial.

Les résultats de l'analyse physique par DRX montrent que le produit final contient un
20 mélange de deux phases (Na_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$). Le produit final est donc impur.

Elément	PG	Eléments	PG solubilisé
% Na_2O	0,12-10		
% SO_3	40-47		
% FeO_3	0,01-0,25	pH	10
% MgO	0,01-0,54	% SO_4	3,1
% P_2O_5	0,05-0,1	% Taux de solubilisation	98
% SiO_2	0,5-6	% CaO	33
% CaO	28-34		
Cd ppm	1		
% Al	0,05-0,6		

Tableau 1 : Composition du phosphogypse (PG) et du PG solubilisé par EDTA

25 Exemple 2 : Procédé de fabrication de sulfate de sodium incluant une seule étape de nanofiltration

Dans cet exemple, on met en œuvre un procédé de fabrication similaire à celui de l'exemple 1, mais avec une seule étape de filtration sur une membrane de nanofiltration.

- solubilisation du phosphogypse dans la solution EDTA (pH = 10), sous agitation pendant 15 min à une température ambiante, le pH a été ajusté en ajoutant NaOH ;
- filtration par centrifugation pendant 10 min sous une vitesse de rotation de 3000 rpm. Lors de cette étape, on obtient un filtrat F et un résidu R ;
- 5 - purification du filtrat F par la nanofiltration. Lors de cette étape, on obtient un perméat P1 et un concentrat C1 ;
- évaporation du perméat P1 à une température comprise entre 200°C à 250°C.

Les résultats de l'analyse physique par DRX montrent que le produit obtenu après la première étape de nanofiltration, appartient à une seule phase (Na_2SO_4). L'analyse chimique par ICP a montré par ailleurs que le produit contient des traces de calcium.

Les analyses selon la norme Indian Standard ont montré que le sulfate de sodium lors de cette étude est de grade A (utilisable comme détergent).

Exemple 3 : Fabrication de sulfate de sodium incluant deux étapes de nanofiltration.

Dans cet exemple, on met en œuvre un procédé de purification similaire à celui de l'exemple 2, mais avec en ajoutant une deuxième étape de nanofiltration.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- solubilisation du phosphogypse dans la solution EDTA (pH = 10), sous agitation pendant 15 min à température ambiante, le pH a été ajusté en ajoutant NaOH à la solution ;
- 20 - filtration par centrifugation pendant 10 min sous une vitesse de rotation de 3000 rpm. Lors de cette étape, on obtient un filtrat F et un résidu R ;
- filtration du filtrat F par nanofiltration (membrane NF1). Lors de cette étape, on obtient un perméat P1 et un concentrat C1 ;
- filtration du perméat P1 par nanofiltration (membrane NF2). Lors de cette
- 25 étape, on obtient un perméat P2 et concentrat C2 ;
- évaporation du perméat P2 à une température comprise entre 200°C et 250°C.

Les analyses physiques par DRX, titrage complexométrique et les analyses chimiques selon la norme Indian Standard ont montré que le produit obtenu après la deuxième étape de nanofiltration est pur et que dans la composition de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n dépend de la température et du temps de cristallisation.

Elément	Masse atomique	Nombre d'atomes	% en masse
Na	22,98	2	18,38-14,27
S	32,06	1	12,82-9,95
O	15,99	10-14	63,96-69,52
H	1,00	12-20	9,83-6,25

Tableau 2 : Composition du produit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n compris entre 6 et 10)

Il va de soi que les exemples que l'on vient de donner ne sont que des illustrations particulières en aucun cas limitatives quant aux domaines d'application de l'invention.

REFERENCES

- 5 [1] Rosa M. Espinosa Marzal, George W. Scherer, Crystallization of sodium sulfate salts in limestone, Environ. Geol. 2008, 56(3-4): 605-621.;
- [2] Robert J. Flatt, Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated, J. Cryst. Growth 2002, 242(3-4): 435-454.
- [3] WO 97/16376
- 10 [4] EP 0 001 533
- [5] V. Bourgier, Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres, PhD Thesis, Ecole supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2007.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse, comprenant :
- 5 - une étape (101) de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution (S) de sulfate de sodium contenant des impuretés métalliques, ladite solution basique comprenant un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques,
- 10 - au moins une première étape (103, 104) de filtration de la solution de sulfate de sodium par une membrane de nanofiltration (NF1, NF2), de sorte à former un concentrat (C1, C2) contenant lesdits complexes et un perméat (P1, P2),
- une étape (105) d'évaporation du perméat (P1, P2) de sorte à former du sulfate de sodium anhydre.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent chélateur est un agent chélateur hexadenté comprenant un groupement amine et carboxyle.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit agent chélateur est choisi parmi l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et ses sels de sodium, de potassium, de calcium disodium, de diammonium, de triéthanolamine (TEA-EDTA), l'acide hydroxyéthyl éthylène diamine tétraacétique (HEDTA) et son sel trisodique, et leurs mélanges.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent chélateur comprend des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et/ou Cl^- .
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent chélateur est présent dans la solution basique en concentration de 0,1 à 0,8M, de préférence en concentration 0,2 à 0,4M.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le seuil de coupure de la membrane de nanofiltration (NF1) est compris entre 150 et 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend, après la première étape (103) de filtration, une deuxième étape (104) de filtration du perméat (P1) issu de la première étape (103) sur une membrane de nanofiltration (NF1, NF2), et en ce que l'étape (105) d'évaporation est mise en œuvre sur le perméat (P2) issu de ladite deuxième étape (104) de filtration.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape (101) de lixiviation basique, la solubilisation du sulfate de sodium est comprise
5 entre 91 et 99%, de préférence entre 95 et 98%.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend, avant la première étape (103) de filtration, une étape (102) de traitement de la solution (S) de sulfate de sodium pour en retirer des matières solides.
10

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite étape (102) de traitement comprend une étape de centrifugation puis de filtration de la solution de sulfate de sodium.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'à l'issue dudit traitement, la solution (F) de sulfate de sodium présente un taux de solide inférieur à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0,02%.
15

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étape (105) d'évaporation est réalisée à une température comprise entre 200°C et 250°C.
20

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (106) de recyclage de l'agent chélateur par précipitation des complexes métalliques contenus dans le concentrat (C1, C2) obtenu à l'issue d'au moins
25 une étape (103, 104) de filtration.

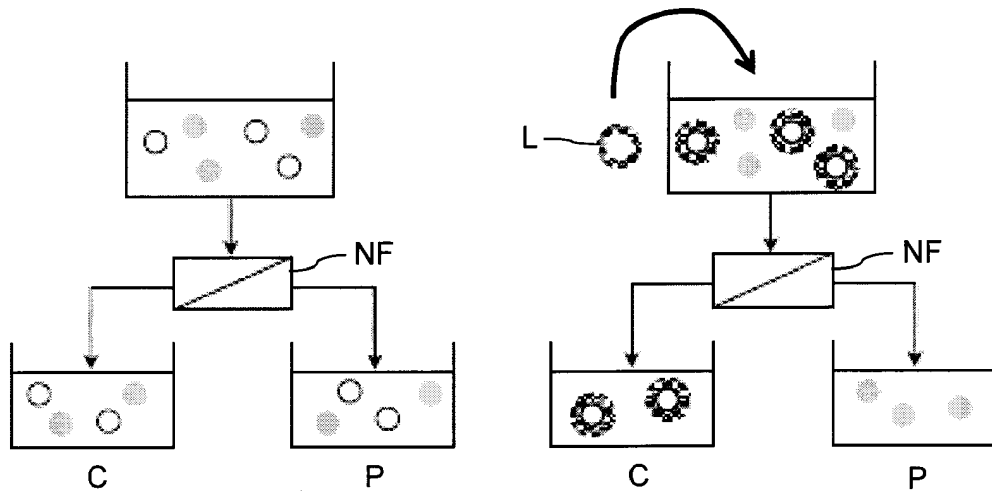


FIGURE 1A

FIGURE 1B

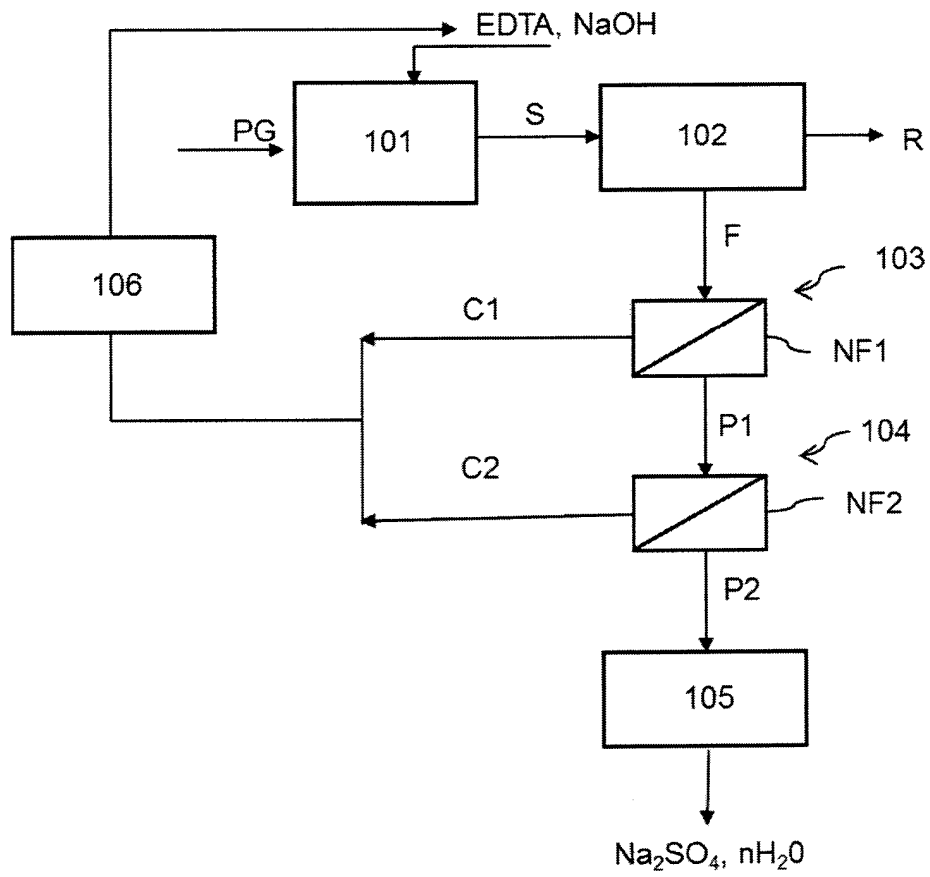
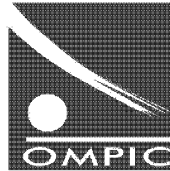


FIGURE 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 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 : 44892	Date de dépôt : 27/07/2017
Déposant : OCP SA	Date d'entrée en phase nationale : 14/02/2019
	Date de priorité: 27/07/2016
Intitulé de l'invention : PROCEDE DE FABRICATION DE SULFATE DE SODIUM A PARTIR DE PHOSPHOGYPS	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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 <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté <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 : 26/02/2019
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

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

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

- Description
10 Pages
- Revendications
13
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 01D 5/00, C 01D 5/18, C 01D 5/16

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN 103 232 052 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECH) 7 août 2013 (2013-08-07)	1-13
Y	CN 104211 099 A (GENG ZHAOXIANG) 17 décembre 2014 (2014-12-17)	1-13
Y	US 4 966 710 A (KIM TAI K [US] ET AL) 30 octobre 1990 (1990-10-30)	1-13
Y	CN 102320629 A (FUJIAN HAINENG AOVANCEO MATERIAL CO LTO) 18 janvier 2012 (2012-01-18)	1-13

***Catégories spéciales de documents cités :**

--« 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
 --« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 --« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 --« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté

- Remarques de clarté

- La revendication 1 ne satisfait pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La revendication tente de définir l'objet par le résultat recherché, i.e. "un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques", ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.
- Le terme "nanofiltration" employé dans la revendication 1 a un sens relatif qui n'est pas bien établi, et il laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.

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

Nouveauté	Revendications 1-13 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-13	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-13 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN 103 232 052 A
 D2 : CN 104211 099 A
 D3 : US 4 966 710 A
 D4 : CN 102320629 A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-13, par conséquent, l'objet des revendications 1-13 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 (revendication 1, étape 1), qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de fabrication de carbonate de calcium et de sulfate de sodium comme sous-produit à partir de phosphogypse, comprenant une étape de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution d'hydroxide de sodium de sorte à obtenir une solution de sulfate de sodium. La solution de sulfate de sodium est filtrée et évaporée afin d'obtenir des cristaux de sulfate de sodium.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce que:

- la solution basique comprend un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie des impuretés métalliques dans la solution de sulfate de sodium, et
- l'étape de filtration de la solution de sulfate de sodium s'effectue par une membrane de nanofiltration.

Selon le procédé de D1, la solution d'hydroxyde de sodium ne contient pas d'agent chélateur adapté pour former des complexes.

L'effet technique de la différence est que du sulfate de sodium d'une pureté élevée est obtenu.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme de proposer un procédé dans lequel du sulfate de sodium d'une pureté élevée est obtenu.

Le document D3 (colonne 1, ligne 6 - ligne 14; exemple 1) divulgue un procédé pour éliminer le magnésium et le calcium à partir de solutions de sulfate de sodium pour rendre les solutions appropriées pour le traitement des membranes. Le procédé consiste à ajuster le pH des solutions à environ 11 à 13 avec de l'hydroxyde de sodium pour former un précipité contenant la majeure partie du magnésium et du calcium, à éliminer le précipité de la solution de sulfate de sodium partiellement purifiée résultante et à mettre en contact la solution de sulfate de sodium partiellement purifiée avec une résine échangeuse de cations chélateur de copolymère de polystyrène et de divinylbenzène ayant un groupe fonctionnel aminophosphonique et ayant du sodium comme cation échangeable afin d'éliminer essentiellement tout le magnésium et le calcium à partir de la solution de sulfate de sodium partiellement purifiée. L'homme du métier pourrait inclure et inclurait le procédé de D3 dans le procédé de D1 afin de résoudre le problème posée.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande ne peut donc être considérée comme impliquant une activité inventive.

Le même raisonnement s'applique quand le document D2 (alinéa 1) est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1.

Il est aussi remarqué que D1 ou D2 peuvent aussi être combinés avec le document D4 (alinéa [0008]; revendications) afin d'arriver à l'objet de la revendication 1.

Les revendications dépendantes 1-13 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées, pour les raisons suivantes:

- les caractéristiques additionnelles des revendications 2 et 4 sont connu de D3 et de D4;
- les caractéristiques additionnelles de la revendication 9 sont connu de D1 et de D2;
- les caractéristiques additionnelles des revendications 3, 7, 10 et 13 ne représentent que des options que l'homme du métier sélectionnerait, selon le cas, parmi plusieurs possibilités évidentes, sans faire preuve d'esprit inventif;
- les caractéristiques additionnelles des revendications 5, 6, 8, 11 et 12 ne sont que le résultat d'une série d'expériences d'optimisation.

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.