

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 47004 A1

(51) Cl. internationale :
C01B 25/238; C01B 25/238

(43) Date de publication :
30.04.2021

(21) N° Dépôt :
47004

(22) Date de Dépôt :
18.09.2019

(71) Demandeur(s) :

- **Université Mohammed VI Polytechnique, Lot 660 - Hay Moulay Rachid, Benguerir , 43150 (MA)**
- **UNIVERSITE HASSAN II, 19 Rue Tarik Bnou Ziad Casablanca (MA)**
- **UNIVERSITE HASSAN 1er, Route de Casablanca Km 3,5 université hassan 1er BP 539, SETTAT (MA)**

(72) Inventeur(s) :
Hannache Hassan ; Manoun Bouchaib ; Gmouh Said ; Tamraoui Youssef ; Alami Hamedane Younes ; Louihi Said ; Amalhay Mohamed

(74) Mandataire :
Alami Hamedane Younes

(54) Titre : **Procédé d'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique**

(57) Abrégé : Procédé d'élimination des métaux lourds d'une solution ou de bouillies d'acide phosphorique en ajoutant des sulfures alcalins qui, en présence de la matière organique, conduisent à la formation de complexes organométalliques. Ces complexes précipitent aisément dans l'acide phosphorique et s'éliminent par simple filtration, décantation ou raclage mécanique.

Procédé d'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique**ABREGE**

Procédé d'élimination des métaux lourds d'une solution ou de bouillies d'acide phosphorique en ajoutant des sulfures alcalins qui, en présence de la matière organique, conduisent à la formation de complexes organométalliques. Ces complexes précipitent aisément dans l'acide phosphorique et s'éliminent par simple filtration, décantation ou raclage mécanique.

Procédé d'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique

Domaine technique

La présente invention est relative à la mise au point d'un procédé efficace et simple d'application pour la réduction et/ou l'élimination de la teneur en métaux lourds de solutions ou de bouillies d'acide phosphorique, par exemple, ceux qui résultent de la digestion par l'acide sulfurique de roches phosphatiques.

Etat de la technique

L'acide phosphorique industriel est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphates naturels. Il est généralement produit selon deux voies principales : La première est connue comme étant par la voie humide (WPA, Wet process Phosphoric Acid) et consiste en l'attaque de la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique ; La deuxième voie est basée sur un procédé thermique, dans lequel la roche de phosphates est réduite à haute températures à des éléments qui sont ensuite oxydés, et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique.

Cependant, le procédé humide est le plus fréquemment utilisé, et ce malgré le fait qu'il présente certains inconvénients. En effet, l'acide phosphorique obtenu renferme inévitablement la majorité des impuretés préalablement présentes dans le minerai de phosphate. Les contaminants sont principalement des cations de métaux lourds tels que le cadmium, l'arsenic, le plomb, le chrome, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le baryum, le strontium et le molybdène et de la matière organique dépendant de la nature de la roche utilisée.

La fertilisation massive des sols par des engrais phosphatés contenant ces métaux toxiques, qui se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, conduit à une accumulation de ces métaux dans le sol, contribue à la contamination de la flore et de la faune et atteint l'homme à travers la chaîne alimentaire, entraînant ainsi un risque important à la santé humaine.

En outre, la contamination des métaux lourds dans les aliments, en particulier le cadmium, résultant de l'utilisation d'acide phosphorique dans la production d'engrais, continue de préoccuper la santé publique. L'impact économique de la question des métaux lourds est considérable et le secteur a besoin d'une technologie plus efficace et économique que celle qui existe actuellement. En outre, des mesures réglementaires récentes ont été prises pour limiter davantage le niveau de cadmium dans les engrais phosphatés.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour réduire les teneurs en métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique.

Les demandes de brevet internationales WO2017/023153 et WO80/02418 décrivent des procédés de réduction des métaux lourds de l'acide phosphorique. Ils consistent dans l'utilisation de sulfures alcalins qui en présence de l'acide phosphorique

libèrent, in situ, du sulfure d'hydrogène. Le sulfure généré se combine avec les métaux présents dans l'acide phosphorique industriel pour donner les sulfures métalliques correspondants. La précipitation est rendue possible par la neutralisation partielle de l'acide phosphorique en utilisant des solutions alcalines telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, de l'ammoniaque ou de l'hydroxyde de calcium. L'ajout de l'étape de la neutralisation partielle est justifié par le fait qu'en dehors du sulfure de cuivre qui peut précipiter à des valeurs de pH négatives, la plupart des sulfures des métaux visés restent solubles et par conséquent impossible à éliminer. Cette neutralisation permet de ramener le pH à une valeur supérieure à 1. Valeur de pH nécessaire pour favoriser la précipitation des sulfures et par conséquent, les extraire par simple filtration et/ou décantation.

Ces procédés présentent l'inconvénient de la neutralisation partielle de l'acide phosphorique, ce qui abaisse sa valeur commerciale et diminue son spectre d'utilisation.

Le brevet européen EP0086118A1 décrit un procédé de purification d'un acide phosphorique obtenu par voie humide des métaux lourds et notamment du molybdène. Ce procédé introduit une purification préalable de l'acide phosphorique par extraction à l'aide d'un solvant organique et ne vise en particulier que la réduction du taux de molybdène. Ce procédé présente l'inconvénient d'être coûteux à cause de l'utilisation du solvant organique pour la purification de l'acide phosphorique et les équipements additionnels nécessaires.

On cite aussi le brevet WO 91/00244 qui décrit un procédé de réduction des métaux lourds de l'acide phosphorique généralement concentré, ainsi que les boues fines qui s'y accumulent. Ledit procédé utilise de l'acide phosphorique présentant une teneur exprimée en proportion de P_2O_5 en poids comprise entre 50 et 60 % et une teneur en solide inférieure à 5 %, lequel est soumis à un contrôle de la sursaturation en sulfate de calcium de l'acide phosphorique pour former par précipitation un composé de formule $(SO_4)_{1-x}(PO_4)_x(H)_yCa_{1-z}M$, x et y étant les coefficients stœchiométriques selon l'invention proposée, z indique la substitution chimique du calcium par d'autres cations métalliques, et M représente un ou plusieurs cations métalliques contenus dans l'acide phosphorique de départ. Le procédé de déminéralisation dépend de la saturation de la formule du phosphate brute utilisé ou par leur substitution. Ce procédé malgré le fait que l'adsorption des métaux n'est pas sélective, nécessite un contrôle précis des paramètres physico-chimiques du traitement et conduit à un acide phosphorique enrichi en ions sulfates, ce qui demande une opération supplémentaire de désulfatation.

Les procédés présentés ci-dessus, et d'autres divulgués dans la littérature, quoiqu'ils utilisent différents réactifs et approches et peuvent présenter des avantages et une applicabilité dans la production d'acide phosphorique purifié, leurs coûts d'investissement élevés, leurs coûts de traitement élevés et leur faible efficacité, la baisse du rendement industriel qu'ils occasionnent, compromet leur adoption générale à l'échelle industrielle.

Exposé de l'Invention

La présente invention permet de surmonter les inconvénients susmentionnés de l'état de la technique en proposant un procédé simple, économique et efficace de réduction et/ou élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique sans passer ni par une étape de neutralisation ni par une étape de purification. En outre, il permet de réduire ou éliminer la matière organique et de faciliter la clarification de l'acide phosphorique.

Les inventeurs ont découvert que le fait de mélanger une matière organique avec un sulfure alcalin dans une solution d'acide phosphorique chargée en métaux lourds avait un effet synergique favorisant l'élimination de ces derniers même dans un milieu à PH négatif. Cette découverte, contrairement à ce qui est proposé par l'état de la technique, permet de procéder à l'élimination des métaux lourds sans recourir à des opérations préalables de neutralisation ou de purification, lesquelles présentent, comme mentionné ci-dessus, des inconvénients en termes de coût et d'efficacité du procédé, ainsi qu'en terme de qualité des produits obtenus.

Des tests réalisés par les inventeurs ont démontré l'effet synergique, d'élimination des métaux lourds, lié à l'association de la matière organique avec un sulfure alcalin dans une solution d'acide phosphorique chargée en métaux lourds. Lesdits tests sont relatés ci-dessous.

En conséquence, la présente invention propose un procédé pour la diminution ou l'élimination des cations métalliques lourds et de la matière organique d'une solution d'acide phosphorique, caractérisé en ce qu'un mélange d'une source de sulfure et d'une matière organique est ajouté à ladite solution d'acide phosphorique conduisant à la formation d'un précipité d'un complexe organométallique lequel est éliminé par simple décantation, filtration et/ou centrifugation ou raclage mécanique.

De manière avantageuse, la solution de l'acide phosphorique a une concentration exprimée en proportion de H_3PO_4 en poids, inférieure à 60%, de préférence inférieure à 50%.

De manière avantageuse, la matière organique est un polymère qui présente des fonctions alcools, de préférence primaires.

De manière avantageuse, la source de sulfure est choisie parmi les hydrogénosulfures alcalins, les sulfures alcalins ou les sulfures d'ammonium, et où, de préférence l'alcalin est le sodium ou le potassium.

De manière avantageuse, l'opération de précipitation des sulfures métalliques est extrêmement rapide et efficace ne demande qu'un faible temps de séjour pour sa réalisation, nécessite donc peu d'investissement ou de modification au niveau des unités existantes,

De manière avantageuse, l'opération de séparation est facilitée par l'ajout d'agents floculants (de préférence des polymères anioniques) qui permettent de réduire très significativement le temps de décantation des précipités formés,

Description d'un mode de réalisation préféré de l'invention

La présente invention permet l'élimination des métaux, tels que le cadmium, l'arsenic, le plomb, le chrome, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le baryum, le strontium et le molybdène et de la matière organique de l'acide phosphorique (ACP) par formation de précipités de sulfures métalliques et/ou de complexes organométalliques. Les deux réactifs utilisés dans ce procédé sont le MSN où S est le soufre, M et N sont des alcalins et/ou l'hydrogène ou du sulfure d'ammonium. Le deuxième réactif est un polymère organique soluble en milieu phosphorique et qui présente des fonctions alcools de préférence primaires. A titre d'exemple, et non limitatif, on peut citer l'Amidon ou les tanins hydrolysables. Nous avons étudié l'influence des concentrations élevées, moyennes et faibles de MSN sur l'efficacité du processus de démétallisation de l'ACP en présence d'un polymère organique. Les réactifs MSN qui, une fois en contact avec l'acide phosphorique réagissent avec le proton de H_3PO_4 et libèrent, in situ, le sulfure d'hydrogène H_2S (gaz) qui à son tour réagit en particulier avec les métaux lourds pour former les sulfures métalliques, e.g. CdS , As_2S_3 . En même temps, le sulfure d'hydrogène réagit avec le polymère organique pour transformer les fonctions alcools (ROH) en fonctions thiols (RSH). La réaction peut avancer vers la formation du thiol-éther. La combinaison des deux produits formés, le sulfure métallique et le polymère sulfurisé conduit à la formation d'un complexe qui coagule et décante naturellement ou surnage, en fonction de la densité de la solution ou de la bouillie d'acide phosphorique traitée..

Les tests susdits, ont pour but de montrer que le traitement d'épuration de l'acide phosphorique industriel par la biais de la dite invention, permet d'adapter les concentrations des sulfures alcalins ou d'ammonium, en fonction de la teneur en métaux lourds, comme le Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} et Cu^{2+} ainsi que la matière organique, présents dans l'acide phosphorique et des objectifs d'élimination ou d'abattement souhaités.

Exemple 1 :

Afin de montrer la synergie d'élimination des métaux lourds obtenue par l'association des deux réactifs, il a été procédé à un traitement de solutions d'acide phosphorique préparées à partir de l'acide phosphorique commercial pur (58,6 % en P_2O_5) et puis chargées en métaux lourds. Deux solutions d'acide phosphorique, de concentrations 30 et 45 % en P_2O_5 ont été préparées. Ces deux solutions ont été chargées en métaux lourds généralement présents dans l'acide phosphorique obtenu suivant le procédé humide.

Une solution à 2 grammes de Na_2S par litre a été préparée à partir du sulfure de sodium commercial.

Les deux solutions d'acide phosphorique chargées en métaux lourds ont subi différents traitements de démétallisation en présence de sulfure seul ou de sulfure associé à l'amidon.

Mode opératoire :

- Solution 1 : Ajout directement de 5 ml de la solution de sulfure de sodium à la solution d'acide phosphorique chargée en métaux lourds et agitation du

mélange pendant 10 minutes. Après un maintien au repos pendant 4 heures, il a été procédé à une filtration et récupération de la phase liquide qui est notée solution 1.

- Solution 2 : Ajout de 0,25 grammes d'amidon à 250 ml de chaque solution. Après agitation, il a été ajouté 5 ml de la solution de sulfure de sodium à 0,2 % et agitation pendant 10 minutes. Après un maintien au repos pendant 4 heures, il a été procédé à une filtration et récupération de la phase liquide qui est notée solution 2.

Les deux types de solutions ont été analysées par ICP. Les résultats de l'analyse sont regroupés au tableau suivant.

		Cadmium	Chrome	Plomb	Fer	Cuivre	Baryum
Solution d'acide phosphorique avant traitement (30 % en P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	27,3	31,5	25,2	37,4	27,6	25,1
Solution 1 (30 % P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	2,3	1,5	1,2	5,7	6,7	12
	Pourcentage d'élimination	91,6 %	95,2 %	95,2 %	84,8 %	75,7 %	52,2 %
Solution 2 (30 % P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	0,22	0,42	0,7	1,1	2,3	3,2
	Pourcentage d'élimination	99,2 %	98,7 %	97,2 %	91,1 %	91,7 %	87,3 %
Solution d'acide phosphorique avant traitement (45 % en P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	28,5	30,3	27,1	40,3	26,8	26,6
Solution 1 (45 % en P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	5,6	3,2	1,5	15,6	15,4	23
	Pourcentage d'élimination	80,4 %	89,4 %	94,5 %	61,3 %	42,5 %	13,5 %
Solution 2 (45 % en P ₂ O ₅)	Teneur en ppm	0,5	0,9	1,1	2,1	5,7	7,3
	Pourcentage d'élimination	98,2	97,0	95,9	94,8	78,7	72,6

Les résultats obtenus montrent bien l'amélioration apportée au traitement de démétallisation suite à l'ajout de l'amidon.

Exemple 2 :

Des tests de traitement de l'acide phosphorique industriel ont été réalisés. Il s'agit de l'acide phosphorique obtenu à partir de la roche de phosphate selon la voie dite humide et de concentration 29 % en P₂O₅, noté ACP29. L'objectif de ces tests est de déterminer la concentration minimale de la solution aqueuse de sulfure NaSN (N= H, Na ou K) nécessaire à l'élimination du cadmium. Un excès de sulfure alcalin conduit inévitablement à une neutralisation partielle de l'acide à traiter. Pour se faire, il a été procédé à l'ajout directe de 5 ml de la solution de NaSN de concentration x grammes par litre (x varie de 0,2 à 60 g/l) à 50 ml d'acide phosphorique ACP29. Après agitation suivie d'un maintien au repos jusqu'à décantation de la solution (environ 1 heure), il a été procédé à une filtration et récupération de la phase liquide qui a été analysée par ICP.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Concentration de la solution de sulfure	NaSN	Référence des Tests	Cd en ppm	Rendement de l'élimination en %
-----	-----	T₀	17,34	-----
60g/l	NaSH	T _{7,H}	2,75	84,14
	NaSK	T _{7,K}	2,07	88,06
	Na ₂ S	T _{7,Na}	0,98	94,35
40g/l	NaSH	T _{8,H}	1,109	93,60
	NaSK	T _{8,K}	1,17	93,25
	Na ₂ S	T _{8,Na}	1,43	91,75
20g/l	NaSH	T _{9,H}	0,97	94,41
	NaSK	T _{9,K}	1,12	93,54
	Na ₂ S	T _{9,Na}	1,67	90,37
2g/l	Na ₂ S	T _{10,M}	2,464	85,79
0,2 g/l	Na ₂ S	D _{1Na}	2,81	83,79

L'utilisation d'une solution de sulfure de sodium à 0,2 grammes par litre de solution d'acide phosphorique 29% P₂O₅ conduit à l'élimination de pratiquement 84 % de cadmium. Valeur qui sera retenue pour les tests suivants.

Exemple 3 :

L'objectif du troisième exemple est de déterminer la quantité de matière organique minimale nécessaire à l'amélioration du taux d'élimination des métaux lourds de l'ACP29. Pour se faire, il a été procédé à l'ajout de x gramme (x varie de 0 à 1 grammes) à 250 ml d'acide phosphorique ACP29. Après agitation, 5 ml de la solution de Na₂S, de concentration 0,2 grammes par litre, a été ajouté. De la même façon qu'avant, le mélange a été maintenu sous agitation pendant 10 minutes suivie d'un maintien au repos jusqu'à clarification de la solution (environ 1 heure), il a été procédé à une filtration et récupération de la phase liquide qui a été analysée par ICP.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

		Cd	As	Cr	Pb	Zn	Fe	Sn	Cu	Sr
ACP 29-30	Teneur en ppm	25,56	44	14	97	113	163	45	129	<0,01
X = 0	Teneur en ppm	3,46	2,15	1,84	9,13	3,45	23,37	0,54	<0,15	ND
	Taux d'élimination en %	86,46	95,11	86,86	90,59	96,95	85,66	98,8	>99,88	100,0
X = 0,5	Teneur en ppm	2,57	ND	ND	1,22	<0,01	10,17	<0,06	<0,15	ND
	Taux d'élimination en %	89,95	100,0	100,0	98,7	100,0	93,8	>99,87	>99,88	100,0
X = 0,75	Teneur en ppm	1,23	ND	ND	0,78	<0,01	6,35	<0,06	<0,15	ND
	Taux d'élimination en %	95,2	100,0	100,0	99,2	100,0	96,1	>99,87	>99,88	100,0
X = 1	Teneur en ppm	1,03	ND	ND	0,89	ND	7,54	<0,06	<0,15	ND
	Taux d'élimination en %	96	100	100	99,1	100	95,4	>99,87	>99,88	100

Le procédé de la présente invention permet d'accélérer la clarification de l'acide phosphorique ACP29 et d'atteindre des taux d'élimination de certains métaux lourds allant jusqu'à 100%. Dans le cas d'un acide chargé, en même temps, en matière organique, l'opération ne nécessite qu'un faible amendement en matière organique. L'acide traité obtenu est clair.

REVENDEICATIONS :

1. Procédé innovant pour la diminution ou l'élimination des cations métalliques et la matière organique des solutions d'acide phosphorique industriel ou technique, caractérisé en qu'un ajout d'une source de sulfure ou de mercaptan, Le réactif, seul ou mélangée à une source de matière organique, à ladite solution d'acide phosphorique permet de réduire ou d'éliminer selon le choix de l'opérateur, les cations métalliques sous forme de précipité solide qui peut être éliminé par décantation, filtration ou raclage.
2. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'acide phosphorique a une concentration massique exprimée en % P₂O₅, inférieure à 60% et de préférence inférieure à 50%.
3. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisée en ce que la source de sulfure est choisie parmi les hydrogénosulfures alcalins, les sulfures alcalins ou les sulfures d'ammonium, ou mercaptans, et où de préférence l'alcalin est le sodium ou le potassium,
4. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé par son efficacité à toute température des procédés industriels de fabrication d'acide phosphorique et tout débit de production, et toute concentration en cations métalliques et en matière organique,
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'usage des flocculants, juste après l'ajout du réactif, permet d'accélérer très significativement l'opération de séparation du solide et de l'acide phosphorique ainsi traité,
6. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce que la matière organique est un polymère soluble en milieu phosphorique et présente des fonctions alcools de préférence primaires,
7. Procédé selon la revendication 1 et 6, caractérisé en ce que la matière organique est ajoutée à une concentration équivalente d'amidon comprise entre 0.25 et 4 grammes par litre de solution d'acide phosphorique,
8. Procédé selon la revendication 1,3 et 7, caractérisée en ce que la source de sulfures est ajoutée à une concentration molaire équivalente de Na₂S équivalente à la dose molaire de cations métalliques que l'on souhaite éliminer de la solution d'acide phosphorique,
9. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que lesdits cations métalliques lourds sont choisis dans le groupe constitué par le cadmium, l'arsenic, le plomb, le chrome, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le bryum, le strontium et le molybdène et leurs mélanges.

**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 : 47004	Date de dépôt : 18/09/2019
Déposant : Université Mohammed VI Polytechnique ; Université Hassan II de Casablanca & Université Hassan 1 ^{er} de Settat	
Intitulé de l'invention : Procédé d'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique	
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 checked="" 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: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 18/10/2019
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
8 Pages
- Revendications
9

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B25/238

CPC : C01B25/238

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X A	US4777028A ; HOECHST AG [DE] ; 11-10-1988 Document en entier	1-4,9 5-8
X A	US4824650A ; SEGRIST LLOYD E [US]; 25-04-1989 Document en entier	1-4,9 5-8
X A	EP0086118B1; RHONE POULENC CHIM BASE [FR]; 09-04-1986 Document en entier	1-4,9 5-8
X A	CN109019525 (A); SUN WEI et al [CN] ; 18-12-2018 Document en entier	1-4,9 5-8
X A	CN108910850A ; LI SHAOPING et al [CN] ; 30-11-2018 Document en entier	1-4,9 5-8
X A	CN109399592(A); HAO FUYONG et al [CN] ; 01-03-2019 Document en entier	1-4,9 5-8
A	KR20040102709A ; KIM TAE HUI et [KR]; 08-12-2004 Document en entier	1-9
A	US3306702A ; NALCO CHEMICAL CO [US] ; 28-02-1967 Document en entier	1-9

***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 4 ne satisfait pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La revendication 4 tente de définir l'objet par le résultat recherché, ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat. La revendication doit exposer des caractéristiques techniques relevant du procédé tel que des paramètres physiques (température, pression...etc.), des étapes de réalisation ou autres.

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

Nouveauté	Revendications 5-8	Oui
	Revendications 1-4,9	Non
Activité inventive	Revendications 5-8	Oui
	Revendications 1-4,9	Non
Application Industrielle	Revendications 1-9	Oui
	Revendications aucune	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 : US4777028A
 D2 : US4824650A
 D3 : EP0086118B1
 D4 : CN109019525(A)
 D5 : CN108910850A
 D6 : CN109399592(A)
 D7 : KR20040102709A
 D8 : US3306702A

1. Nouveauté

Le document D1 décrit un procédé d'élimination de métaux lourds, en particulier de cuivre, d'arsenic, d'antimoine et de plomb, à partir d'acide phosphorique obtenu par voie humide contenant 30 à 60% en poids de P₂O₅, par précipitation sous forme de leurs sulfures par addition d'une solution de sulfure de sodium (Na₂S). Le solide précipité est récupéré par filtration.

Le document D2 décrit un procédé d'élimination de métaux lourds de l'acide phosphorique contenant 50 à 65% en poids de P₂O₅, comprenant les étapes consistant à mettre en contact ledit acide phosphorique avec une source de sulfure et un agent d'extraction liquide, ladite source de sulfure servant à réagir avec lesdits métaux lourds et à former des sulfures, et ledit agent d'extraction comprenant du sulfure de carbone et servant à séquestrer lesdits sulfures de métaux lourds, puis à récupérer de l'acide phosphorique. Ladite source de sulfure est choisie parmi le sulfure d'hydrogène ou les sulfures de métaux alcalins.

Le document D3 décrit un procédé de purification en métaux lourds d'un acide phosphorique obtenu par voie humide contenant une concentration en P₂O₅ inférieure à 40% en vue notamment de diminuer sa teneur en molybdène, suite à un traitement par une source de sulfure tel que le sulfure de sodium

(Na₂S), le sulfure de potassium (K₂S), le sulfure d'ammonium, un hydrogène-sulfure de métal alcalin ou de l'hydrogène sulfuré (H₂S).

Le document D4 concerne un procédé pour l'élimination des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique par l'ajout de sulfure de sodium qui est combiné à des ions de métaux lourds pour former un composé peu soluble et ainsi provoquer leur précipitation.

Les documents D5-D6 décrivent des procédés pour l'élimination des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique par l'ajout de sulfure de sodium pour former un précipité avec les métaux lourds qui soit récupérer par une filtration.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 et 9 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 5-8, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI)

Chacun des documents D1-D6 peut être considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 5.

L'objet de la revendication 5 diffère de D1 en ce que ledit procédé comprend l'ajout d'un polymère ayant une fonction alcool primaire en tant que flocculant.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un moyen pour accélérer la séparation du précipité solide et l'acide phosphorique traité.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Bien que le document D8 décrit un procédé pour l'élimination des sels métalliques contenus dans des solutions acides tels que l'acide phosphorique par mise en contact successive desdites solutions avec une résine échangeuse d'ions forts **en présence d'un agent complexant tel que des acides hydroxycarboxyliques** puis avec de l'eau pour régénérer ladite résine, l'homme ne trouve aucune incitation dans les documents de l'art antérieur qui divulgue ou suggère la combinaison d'une source de sulfure et un polymère ayant une fonction alcool primaire (amidon) dans un procédé pour l'élimination des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique tel que décrit dans les documents D1 à D6.

Par conséquent, l'objet de la revendication 5 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 6-8 satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

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.