

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 551 047

②1 N° d'enregistrement national :

84 13170

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 B 25/26.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 août 1984.

③0 Priorité : AU, 25 août 1983, n° PG 1034; 21 octobre 1983, n° PG 1977 et PG 1978; 16 décembre 1983, n° PG 2883.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 1^{er} mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *GRIFFITH Thomas.* — AU.

⑦2 Inventeur(s) : Thomas Griffith.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Ores.

⑤4 Production de phosphates à partir de minéral de phosphate traité par un alcalin.

⑤7 La présente invention est relative à la production de phosphates de métal alcalin.

Le procédé se caractérise en ce que l'on traite du phosphate d'origine naturelle dans des conditions alcalines pour produire une matière comprenant des orthophosphates de sodium et/ou de potassium, l'on carbonate cette matière en solution et l'on récupère les phosphates désirés à partir de la solution carbonatée.

Le procédé selon l'invention fournit des méthodes moins coûteuses et plus rapides pour la production d'une gamme de phosphates.

FR 2 551 047 - A1

La présente invention est relative à la production de phosphate de métal alcalin, comme du phosphate d'ammonium et de magnésium, des phosphates d'ammonium et des poly- et pyrophosphates à partir de minerai de phosphate d'origine naturelle.

Ces composés présentent une importance économique considérable en tant qu'engrais (phosphate de métal alcalin, phosphate de magnésium et d'ammonium et phosphate d'ammonium) et comme éléments de constitution de détergent et agents pour le traitement de l'eau (orthophosphates de métal alcalin, polyphosphates, pyrophosphates et métaphosphates). Les procédés conformes à la présente invention fournissent des méthodes moins coûteuses et plus rapides pour la production d'une gamme de phosphates. Selon des mises en oeuvre préférées de la présente invention, les sous-produits sont recyclés et la quantité et le risque de pollution des produits résiduels devant être éliminés, sont réduits.

La composition des minerais de phosphates d'origine naturelle varie en fonction de la source. Certains minerais, par exemple de Floride, comprennent principalement du phosphate de calcium, tandis que d'autres, par exemple la barrandite, sont principalement constitués de phosphate de fer et/ou d'aluminium. D'autres minerais, comme la qualité C des Iles Christmas sont des mélanges complexes de phosphates de calcium, d'aluminium et de fer. Les proportions relatives de phosphate de calcium, de phosphate de fer, de phosphate d'aluminium et d'autres composants dans les minerais de sources différentes, sont sujettes à une grande variation, comme le savent bien les spécialistes. Les procédés de la présente invention permettent l'utilisation de minerais de phosphates d'origine naturelle, en tant que matières brutes, ce qui n'était pas possible dans les procédés de l'Art antérieur.

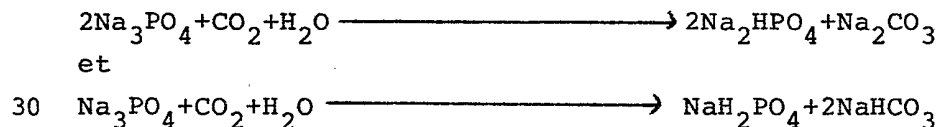
Les phosphates produits comprennent, sans limitation l'orthophosphate di- et monosodique, le tripolyphosphate pentasodique,

- le métaphosphate de sodium et ses polymères,
 le pyrophosphate tétrasodique,
 le phosphate acide d'ammonium et de sodium,
 le phosphate de magnésium et d'ammonium,
 5 les sels potassiques correspondants de ceux-ci.

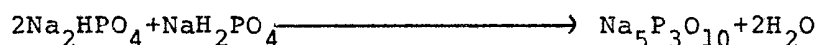
Les sources d'orthophosphates de métal alcalin comprennent, sans limitation.

1. Le procédé connu d'extraction de minerais de phosphate d'origine naturelle contenant des phosphates de fer et d'aluminium, avec des solutions d'hydroxyde de sodium.
 10
2. Le procédé d'extraction de minerais de phosphates d'origine naturelle contenant des phosphates de fer et d'aluminium avec des solutions de carbonate de métal alcalin et d'hydroxyde de métal alcalin, de la façon qui est décrite dans le Brevet PG0662 de la Demanderesse.
 15
3. Le procédé de calcination d'un quelconque minerai de phosphate d'origine naturelle avec des carbonates de métal alcalin ou d'autres sels de métal alcalin, tel qu'il est décrit dans le Brevet australien de la Demanderesse 28507/84.
 20

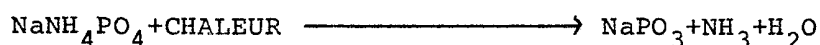
Selon une forme de la présente invention, l'orthophosphate trisodique est converti en orthophosphate di- ou monosodique par carbonatation à un pH contrôlé. Les phosphates sont séparés par refroidissement, ce qui laisse une solution
 25 de carbonates de sodium. On suppose que les réactions qui se déroulent, peuvent être représentées par les équations chimiques simplifiées suivantes :



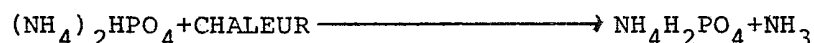
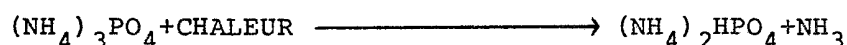
Selon une autre forme de la présente invention, un mélange de phosphates di- et monosodiques est préparé par la réaction ci-dessus et ensuite traité à chaud pour donner du
 35 tripolyphosphate pentasodique.



Selon une troisième forme de la présente invention, des orthophosphates de sodium sont traités avec du dioxyde de carbone et de l'ammoniac, pour donner du phosphate acide ammonio-sodique et des carbonates de sodium. Le phosphate acide d'ammonium et de sodium est séparé du carbonate de sodium et traité à chaud pour produire du métaphosphate de sodium ou ses polymères. On suppose que l'on peut représenter une forme simplifiée des réactions chimiques qui ont lieu, par les équations chimiques suivantes :

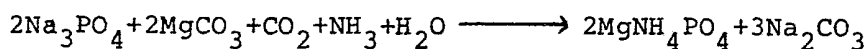


Selon une quatrième forme de la présente invention, des orthophosphates de sodium sont traités avec de l'ammoniac et du dioxyde de carbone à basse température, pour donner du carbonate de sodium et un composé ayant une forme proche de celle du phosphate triammonique. Ce dernier est séparé de la solution de carbonate de sodium et ensuite chauffé pour donner du phosphate di- ou mono-ammonique. On pense qu'une forme simple des réactions chimiques qui sont supposées avoir lieu, peut être représentée de la façon suivante :



Selon une cinquième forme de la présente invention, une solution de phosphate de sodium est traitée avec du carbonate de magnésium, du dioxyde de carbone et de l'ammoniac pour fournir du phosphate d'ammonium et de magnésium et des carbonates de sodium. Voici une forme simplifiée des réactions

chimiques qui sont supposées avoir lieu



5 Bien que les exemples ci-dessus se réfèrent aux orthophosphates de sodium, il est bien entendu que la présente invention s'applique également aux composés potassiques correspondants.

10 Le traitement alcalin selon l'Art antérieur, minerais de phosphates, se traduit par la production d'orthophosphate trisodique, par exemple Rothbaum & Reeve "Recovery of Alumina and Phosphate from Christmas Island C Phosphate", N.Z. Journal of Science, Vol. II, No. 4, December 1968.

15 L'orthophosphate trisodique est un produit intéressant, ayant un marché limité et on a mis au point des procédés pour le transformer en d'autres produits, par exemple :

- 20 - Brevets australiens 464 459 et 486 139 de la Demanderesse, pour produire du phosphate de magnésium et d'ammonium.
- Brevet néo-zélandais 163 118 de la Demanderesse pour produire du phosphate d'ammonium.

25 L'équilibre économique du premier procédé repose sur la vente des sous-produits, comme le sulfate de sodium, qui sont produits avec le phosphate de magnésium et d'ammonium. Selon les procédés de la présente invention, on peut produire du phosphate de magnésium et d'ammonium par un procédé avec régénération, qui ne compte pas sur la production de sous-produits. De plus,

30 1. Lorsqu'on produit du phosphate de magnésium et d'ammonium à partir de phosphate trisodique, on recycle tout le sodium pour produire davantage de phosphate trisodique. On évite l'important coût d'achat de carbonates ou d'hydroxydes de métal alcalin (autres que ceux qui sont nécessaires pour
35 compenser les pertes).

2. Il ne se produit aucun sous-produit comme le sulfate de sodium, et l'équilibre économique global ne dépend pas de leur vente.

3.- On peut utiliser des carbonates de magnésium d'origine naturelle, comme le magnésite et la dolomite et éviter la dépense associée à la préparation de composés solubles du magnésium, comme le sulfate de magnésium.

Les caractéristiques économiques du second procédé, sont touchées par les grandes quantités de matière devant être recyclées, chauffées, refroidies et évaporées. Dans les procédés conformes à la présente invention, on peut simplifier ce procédé.

Des méthodes classiques de production de phosphate d'ammonium impliquent l'acidification du minerai de phosphate avec de l'acide sulfurique, la séparation du sulfate de calcium résultant de l'acide phosphorique et ensuite la réaction de l'acide phosphorique avec de l'ammoniac.

Certains des avantages du procédé conforme à la présente invention peuvent être résumés de la façon suivante :

1. Des phosphates d'ammonium peuvent être produits à partir de minerais de phosphates d'origine naturelle par des procédés avec régénération, dans lesquels les seules matières de départ requises sont le minerai de phosphates et l'ammoniac. Il ne faut aucune autre matière de départ supplémentaire, comme l'acide sulfurique.

2. Un système de traitement par un alcali est impliqué et la dépense d'un équipement résistant à l'acide est évitée.

3. La quantité de matière résiduelle devant être éliminée, comme le gypse, est réduite.

4. Le procédé permet la production de phosphate d'ammonium à partir de phosphate de fer et d'aluminium d'origine naturelle, ce qui n'était pas possible auparavant avec un traitement à l'acide classique.

En plus du phosphate de magnésium et d'ammonium et du phosphate d'ammonium, le procédé conforme à la pré-

sente invention permet la production d'une gamme d'intéressants phosphates de sodium et de potassium, comme du tri-polyphosphate pentasodique, du phosphate diacide de potassium et du métaphosphate de sodium.

5 La méthode classique de production de ces composés consiste à produire un acide phosphorique de haute pureté, soit à partir de phosphore élémentaire, soit par la réaction de l'acide sulfurique avec des qualités spécialement calcinées de minerai de phosphates. L'acide phosphorique de haute
10 pureté du procédé par voie humide, est ensuite traité avec des carbonates et hydroxydes de métal alcalin pour produire les composés requis.

 La production du phosphore élémentaire est coûteuse, elle nécessite de grandes quantités d'énergie et
15 tend à créer une pollution. Il est également coûteux de produire de l'acide phosphorique de haute pureté par le procédé par voie humide et il en résulte une production de grandes quantités de gypse sous-produit résiduaire.

 Dans le procédé conforme à la présente invention,
20 on produit des phosphates de métal alcalin de haute pureté directement à partir du minerai de phosphates et de carbonates et d'hydroxydes de métal alcalin ; un traitement alcalin n'introduit pas d'impuretés dans la solution, comme le fait le traitement par un acide. On peut obtenir à bon marché
25 du phosphate trisodique de grande pureté, par l'extraction caustique de minerais de médiocre qualité, comme la qualité C des Il'es Christmas, ou par la fusion de carbonate de sodium. Selon le procédé de la présente invention, on élimine le sodium en excès qui est nécessaire à la fabrication du
30 polyphosphate et du pyrophosphate, sous une forme qui peut être réutilisée pour produire du phosphate trisodique. Les procédés conformes à la présente invention offrent un autre avantage en ce que le traitement est réalisé dans un environnement alcalin et qu'une construction coûteuse résistant
35 à l'acide n'est pas nécessaire.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

5 L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

10 Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLE 1

15 On dissout de l'orthophosphate trisodique extrait par un traitement alcalin du minerai de qualité C des Iles Christmas, à 60°C dans une solution diluée de carbonate de sodium et de carbonate acide de sodium provenant d'opérations antérieures.

20 On fait barbotter du dioxyde de carbone dans la solution et l'on abaisse peu-à-peu la température à 30°C, tout en réduisant le pH de la solution de 13,5 à 9,2, tel qu'il est mesuré par une électrode de pH insensible au sodium.

25 Dans ces conditions, il se forme des cristaux d'orthophosphate de sodium, essentiellement d'orthophosphate disodique avec un rapport Na:P de 2:1. Si le pH n'est pas contrôlé, il se forme des cristaux ayant un rapport de Na:P plus proche de 3:1.

30 Les cristaux d'orthophosphate de sodium sont séparés de la solution restante, qui est ensuite refroidie à 20°C pour que le carbonate de sodium se sépare en cristallisant. La solution résiduelle de carbonate et de carbonate acide de sodium et d'un peu de phosphate de sodium, est recyclée pour assurer la dissolution d'une autre quantité d'orthophosphate trisodique.

35 Ces procédés conformes à la présente invention

permettent de convertir pratiquement tout le phosphate présent dans l'orthophosphate trisodique en forme disodique tout en récupérant le tiers du sodium sous forme de carbonate de sodium, qui pourrait être réutilisé dans l'extraction alcaline du minerai d'origine.

EXEMPLE 2

De l'orthophosphate disodique préparé selon la méthode ci-dessus, est dissous dans la solution recyclée de carbonate et de carbonate acide de sodium, à 50°C.

On fait barbotter du dioxyde de carbone dans la solution et l'on abaisse peu-à-peu la température à 20°C, tandis que l'on réduit le pH de 9,2 à 7,5, tel qu'il est mesuré par une sonde de pH insensible au sodium. Dans ces conditions, il se forme des cristaux d'orthophosphate de sodium, essentiellement un mélange d'orthophosphates di- et monosodique, avec un rapport de sodium : phosphore Na:P de 5:3.

Les cristaux sont soutirés, lavés à l'eau et ensuite traités à chaud pour produire du tripolyphosphate pentasodique, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

La solution résiduelle, essentiellement de carbonate et de carbonate acide de sodium, est refroidie à 10°C pour que se sépare par cristallisation un mélange des deux carbonates. La solution de carbonate résiduelle, contenant des traces de phosphate de sodium, est recyclée pour donner davantage d'orthophosphate trisodique.

Les procédés conformes à la présente invention permettent de convertir pratiquement tout le phosphate de l'orthophosphate trisodique en tripolyphosphate pentasodique. On récupère les quatre neuvièmes du sodium sous la forme de carbonate de sodium qui pourraient être réutilisés pour réaliser l'extraction alcaline du minerai d'origine.

EXEMPLE 3

De l'orthophosphate disodique préparé par la méthode qui est décrite dans l'Exemple 1, est traité à chaud

dans la gamme de température de 550 à 560°C, pendant une heure.

Ce procédé conforme à la présente invention permet de convertir tout l'orthophosphate disodique en pyrophosphate
5 tétrasodique, selon la réaction :



EXEMPLE 4

10 De l'orthophosphate disodique préparé selon les méthodes qui sont décrites dans l'Exemple 1, est dissous dans une solution recyclée de carbonate de sodium, à 50°C. On introduit du dioxyde de carbone et de l'ammoniac, préchauffés à 40 - 50°C pour éviter un refroidissement excessif, dans la
15 solution selon des proportions équimolaires. La température est peu-à-peu abaissée à 15°C et le pH est réduit à 7,5, tel que mesuré par une électrode insensible au sodium.

On enlève de la solution, les cristaux du sel microcosmique, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, que l'on lave et traite à chaud pour
20 fournir du métaphosphate de sodium. L'ammoniac chassé est réutilisé pour produire du sel microcosmique.

La solution restant après la cristallisation du sel microcosmique, est davantage refroidie à 5°C et des cristaux de carbonate de sodium et de carbonate acide de sodium mélangés, sont enlevés. La solution résiduelle de carbonate de
25 sodium, contenant un peu de phosphore et d'ammoniac, est recyclée pour dissoudre davantage de phosphate trisodique.

EXEMPLE 5

De l'orthophosphate trisodique extrait du minerai
30 de qualité C des Isles Christmas, est dissous à 70°C, puis refroidi et carbonaté en solution à 20°C et à un pH de 9,2. L'orthophosphate disodique précipite. Le carbonate de sodium se sépare en cristaux lors du refroidissement de la solution à 10°C et il est réutilisé.

35 L'orthophosphate disodique est redissous et ensuite

traité à 60°C avec davantage de dioxyde de carbone et de l'ammoniac, introduits à travers des diffuseurs distincts. On a calculé les additions de dioxyde de carbone et d'ammoniac sur la base de 1,05 mole de chaque gaz pour chaque
5 mode d'orthophosphate disodique.

La solution est alors refroidie à 15°C et les cristaux de sel microcosmique (phosphate acide de sodium et d'ammonium) se séparent. On collecte le sel microcosmique en le filtrant, on le lave et on le chauffe à 600°C pour
10 chasser l'ammoniac et former l'hexamétaphosphate de sodium.

EXEMPLE 6

Du sel microcosmique produit selon les méthodes qui sont décrites dans l'Exemple 4, est dissous dans une solution recyclée de carbonate d'ammonium et de carbonate
15 de sodium à 30°C et une quantité supplémentaire de dioxyde de carbone et d'ammoniac est ajoutée sous forme gazeuse.

La température est peu-à-peu abaissée à 5°C, tandis que le pH est élevé à 8, tel qu'il est mesuré à l'aide d'une électrode insensible à la température.

20 Des cristaux, dont la formule est voisine de celle du phosphate de triammonium, sont séparés de la solution, lavés, puis chauffés pour donner du phosphate de diammonium. L'ammoniac chassé est récupéré pour être réutilisé.

La solution résiduelle est évaporée, puis refroidie à 20°C pour récupérer le carbonate de sodium. Toute
25 solution restante est recyclée pour dissoudre une autre quantité de sel microcosmique. Le dioxyde de carbone et l'ammoniac chassés lors de l'évaporation sont aussi recyclés. Ces méthodes permettent de convertir pratiquement tout le phosphore dans le phosphate trisodique initial en phosphate d'ammonium. Parallèlement, on peut récupérer pratiquement tout
30 le sodium sous la forme de carbonates de sodium, qui pourraient être utilisés dans l'extraction alcaline du minerai de phosphate d'origine.

EXEMPLE 7

5 Du sel microcosmique produit selon les méthodes qui sont décrites dans l'Exemple 4, est dissous dans une solution diluée recyclée de carbonate de sodium et de carbonate d'ammonium et mélangé avec une solution ammoniée de carbonate acide de magnésium en présence de dioxyde de carbone à 40°C.

10 Il se forme un précipité de phosphate de magnésium et d'ammonium, alors qu'on contrôle le pH à 8 en ajoutant de l'ammoniac et du dioxyde de carbone pour éviter la précipitation de phosphate de magnésium à un pH élevé et maintenir le carbonate acide de magnésium en solution, grâce à la présence d'ammoniac. On sépare le phosphate de magnésium et d'ammonium en le filtrant, on le lave et on le traite
15 à chaud pour éliminer son eau d'hydratation. La solution résiduelle est refroidie à 20°C pour récupérer le carbonate de sodium. La solution résiduelle de carbonate de sodium contenant un peu de carbonate acide d'ammonium en solution, est recyclée pour dissoudre davantage de sel microcosmique.

20 EXEMPLE 8

On prépare de l'orthophosphate dipotassique selon des méthodes analogues à celles qui sont utilisées pour l'orthophosphate disodique (Exemple 1). Ce composé est chauffé à 300°C pour chasser l'eau et produire du pyrophosphate tétra-
25 potassique.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en œuvre de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit
30 du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de production de phosphates désirés à partir de phosphates d'origine naturelle, caractérisé en ce que l'on traite du phosphate d'origine naturelle dans des conditions alcalines pour produire une matière comprenant des orthophosphates de sodium et/ou de potassium, l'on carbonate cette matière en solution et l'on récupère les phosphates désirés à partir de la solution carbonatée.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les phosphates désirés sont choisis dans le groupe comprenant l'orthophosphate di- et monosodique, le tripolyphosphate pentasodique ; le métaphosphate de sodium et ses polymères ; le pyrophosphate tétrasodique ; le phosphate d'ammonium ; le phosphate acide de sodium et d'ammonium ; le phosphate de magnésium et d'ammonium ; et leurs sels potassiques correspondants.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite l'orthophosphate trisodique ou tripotassique extrait par un traitement alcalin du minerai de phosphate, avec du dioxyde de carbone en solution aqueuse, pour produire des orthophosphates disodique ou dipotassique, qui sont récupérés par cristallisation à partir de la solution carbonatée.

4.- Procédé de production d'un mélange d'orthophosphates monosodique et disodique, caractérisé en ce que l'on prépare l'orthophosphate disodique selon le procédé de la revendication 3, l'on traite cet orthophosphate disodique avec du dioxyde de carbone en solution aqueuse pour produire un mélange d'orthophosphates mono- et disodique, qui est récupéré par cristallisation à partir de la solution.

5.- Procédé de production de tripolyphosphate pentasodique, caractérisé en ce que l'on prépare des cristaux d'orthophosphates mono- et disodiques selon le procédé de la revendication 4, qu'on lave les cristaux à l'eau et qu'on traite à chaud les cristaux lavés pour produire du tripolyphosphate pentasodique.

6.- Procédé de production de pyrophosphate tétrasodique ou tétrapotassique, caractérisé en ce qu'on prépare des cristaux d'orthophosphate disodique ou dipotassique par le procédé de l'Exemple 3 et qu'on traite à chaud ces cristaux
5 pour produire du pyrophosphate tétrasodique ou tétrapotassique.

7.- Procédé de production de phosphate acide d'ammonium et de sodium, caractérisé en ce qu'on prépare l'orthophosphate de sodium selon le procédé de la revendication 3,
10 qu'on dissout cet orthophosphate de sodium dans une solution de carbonate de sodium, qu'on traite la solution avec du dioxyde de carbone et de l'ammoniac gazeux et que l'on récupère des cristaux de phosphate acide de sodium et d'ammonium à partir de la solution traitée.

15 8.- Procédé de production de métaphosphate de sodium, caractérisé en ce qu'on prépare du phosphate acide de sodium et d'ammonium selon le procédé de la revendication 7, et qu'on traite à chaud le phosphate acide de sodium et d'ammonium pour produire du métaphosphate de sodium.

20 9.- Procédé de production du phosphate de triammonium, caractérisé en ce qu'on prépare du phosphate acide de sodium et d'ammonium selon le procédé de la revendication 7, qu'on dissout le phosphate acide de sodium et d'ammonium dans une solution de carbonate de sodium et de carbonate d'ammonium,
25 qu'on traite la solution avec du dioxyde de carbone et de l'ammonium gazeux et qu'on récupère le phosphate triammonique à partir de la solution traitée.

10.- Procédé de production de phosphate de diammonium, caractérisé en ce qu'on prépare du phosphate de triammonium selon le procédé de la revendication 9 et qu'on traite
30 à chaud le phosphate de triammonium pour produire du phosphate de diammonium.

11.- Procédé de production de phosphate de magnésium et d'ammonium, caractérisé en ce qu'on prépare du phosphate
35 acide de sodium et d'ammonium selon le procédé de la revendication 9.

cation 7, qu'on dissout le phosphate acide de sodium et d'ammonium dans une solution de carbonate de sodium et qu'on ajoute une solution ammoniée de carbonate acide de magnésium en présence de dioxyde de carbone, pour produire une précipité de
5 carbonate d'ammonium et de magnésium.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est effectué à un pH d'environ 7.

13.- Procédé de production d'hexamétaphosphate de sodium, caractérisé en ce qu'on prépare du phosphate acide de
10 sodium et d'ammonium selon le procédé de la revendication 7 et qu'on traite à chaud le phosphate acide de sodium et d'ammonium pour produire l'hexamétaphosphate de sodium.

14.- Produit caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé suivant l'une quelconque des revendications pré-
15 cédentes.