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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
15 juillet 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/079280 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01G 49/14 (2006.01) *B01J 2/30* (2006.01)
C01B 17/96 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/052667

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2009 (22.12.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/00104 12 janvier 2009 (12.01.2009) FR

(72) Inventeur; et
(71) Déposant : **DARRE, Henry Jacques** [FR/FR]; 26, boulevard de Montpellier, F-02220 Braine (FR).

(74) Mandataires : **MOUGET-GONIOT, Claire** et al.; Grosset-Fournier & Demachy, 54, rue Saint-Lazare, F-75009 Paris (FR).

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

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

Publiée :

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

WO 2010/079280 A1

(54) **Title** : SULPHATE STABILISATION METHOD

(54) **Titre** : PROCEDE DE STABILISATION DE SULFATES

(57) **Abstract** : The invention relates to a method for stabilising a hydrated sulphate including a step of heating a hydrated sulphate until melting in the presence of an acid or neutral anhydrous compound with high absorptive capacity, evaporating the water, and solidifying and recovering the solidified product.

(57) **Abrégé** : Procédé de stabilisation d'un sulfate hydraté comprenant une étape de chauffage jusqu'à fusion d'un sulfate hydraté en présence d'un composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant, évaporation de l'eau, solidification et récupération du produit solidifié.

PROCEDE DE STABILISATION DE SULFATES

La présente invention concerne un procédé de stabilisation de sulfates, notamment de sulfate ferreux.

Le sulfate ferreux, sous-produit des industries métallurgique et chimique est sous forme heptahydratée (FeSO4, 7H20) et est utilisé notamment comme oligo-élément dans l'alimentation animale, en cimenterie comme réducteur de chrome VI, comme antimousse, comme colorant et en micro-fertilisation en cas de carence en fer (chlorose).

Le sulfate de fer heptahydraté a pour inconvénient majeur d'être thermosensible. Sa tenue au stockage est très aléatoire et varie en fonction des conditions climatiques et des variations de température. Ainsi si un volume important de sulfate de fer heptahydraté est stocké dans un silo fermé et qu'il fait chaud, l'eau du cristal s'évapore en partie et simultanément fait fondre d'autres cristaux (le produit est soluble à 98 %). Dès que la température baisse, le produit cristallise à nouveau et peut former des blocs de taille variable voir importante, ce qui empêche fatalement l'écoulement du produit.

Lorsqu'il est destiné à des usages simples (irrigation, traitement des eaux etc.), il peut être mis en œuvre dans son état brut. En revanche pour d'autres applications, par exemple comme produit de traitement dans l'agriculture (anti-mousse, anti-chlorose...), son état brut, humide et collant, le rend impropre à l'usage. Il doit alors être traité physiquement (séchage, additifs absorbants...) et chimiquement (additifs neutralisants...) pour le rendre apte à s'écouler plus aisément.

Il se présente en général dans un état physique micro-cristallin (granulométire moyenne entre 300 et 600 µm) mais cet état pulvérulent, parfois poussiéreux, se prête encore mal à certaines applications, notamment une distribution manuelle localisée (jardin, horticulture) ou mécanique (épandeur). Aussi est-il nécessaire d'obtenir des granulés de taille importante (> 500 µm) qui sont plus faciles à utiliser.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour granuler le sulfate ferreux. Ainsi le brevet FR 2778651 décrit un procédé de transformation de sulfate de fer heptahydraté en sulfate de fer monohydraté comprenant une étape de déshydratation par circulation d'air chaud d'un mélange contenant du sulfate de fer heptahydraté et des fines de sulfate de fer monohydraté. Dans ce procédé le sulfate de fer reste toujours dans sa phase solide, l'air chaud servant uniquement à évaporer l'eau. Le sulfate de fer monohydraté ainsi obtenu est utilisé pour la nutrition animale. Néanmoins ce procédé n'est pas complètement satisfaisant car la granulométrie reste

fine et le produit a malgré tout tendance à reprendre en masse et le procédé mis en œuvre est coûteux.

Aussi le but de la présente invention est-il de fournir un procédé de stabilisation de sulfate hydraté, notamment de sulfate de fer heptahydraté qui soit facile à mettre en œuvre, peu coûteux et qui permette d'obtenir un produit stable.

Ce but est atteint au moyen d'un procédé de stabilisation d'un sulfate hydraté comprenant les étapes suivantes :

a) chauffage jusqu'à fusion d'un sulfate hydraté puis addition d'un composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant, ledit composé anhydre représentant 1 à 50 % en poids du mélange, de préférence 8 à 40 %, ou,

a') chauffage d'un mélange comprenant un sulfate hydraté et un composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant , ledit composé anhydre représentant 1 à 50 % en poids du mélange, de préférence 8 à 40 %,

b) évaporation de 5 à 20 % en poids de l'eau du liquide obtenu à l'étape a) ou a'),

c) solidification du produit obtenu à l'étape b) et

d) récupération du produit ainsi solidifié.

Au sens de la présente invention, on entend par sulfate hydraté, un sulfate contenant une quantité d'eau liée suffisante pour que ledit sulfate fonde dans son eau de constitution.

Au sens de la présente invention on entend par composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant, un composé susceptible d'absorber l'eau issue du sulfate hydraté avec lequel il est mis en présence.

Dans le cadre de l'invention, le chauffage du sulfate ou du mélange sulfate et produit anhydre peut être réalisé par n'importe quel moyen de chauffage connu de l'homme du métier, notamment dans un mélangeur planétaire double enveloppe ou un malaxeur horizontal double enveloppe, la température de fusion des sulfates faisant elle-même partie des connaissances de l'homme du métier. Dans le cas du sulfate de fer heptahydraté, on chauffe à une température comprise entre 70 et 90 °C.

L'évaporation peut être réalisée par séchage dont la durée est fonction de la température de séchage utilisée. Le chauffage et l'évaporation peuvent être réalisés simultanément.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le sulfate hydraté peut être choisi parmi les sulfates de métaux alcalins (par exemple les sulfates de lithium, sodium, potassium), les sulfates de métaux alcalino-terreux (magnésium, calcium), les sulfates de métaux de transition, (par exemple les sulfates de chromium, manganèse, fer, cobalt, nickel,

cuivre), les sulfates de métaux pauvres (par exemple les sulfates d'aluminium), les sulfates de lanthanes et les sulfates d'actinides. Le sulfate est plus particulièrement un sulfate métallique hydraté choisi dans le groupe comprenant le sulfate de fer heptahydraté, le sulfate de potassium, le sulfate d'aluminium octadécahydraté, le sulfate de magénsium heptahydraté, le sulfate de cuivre pentahydraté, le sulfate de managanèse tétrahydraté, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, le sulfate de plomb et le sulfate d'ammonium.

Selon l'invention, le composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant est choisi parmi les composés contenant du fer et ceux n'en contenant pas. Comme composé anhydre neutre ne contenant pas de fer on peut citer à titre d'exemple la silice atomisée et comme composé anhydre acide contenant du fer, on peut citer à titre d'exemple des sulfates de fer monohydratés thermiques obtenus par déshydratation de sulfate de fer heptahydraté contenant 30 % de fer ou chimiques contenant 14 % de fer.

La solidification du mélange peut se faire par toute technique connue de l'homme du métier, soit par coulage sur un tapis roulant, soit par coulage dans des lingotières. On obtient ainsi soit des feuilles, soit des bandes, soit des plaques, soit des lingots.

Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre, après l'étape de récupération, une étape de mise en forme du produit solidifié notamment par broyage ou concassage puis éventuellement tamisage. Cette étape de mise en forme permet d'obtenir des granulés dont la taille est comprise entre 150 µm et 2 mm ou entre 1 et 10 mm. Les techniques utilisées dans cette étape font également partie des connaissances de l'homme du métier et sont fonction de l'utilisation prévue pour le sulfate ainsi stabilisé.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de stabilisation concerne le sulfate de fer heptahydraté et comprend les étapes suivantes :

a) chauffage jusqu'à fusion de sulfate de fer heptahydraté puis addition de sulfate de fer monohydraté acide ledit sulfate de fer monohydraté représentant entre 10 et 30 % en poids du mélange, de préférence 20 % ou

a') chauffage d'un mélange de sulfate de fer heptahydraté et de sulfate de fer monohydraté acide jusqu'à fusion, ledit sulfate de fer monohydraté représentant entre 10 et 30 % en poids du mélange, de préférence 20 %,

b) évaporation de 5 à 20 % en poids de l'eau du liquide obtenu à l'étape a) ou a'),

c) solidification du produit obtenu à l'étape b)

d) récupération du produit solidifié et

e) broyage et granulation du produit solidifié.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'étape d) est réalisée en versant le liquide sur un tapis roulant en une couche par exemple de 7 à 8 mm d'épaisseur.

Avec le procédé selon l'invention, qui allie étape de chauffage et évaporation contrôlée, il est possible d'obtenir un sulfate stable dont la teneur en métal initial est conservée. Ainsi dans le cas du sulfate de fer heptahydraté, la teneur en fer initiale de 19 % est conservée.

L'invention a également pour objet des granulés stables, notamment des granulés de sulfate de fer susceptibles d'être préparés par le procédé selon l'invention. Ces granulés dont le diamètre moyen varie entre 150 et 2000 µm, avantageusement entre 500 et 2000 µm ou entre 1 et 10 mm, avantageusement entre 1 et 6 mm suivant l'utilisation envisagée possèdent une quantité d'air plus importante entre les cristaux du fait de leur taille et de leur dureté ce qui leur confère une stabilité améliorée.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les granulés, lorsque que ce sont des granulés de sulfate de fer, contiennent entre 10 et 30 % en poids de sulfate de fer monohydraté, avantageusement ils contiennent 80% en poids de sulfate de fer heptahydraté et 20 % en poids de sulfate de fer monohydraté.

Le procédé selon l'invention est illustré par l'exemple et les figures 1 à 5 qui suivent.

La figure 1 représente du sulfate de fer heptahydraté qui se présente sous forme de neige.

La figure 2 représente le mélange sulfate de fer heptahydraté, sulfate de fer monohydraté à l'état fondu après chauffage et évaporation de l'eau (fin des étapes a et b ou a' et b).

La figure 3 représente le mélange refroidi (fin de l'étape c).

La figure 4 représente une plaquette solidifiée de 6 à 8 mm d'épaisseur obtenue par refroidissement sur un tapis.

La figure 5 représente le produit final concassé par broyage.

EXEMPLE : Réalisation de granulés de sulfate ferreux et de sulfate de fer monohydraté

80 g de sulfate ferreux brut heptahydraté sous forme de neige (figure 1) sont mélangés avec 20 g de sulfate de fer monohydraté. Le mélange est chauffé à une température comprise entre 70 et 90 °C de manière à ce qu'on obtienne sa fusion et maintenu à cette

température pendant un temps suffisant pour permettre d'évaporer environ 10 % en poids d'eau. On obtient un liquide (figure 2).

Après refroidissement sur un tapis on obtient le sel résultant sous forme d'une plaque (figure 4) qui est soumise à un broyage suivi d'un tamisage de manière à former des granulés présentant un diamètre compris entre 1 et 6 mm (figure 5).

REVENDICATIONS

1. Procédé de stabilisation d'un sulfate hydraté comprenant les étapes suivantes :

a) chauffage jusqu'à fusion d'un sulfate hydraté puis addition d'un composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant, ledit composé anhydre représentant 1 à 50 % en poids du mélange, de préférence 8 à 40 %, ou,

a') chauffage d'un mélange comprenant un sulfate hydraté et un composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant, ledit composé anhydre représentant 1 à 50 % en poids du mélange, de préférence 8 à 40 %,

b) évaporation de 5 à 20 % en poids de l'eau du liquide obtenu à l'étape a) ou a')

c) solidification du produit obtenu à l'étape b) et

d) récupération du produit solidifié.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sulfate est un sulfate métallique hydraté choisi dans le groupe comprenant le sulfate de fer heptahydraté, le sulfate de potassium, le sulfate d'aluminium octadécahydraté, le sulfate de magénsium heptahydraté, le sulfate de cuivre pentahydraté, le sulfate de managanèse tétrahydraté, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, le sulfate de plomb et le sulfate d'ammonium.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé anhydre acide ou neutre présentant un fort pouvoir absorbant est choisi parmi les composés contenant du fer et ceux n'en contenant pas.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le composé anhydre neutre présentant un fort pouvoir absorbant est de la silice atomisée.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé anhydre acide présentant un fort pouvoir absorbant est un sulfate de fer monohydraté.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce le procédé comprend en outre, après l'étape de récupération, une étape de mise en forme du produit solidifié.

7. Procédé de stabilisation de sulfate de fer heptahydraté comprenant les étapes suivantes :

a) chauffage jusqu'à fusion de sulfate de fer heptahydraté puis addition de sulfate de fer monohydraté acide ledit sulfate de fer monohydraté représentant entre 10 et 30 % en poids du mélange, avantageusement 20 % ou

a') chauffage d'un mélange de sulfate de fer heptahydraté et de sulfate de fer monohydraté acide jusqu'à fusion, ledit sulfate de fer monohydraté représentant entre 10 et 30 % en poids du mélange, avantageusement 20 %

b) évaporation de 5 à 20 % en poids de l'eau du liquide obtenu à l'étape a) ou a',

c) étape de solidification du produit obtenu à l'étape b) et

d) récupération du produit solidifié et

e) mise en forme du produit solidifié.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'étape d) est réalisée en versant le liquide sur un tapis en une couche de 7 à 8 mm d'épaisseur et que la mise ne forme du produit final est obtenue par broyage/tamisage.

9. Granulés stables de sulfate, notamment de sulfate ferreux, susceptibles d'être préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Granulés selon la revendication 9 caractérisés en ce qu'ils contiennent 80 % en poids de sulfate de fer heptahydraté et 20 % en poids de sulfate de fer monohydraté.

FIGURE 1



FIGURE 2



FIGURE 3

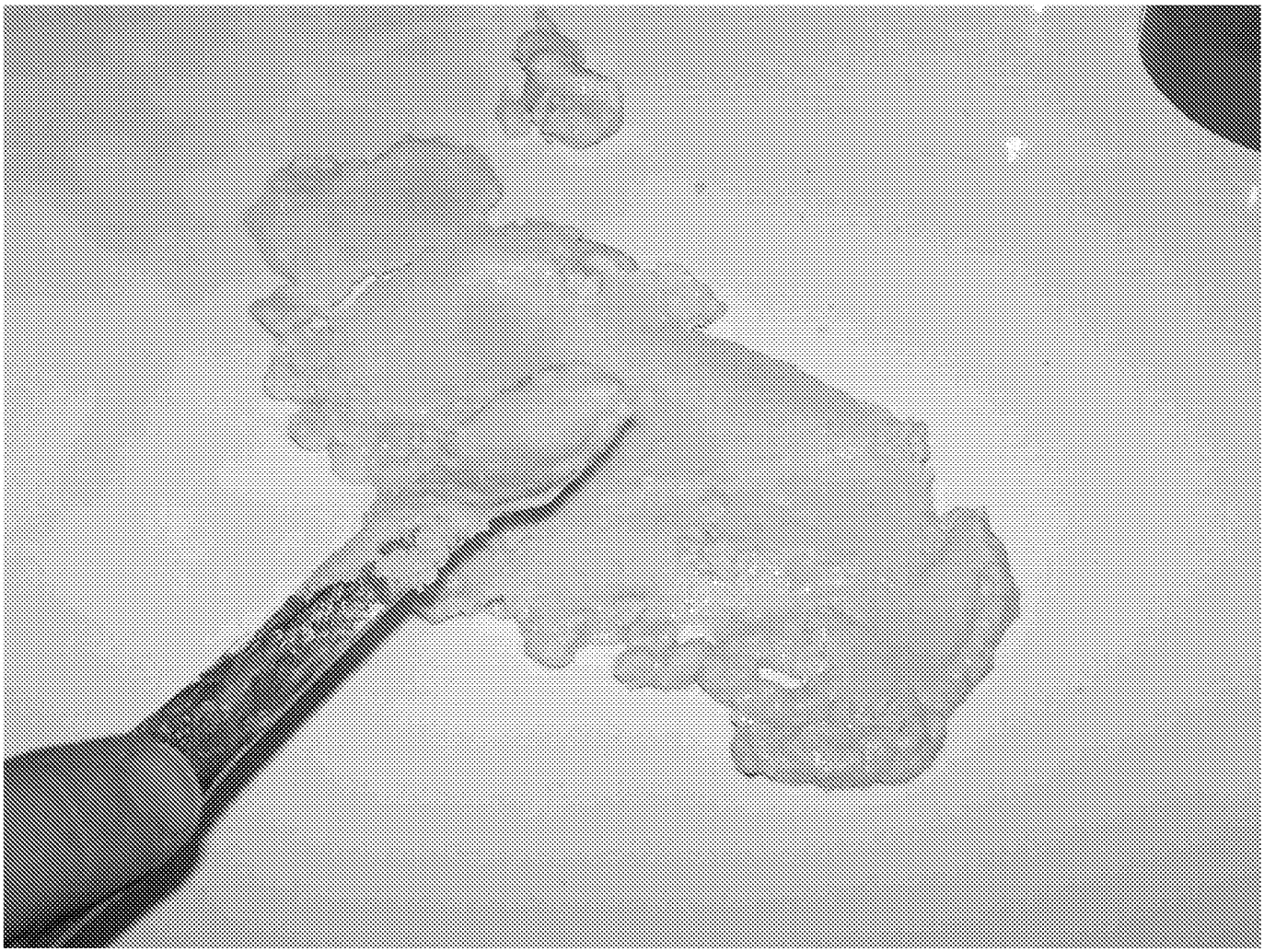


FIGURE 4

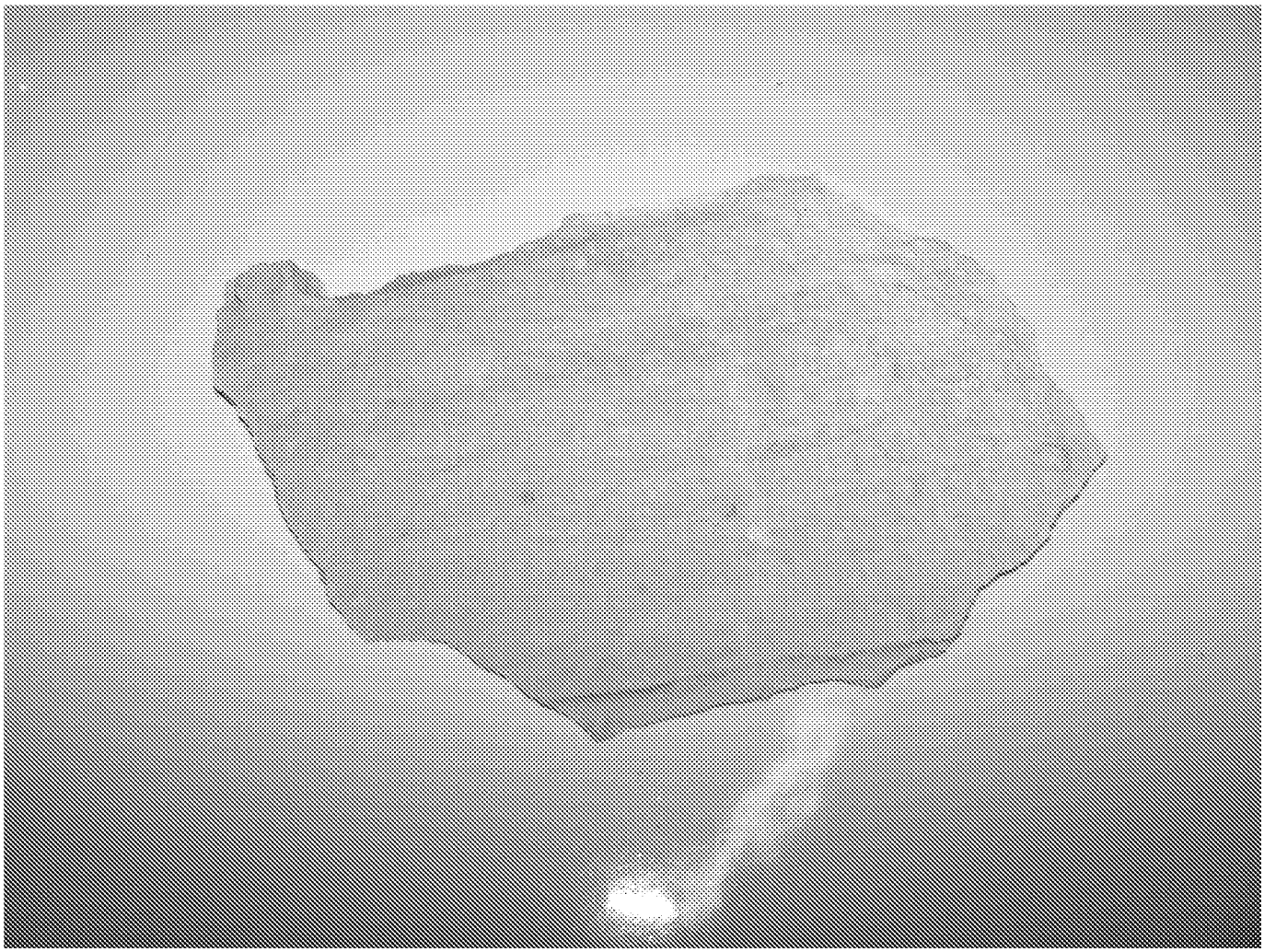


FIGURE 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G49/14 C01B17/96 B01J2/30
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G C01B B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 778 651 A (DARRE HENRY JACQUES [FR]) 19 November 1999 (1999-11-19) claims 1,10	1-8
X	WO 2005/115920 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]; AMIRZADEH-ASL DJAMSCHID [DE]) 8 December 2005 (2005-12-08)	9,10
A	page 4, lines 17-22; claims 10,15,17,18	1-8
X	DE 19 46 799 A1 (BUETTNER SCHILDE HAAS AG) 13 May 1971 (1971-05-13)	9,10
A	page 3, lines 1-4,22-28; claim 1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 March 2010	08/04/2010

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/052667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2778651 A	19-11-1999	NONE	
WO 2005115920 A	08-12-2005	DE 102004026695 A1	26-01-2006
		EP 1756008 A1	28-02-2007
DE 1946799 A1	13-05-1971	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052667

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01G49/14 C01B17/96 B01J2/30
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01G C01B B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 778 651 A (DARRE HENRY JACQUES [FR]) 19 novembre 1999 (1999-11-19) revendications 1,10	1-8
X	WO 2005/115920 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]; AMIRZADEH-ASL DJAMSCHID [DE]) 8 décembre 2005 (2005-12-08)	9,10
A	page 4, ligne 17-22; revendications 10,15,17,18	1-8
X	DE 19 46 799 A1 (BUETTNER SCHILDE HAAS AG) 13 mai 1971 (1971-05-13)	9,10
A	page 3, ligne 1-4,22-28; revendication 1	1-8

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 mars 2010	08/04/2010

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052667

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2778651 A	19-11-1999	AUCUN	
WO 2005115920 A	08-12-2005	DE 102004026695 A1	26-01-2006
		EP 1756008 A1	28-02-2007
DE 1946799 A1	13-05-1971	AUCUN	