

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 905 947

②① N° d'enregistrement national : **06 53792**

⑤① Int Cl⁸ : C 01 D 3/06 (2006.01), C 01 D 3/16, B 01 D 61/58

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.09.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.03.08 Bulletin 08/12.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : TESCEL Etablissement public — FR.

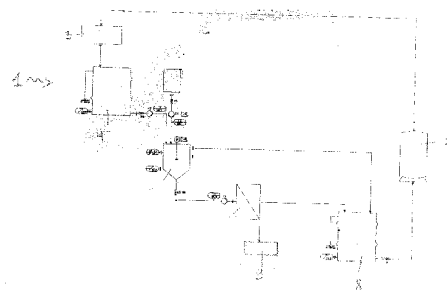
⑦② Inventeur(s) : DEMORTIER ERIC et BIERENT
AMAURY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

⑤④ PROCÉDE DE RECYCLAGE DE SAUMURES, NOTAMMENT DES SAUMURES DE REGENERATION DES
ADOUCCISSEURS D'EAU.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de recyclage de so-
lutions chargées en chlorures d'ions bivalents, notamment
de calcium et/ou de magnésium. Ce procédé de recyclage
selon l'invention comprend une étape de récupération des
saumures usagées, pour former un stock de saumures usa-
gées; suivie d'une étape d'ajout audit stock d'un réactif de
précipitation comprenant au moins un phosphate d'inositol,
de sorte à précipiter les ions bivalents présents dans le
stock de saumures.



FR 2 905 947 - A1



PROCEDE DE RECYCLAGE DE SAUMURES, NOTAMMENT DES SAUMURES DE REGENERATION DES ADOUCISSEURS D'EAU

La présente invention concerne de manière générale le recyclage des
5 solutions chargées en chlorures d'ions bivalents, notamment calcium et
magnésium, que l'on souhaite utiliser ou réutiliser sous forme de solutions de
chlorures de sodium ou potassium, tout en obtenant un précipité neutre pour
l'environnement. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de
recyclage des saumures de régénération d'adoucisseurs d'eau.

10 Le traitement des eaux dures ou calcaires est largement répandu dans
les pays industrialisés, particulièrement dans les régions où les eaux naturelles
sont chargées en sels notamment de calcium. Un des procédés de traitement
de l'eau dure couramment utilisés, notamment par les particuliers, fait appel
aux adoucisseurs d'eau. L'adoucisseur d'eau extrait une partie du calcaire
15 présent dans l'eau à traiter grâce à un échange d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} contre des
ions Na^+ par l'intermédiaire d'une résine échangeuse de cations.

Lorsque la résine est saturée en ions calcium et magnésium, elle doit
être régénérée par rinçage avec une solution concentrée de chlorure de
sodium.

20 Les solutions qui en résultent sont fortement chargées en sels de
sodium, calcium, magnésium ; elles forment ce que l'on désigne couramment
par le terme de « saumures ».

Selon les normes de protection de l'environnement en vigueur, ces
saumures ne peuvent être rejetées en tant que telles dans le milieu naturel.

25 Divers procédés de recyclage de ces saumures ont été mis au point, afin
d'abaisser au maximum leur taux de chlorure de sodium et autres sels avant le
rejet dans le milieu naturel.

Certains de ces procédés de recyclage font appel à des techniques
physiques, telles que la nanofiltration, comme décrit dans les documents WO
30 2005/075061 et US 2005/126999.

D'autres procédés mettent en œuvre des techniques physico-chimiques, qui utilisent principalement un réactif qui précipite les ions calcium et magnésium, conduisant ainsi à l'obtention d'une solution de chlorure de sodium prête à être réutilisée pour régénérer la résine cationique de l'adoucisseur.

5 Le document WO 02/00551 décrit ainsi un procédé de régénération de saumures issues lors du passage sur des résines échangeuses d'ions dans les adoucisseurs d'eau, ledit procédé comprenant une étape de précipitation des ions bivalents tel que le Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} contenus dans lesdites saumures, la précipitation étant réalisée à pH élevé au moyen d'un réactif de
10 précipitation choisi parmi les carbonates ou les sulfates, conduisant à l'obtention d'une solution saline semi-régénérée contenant 1 à 2% de chlorure de sodium.

Le procédé divulgué dans ce document comprend également une étape de transfert de la solution saline semi-régénérée dans un système d'osmose
15 inverse, conduisant à la formation d'un perméat apte à être consommé et d'un retentât (solution saline régénérée) qui sera utilisé dans les adoucisseurs.

Ces procédés de recyclage de saumures d'adoucisseurs donnent de bons résultats mais seraient difficilement applicables à large échelle pour des raisons liées au coût élevé d'une installation d'osmose inverse, dans certains cas, ou
20 bien à la complexité technique de l'installation de mise en œuvre, dans d'autres cas.

La présente invention a pour but de palier aux inconvénients précités et de proposer un procédé de recyclage de saumures usagées, notamment pour adoucisseurs d'eau, qui soit d'application simple tout en permettant de recycler
25 les dites saumures à des prix abordables. Par « saumure usagée » on comprend dans le cadre de l'invention une solution comprenant majoritairement des ions bivalents (calcium, magnésium) et appauvrie en ions monovalents, notamment de sodium. A l'inverse, une « saumure régénérée » est une solution comprenant majoritairement des ions monovalents, notamment de sodium. Une
30 « saumure neuve » est une solution concentrée de chlorure de sodium ou de potassium, d'une concentration donnée.

A cet effet, l'invention a pour objet selon un premier aspect, un procédé de recyclage de saumures usagées riches en ions bivalents notamment de calcium et/ou magnésium, notamment des saumures de régénération d'adoucisseurs d'eau, comprenant les étapes suivantes :

- 5 - récupérer les saumures usagées, pour former un stock de saumures usagées;
 - ajouter audit stock de saumures usagées un réactif de précipitation comprenant au moins un phosphate d'inositol, de sorte à précipiter les ions bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} , présents dans le stock de saumures usagées et obtenir ainsi, d'une part une saumure régénérée qui présente la même concentration
10 en chlorure qu'une saumure neuve, et d'autre part, un précipité.

Les précipités obtenus sont faciles à manipuler et sont neutres pour l'environnement.

Selon un deuxième aspect, l'invention a trait à un dispositif destiné à la mise en œuvre du procédé de recyclage de saumures usagées selon
15 l'invention.

L'invention va maintenant être décrite en détail.

Selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé de recyclage de saumures usagées, riches en ions bivalents notamment de calcium et/ou magnésium, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 20 - récupération des saumures usagées pour former un stock de saumures usagées;
 - ajouter audit stock de saumures usagées un réactif de précipitation comprenant au moins un phosphate d'inositol, de sorte à précipiter les ions bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}), présents dans le stock de saumures.

25 Le terme « phosphate d'inositol » désigne ici tout sel d'acide inositol x-phosphorique, « x » étant un préfix sélectionné dans le groupe : mono, di, tri, tétra, penta et hexa.

Dans un mode préféré de réalisation, le réactif de précipitation utilisé dans le cadre de l'invention est l'inositol hexa-phosphate connu également sous
30 le nom de phytate, qui est un dérivé d'acide phytique. Ce dernier est présent dans les couches externes des grains de nombreuses céréales, plantes

oléagineuses et légumineuses, en général sous la forme de sel de calcium ou magnésium. Des sources connues d'acide phytique sont le son de blé et le riz.

Dans le cadre de l'invention est utilisé un sel de sodium et/ou un sel de potassium de l'acide phytique. Le phytate de sodium ou potassium précipite
5 facilement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} en formant des complexes insolubles et en libérant des ions sodium ou potassium, ce qui permet d'obtenir à nouveau une solution de chlorure de sodium ou de potassium de concentration proche de celle de la saumure neuve.

Le sel sodique de l'acide inositol x-phosphorique peut être obtenu par
10 diverses modalités :

- réaction de neutralisation d'une solution d'acide inositol x-phosphorique avec de la soude à un pH pouvant varier de 2 à 12, de préférence de 7 à 12 pour obtenir une réaction stœchiométrique et éviter d'utiliser un excès de réactif;

- 15 - ajout d'une solution d'acide inositol x-phosphorique à la saumure à traiter, puis ajout de soude afin d'élever le pH à une valeur d'au moins 7.

Bien entendu, il est possible d'utiliser directement un sel sodique de l'acide inositol x-phosphorique en solution.

Dans un mode préféré de réalisation, le pH du stock de saumure usagée
20 est ajusté à une valeur proche de 7 après l'ajout du réactif de précipitation. Ceci est nécessaire car l'emploi d'un sel de sodium de l'acide inositol x-phosphorique entraîne une baisse de pH de la saumure, du fait qu'à pH neutre les groupements phosphates ne sont pas tous sous forme de sel sodique et par conséquent il y a acidification de la saumure.

25 Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de séparation de phase, notamment par filtration du produit de la réaction entre les saumures usagées et le réactif de précipitation, conduisant à former d'une part une saumure régénérée, apte à être réutilisée par exemple pour la régénération de résines cationiques des adoucisseurs d'eau, et d'autre part une boue (précipité)
30 riche en ions calcium et magnésium.

L'étape de filtration permet de produire une saumure régénérée exempte de matière en suspension, en éliminant notamment les particules résiduelles de phytate de calcium ou de magnésium.

De manière générale, le procédé de l'invention pourra être utilisé pour
5 régénérer toute saumure concentrée en ions bivalents tels que le Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} . Il est ainsi possible d'appliquer le procédé de recyclage de saumures au recyclage des solutions de chlorure de calcium résultant de la mise en œuvre de divers procédés de fabrication de carbonate de soude.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description
10 détaillée qui va suivre faite en référence à un mode de réalisation non limitatif illustré par la figure unique annexée qui représente schématiquement une vue générale d'un dispositif de recyclage de saumures usagées d'adoucisseurs d'eau selon l'invention.

Tel que représenté sur le schéma de la figure annexée, le dispositif de
15 traitement 1 comprend essentiellement un ou plusieurs adoucisseurs d'eau 2 dont les saumures usagées sont récupérées au moyen d'un récupérateur 3, par exemple par conductivimétrie.

Les saumures usagées ainsi récupérées sont envoyées dans un
conteneur 4 pour former un stock de saumures usagées, qui sera traité
20 conformément au procédé de l'invention.

Par ailleurs, le dispositif 1 comprend un récipient 5 rempli avec le réactif
de précipitation de l'invention. Le conteneur 4 et le récipient 5 sont tous deux
reliés au réacteur 6, où seront mélangés les saumures à traiter (contenues dans
le stock de saumures) et le réactif de précipitation, à température ambiante et
25 pression atmosphérique.

Le produit de réaction entre les saumures usagées et le réactif de
précipitation est ensuite conduit à une cuve de filtration 7 où il va subir une
filtration pour conduire d'une part à une saumure régénérée et d'autre part à
une boue riche en ions calcium et magnésium.

30 La saumure régénérée est conduite dans un récipient 8 où elle est prête à être réutilisée pour la régénération des résines d'adoucisseurs. Elle se

présente sous la forme d'une solution de chlorure de sodium d'une concentration d'environ 110 g/litre.

La boue riche en ions calcium et magnésium est stockée dans un récipient 9 ; elle contient par ailleurs le réactif de précipitation à base de phytate. Cette boue peut faire l'objet d'un procédé de traitement visant à
5 récupérer le réactif de précipitation à base de phytate.

Le dispositif de recyclage de saumures usagées selon l'invention comprend en outre des moyens de pompage des divers liquides employés entre les différents récipients du dispositif.

10

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1. Procédé de recyclage de saumures usagées, riches en ions bivalents notamment de calcium et/ou magnésium caractérisé en ce qu'il comprend les
5 étapes suivantes :
 - récupération des saumures usagées, pour former un stock de saumures usagées;
 - ajout au stock de saumures usagées d'un réactif de précipitation comprenant au moins un phosphate d'inositol, de sorte à précipiter les ions
10 bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) présents dans le stock de saumures.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le réactif de précipitation comprend un sel de l'acide inositol hexa-phosphorique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le réactif de précipitation comprend le sel sodique de l'acide inositol hexa-phosphorique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH du stock de saumures usagées est ajusté à environ 7 après l'ajout du
20 réactif de précipitation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant en outre une étape de séparation, notamment par filtration, du produit de réaction entre les saumures et le réactif de précipitation, conduisant à former d'une part
25 une saumure régénérée et d'autre part une boue riche en ions calcium et magnésium neutre pour l'environnement.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la saumure régénérée est une solution de chlorure de sodium ayant une
30 concentration d'environ 110 g/litre.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la saumure usagée est une saumure obtenue par la régénération des résines d'adoucisseurs d'eau.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la saumure usagée est une saumure riche en chlorure de calcium résultant de la mise en œuvre de divers procédés de fabrication de carbonate de soude.

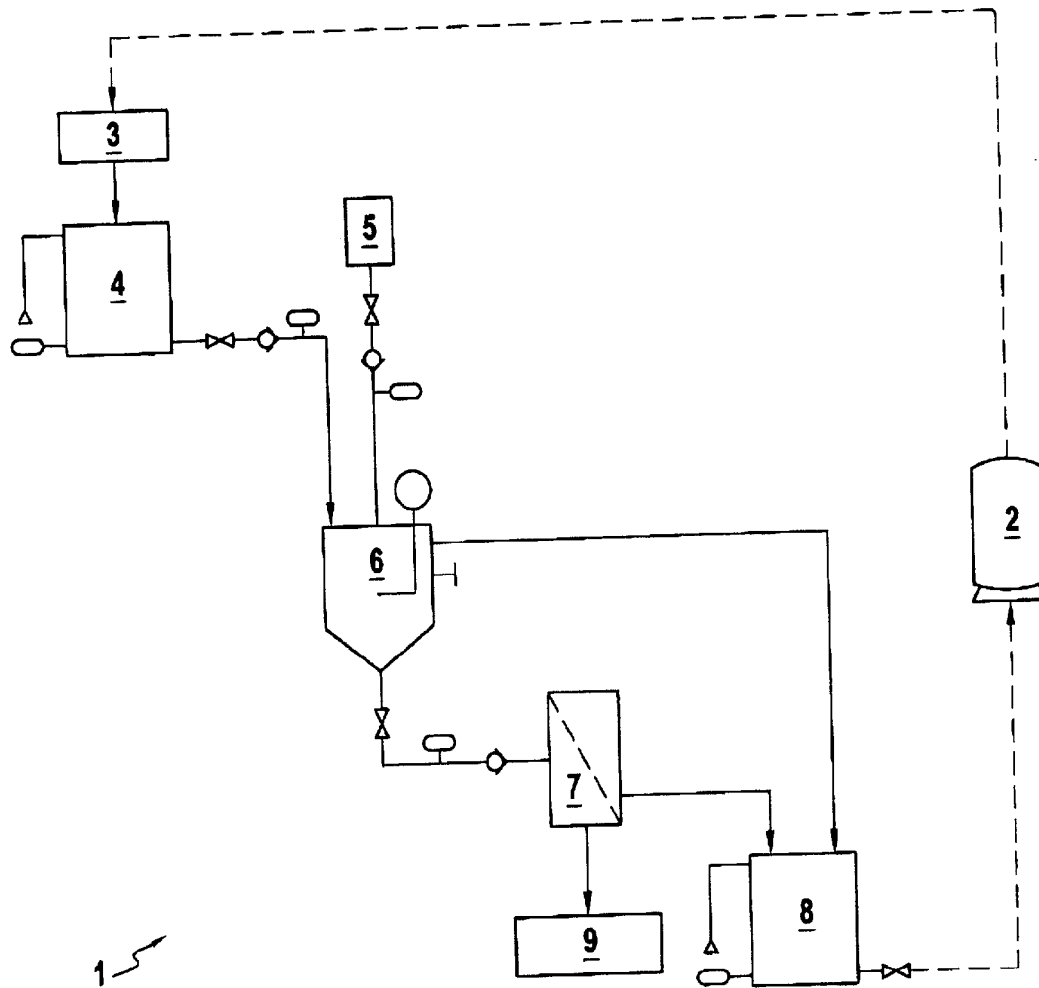
9. Dispositif de traitement pour la mise en œuvre du procédé de recyclage
10 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un conteneur (4) comprenant le stock de saumures usagées à traiter,
- un récipient (5) rempli avec le réactif de précipitation,
- un réacteur (6) où sont mélangées les saumures usagées à traiter avec le
15 réactif de précipitation,
- une cuve de filtration (7),
- un récipient (8) contenant la saumure régénérée,
- un récipient (9) contenant les boues obtenues par la mise en œuvre du procédé,
- 20 - des moyens de pompage des divers liquides employés entre les différents récipients du dispositif (1).

25

30

1/1



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 686324
FR 0653792

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		
D,X	WO 02/00551 A (GARDEN ISRAEL [IL]) 3 janvier 2002 (2002-01-03)	9	C01D3/06 C01D3/16 B01D61/58
A	* page 5, ligne 1 - page 6, ligne 9; revendications; figures; exemples *	1,4-7	
A	US 4 176 022 A (DARLINGTON WILLIAM B [US]) 27 novembre 1979 (1979-11-27) * revendications 17,20,22,23 *	1,4-6	
A	WO 2006/087303 A (AKZO NOBEL NV [NL]; BARGEMAN GERRALD [NL]; DEMMER RENE LODEWIJK MARIA) 24 août 2006 (2006-08-24) * revendications; exemples *	1,4-6	
A	US 4 303 624 A (DOTSON RONALD L ET AL) 1 décembre 1981 (1981-12-01) * revendications *	1,4-6	
A	US 4 038 365 A (PATIL ARVIND S ET AL) 26 juillet 1977 (1977-07-26) * colonne 2, ligne 22 - colonne 4, ligne 37 *	1,4-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mai 2007		Engelen, Karen	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0653792 FA 686324**

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 **09-05-2007**

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
WO 0200551 A	03-01-2002	AU 6628301 A	08-01-2002
US 4176022 A	27-11-1979	AU 517236 B2	16-07-1981
		AU 4604979 A	01-11-1979
		BE 875890 A1	26-10-1979
		DE 2916344 A1	31-10-1979
		FR 2424335 A1	23-11-1979
		GB 2020262 A	14-11-1979
		IT 1119919 B	19-03-1986
		JP 54148192 A	20-11-1979
		NL 7903208 A	30-10-1979
		SE 7903646 A	28-10-1979
WO 2006087303 A	24-08-2006	AUCUN	
US 4303624 A	01-12-1981	AUCUN	
US 4038365 A	26-07-1977	AUCUN	