

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 940 922**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 00104**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 2/30** (2006.01), **C 01 G 49/14**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.01.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.07.10 Bulletin 10/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *DARRE HENRI JACQUES* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : *DARRE HENRI JACQUES.*

⑦3 Titulaire(s) : *DARRE HENRI JACQUES.*

⑦4 Mandataire(s) : *GROSSET FOURNIER ET DEMACHY.*

⑤4 **PROCEDE DE STABILISATION DE SULFATES.**

⑤7 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.

FR 2 940 922 - A1



PROCEDE DE STABILISATION DE SULFATES

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

5 Le sulfate ferreux, sous-produit des industries métallurgique et chimique est sous sous forme heptahydratée ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) 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).

10 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
15 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,
20 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 (granulométrie 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,
25 horticulture) ou mécanique (épandeur). Aussi est-il nécessaire d'obtenir des granulés de taille importante ($> 500 \mu\text{m}$) 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
30 mélange contenant du sulfate de fer heptahydraté et des fines de sulfate de fer monohydraté. 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
5 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
10 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.

15 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.

20 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
25 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.

30 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 magnésium heptahydraté, le sulfate de cuivre pentahydraté, le sulfate de manganèse tétrahydraté, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, le sulfate de plomb et le sulfate d'ammonium.

5 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
10 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
15 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.

20 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

25 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 % de l'eau du liquide obtenu à l'étape a) ou a'),

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

30 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.

5 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
10 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 % 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.

15 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.

20 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.

25 La figure 5 représente le produit final concassé par broyage.

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

30 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 % 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 :
- 5 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
- 10 50 % en poids du mélange, de préférence 8 à 40 %,
- b) évaporation de 5 à 20 % 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.
- 15 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 magnésium heptahydraté, le sulfate de cuivre pentahydraté, le sulfate de manganèse tétrahydraté, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, le sulfate de plomb et le sulfate d'ammonium.
- 20 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.
- 25 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.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que 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 en forme du produit final est obtenue par broyage/tamissage.

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 % de sulfate de fer heptahydraté et 20 % de sulfate de fer monohydraté.

FIGURE 1

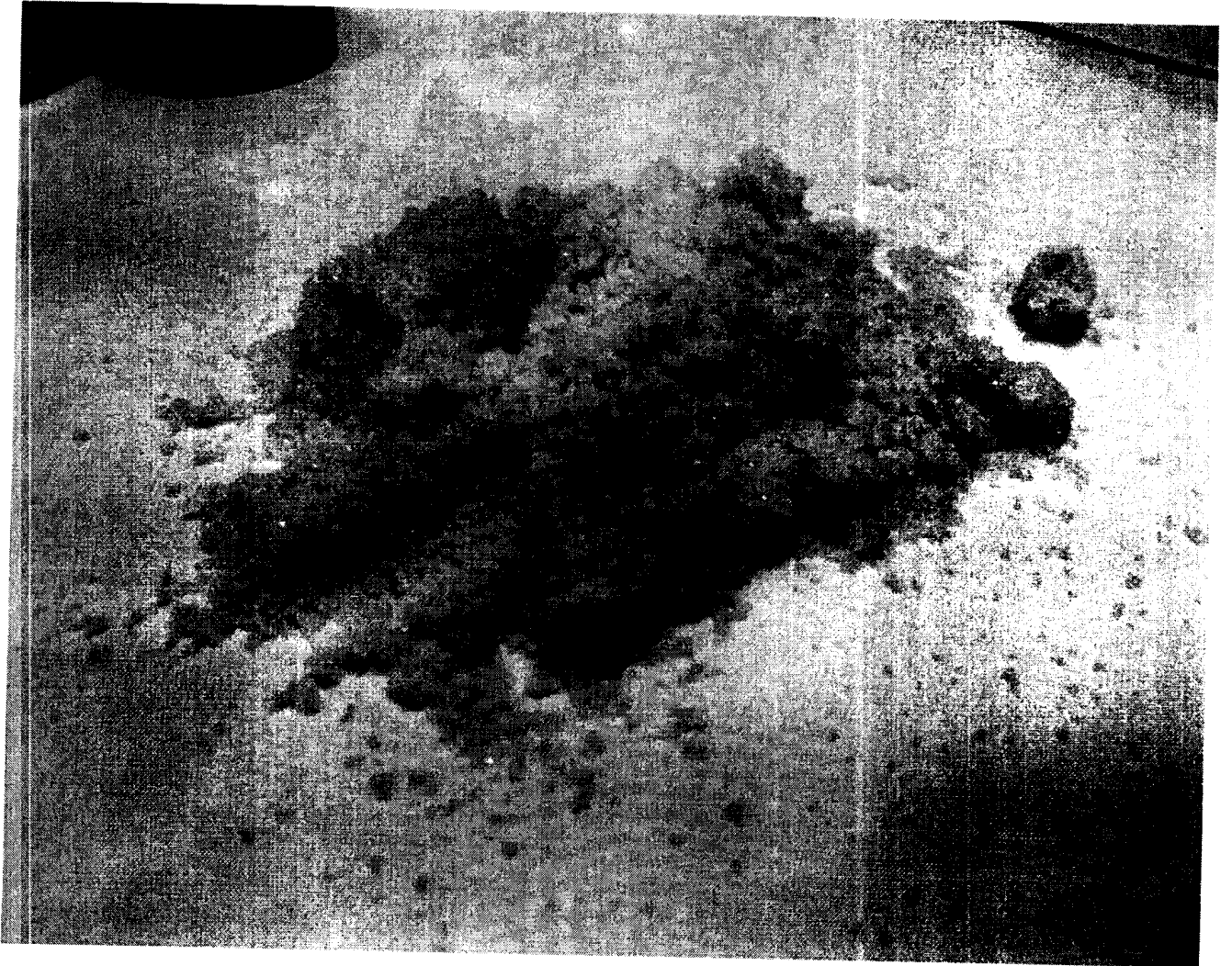


FIGURE 2

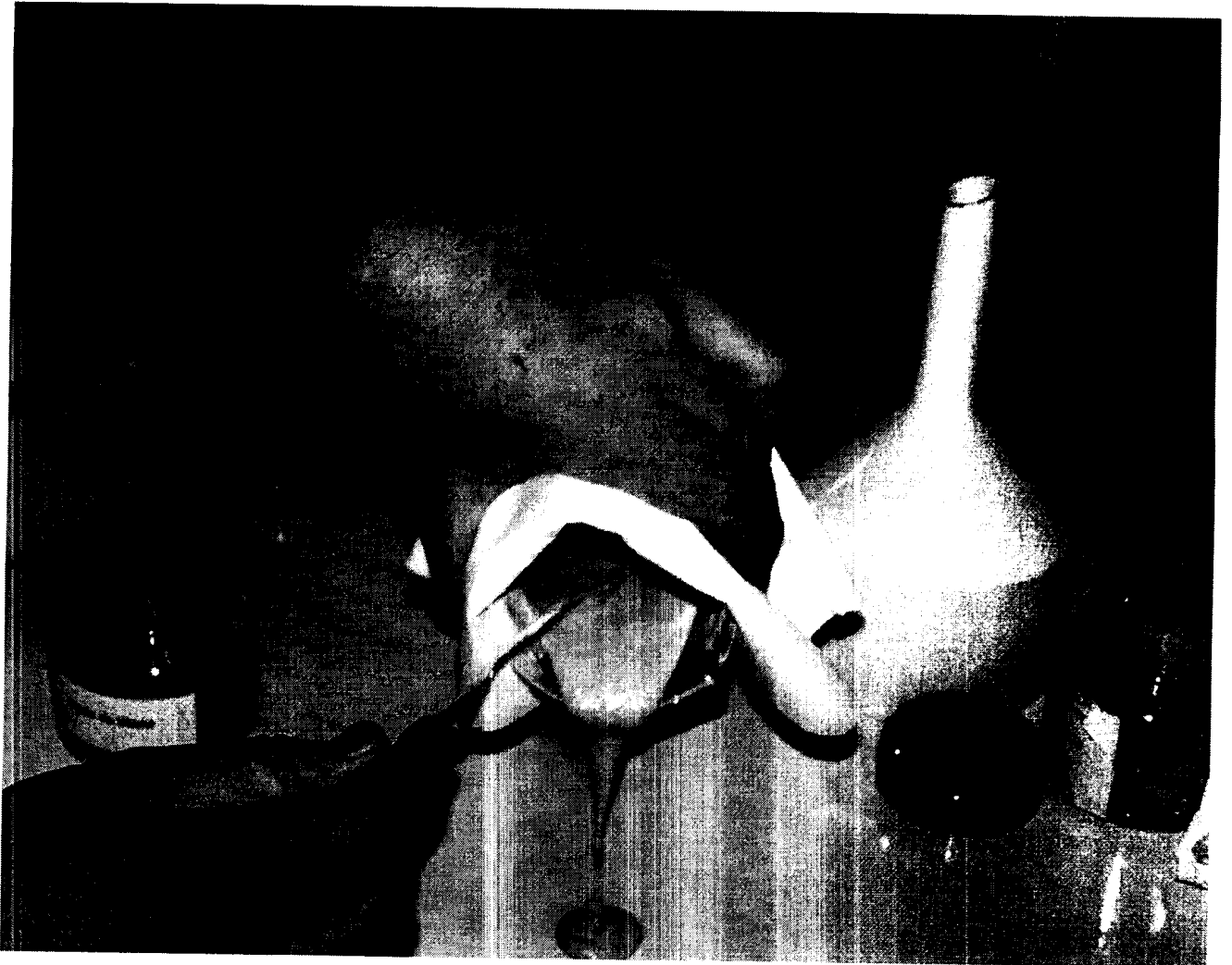


FIGURE 3

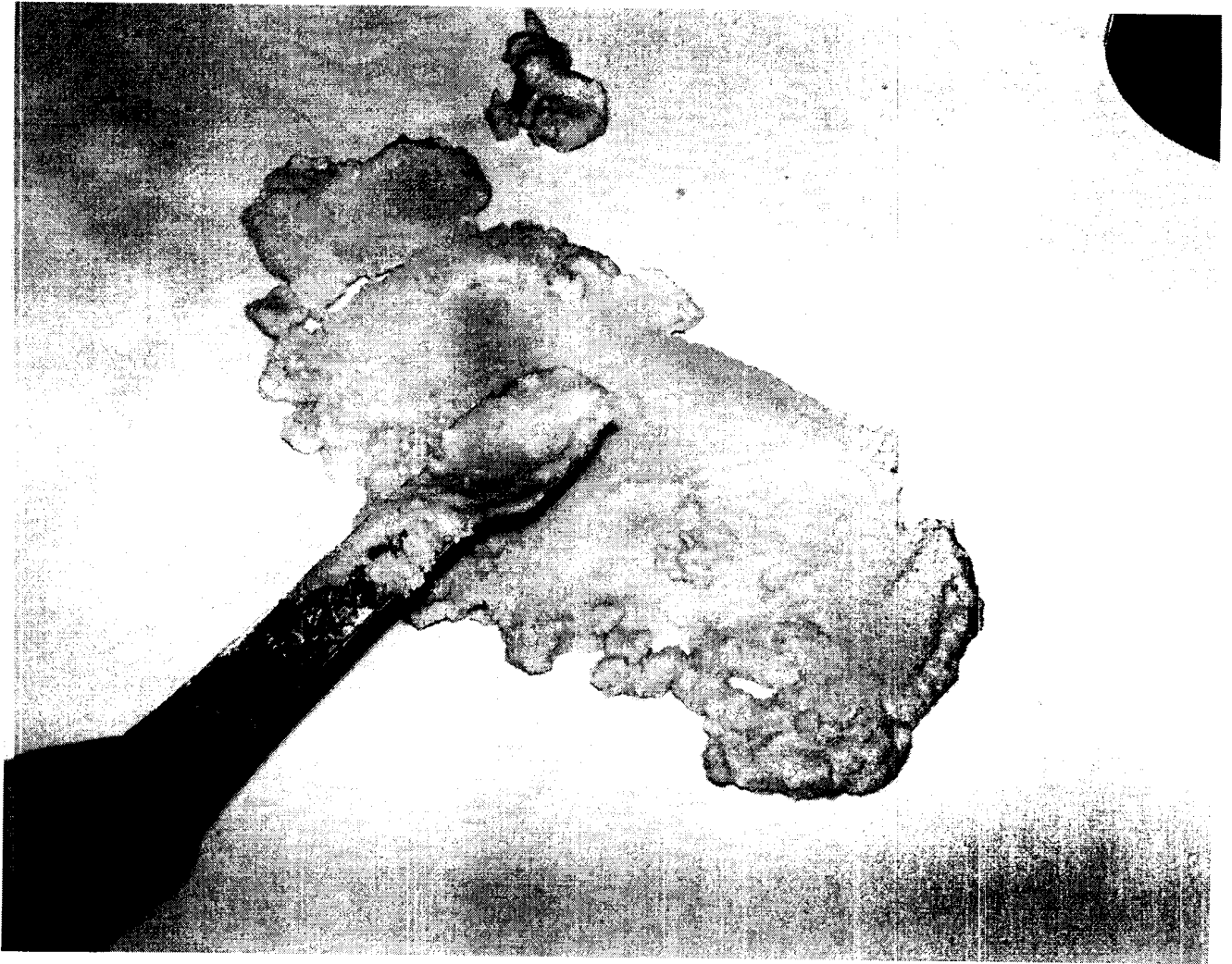


FIGURE 4

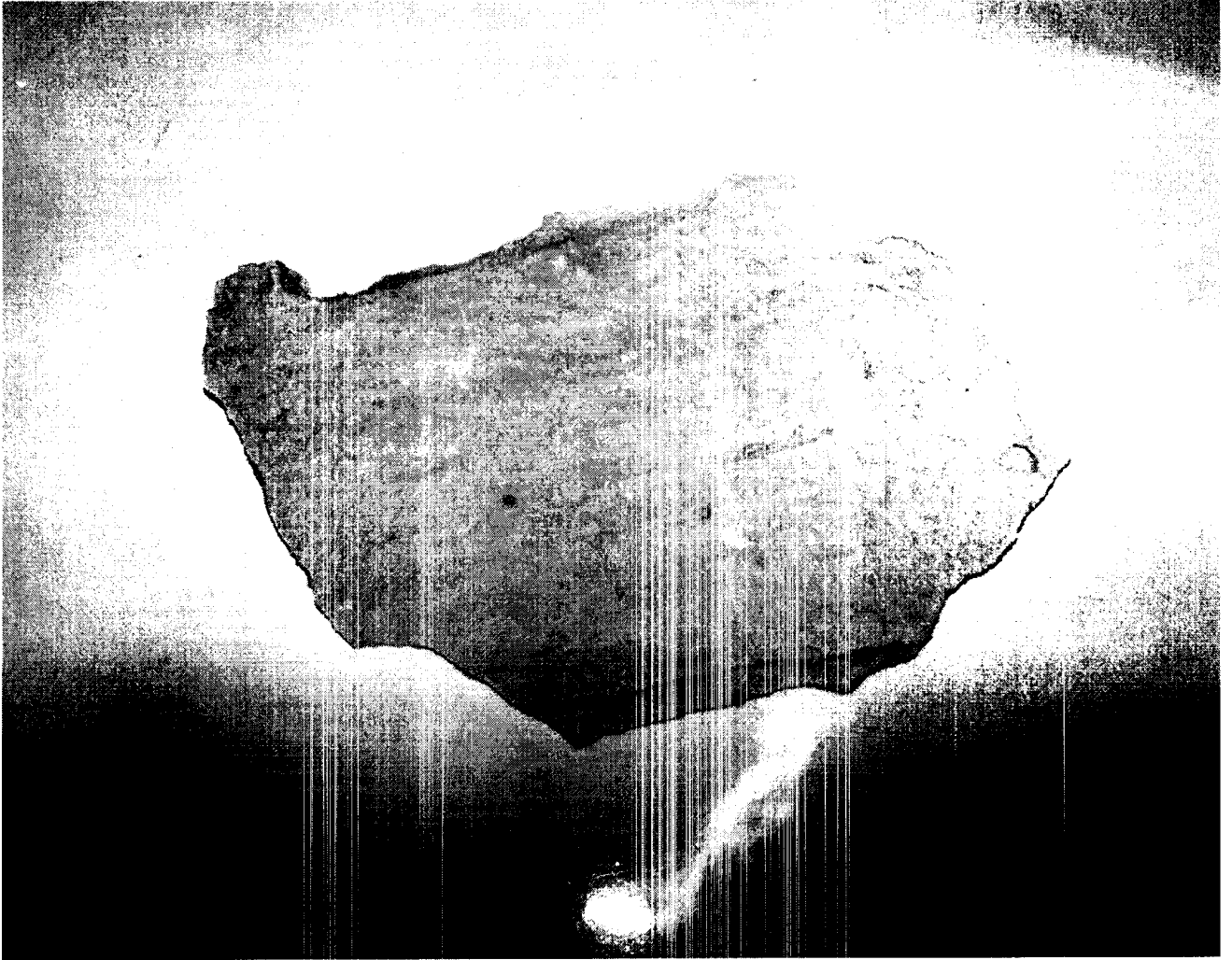


FIGURE 5





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 718237
FR 0900104

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 778 651 A (DARRE HENRY JACQUES [FR]) 19 novembre 1999 (1999-11-19) * revendications 1,10 *	9,10	B01J2/30 C01G49/14
X	-----	1-8	
X	WO 2005/115920 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]; AMIRZADEH-ASL DJAMSCHID [DE]) 8 décembre 2005 (2005-12-08) * page 4, ligne 17-22; revendications 10,15,17,18 *	9,10	
A	-----	1-8	
X	DE 19 46 799 A1 (BUETTNER SCHILDE HAAS AG) 13 mai 1971 (1971-05-13) * page 3, ligne 1-4,22-28; revendication 1 *	9,10	
A	-----	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01G C01B B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juin 2009		Gerwann, Jochen	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0900104 FA 718237**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-06-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

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	
