



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C02F 1/66	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/09251
		(43) Date de publication internationale: 28 mars 1996 (28.03.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE95/00087 (22) Date de dépôt international: 22 septembre 1995 (22.09.95) (30) Données relatives à la priorité: 9400859 22 septembre 1994 (22.09.94) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT S.A. [BE/BE]; Rue Charles-Dubois 28, Saint-Jean-des-Bois, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANGEVIN, Henri, René [FR/FR]; 1018, rue Principale, F-62132 Caffiers (FR). COLOMBIER, Simon [FR/FR]; 38, avenue Saint-Exupéry, F-91250 Saint-Germain-les-Corbeil (FR). (74) Mandataires: POWIS DE TENBOSSCHE, Roland etc.; Bureau Vander Haeghen - K.O.B. S.A., Rue Colonel-Bourg 108A, B-1040 Brussels (BE).		(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PROCESSING ACID EFFLUENTS		
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS ACIDES		
(57) Abstract		
A method for processing H₂SO₄-containing effluents using CaCO₃.MgCO₃ and/or MgCO₃ particles having a particle size such that at least 95 % of the particles are smaller than 75 µm, wherein magnesium sulphate in the form of a solution or brine is recovered after processing.		
(57) Abrégé		
Procédé de traitement d'effluents contenant du H₂SO₄ au moyen de particules de CaCO₃.MgCO₃ et/ou de MgCO₃, lesdites particules ayant une granulométrie telle qu'au moins 95 % des particules présentent une granulométrie inférieure à 75 µm, et dans lequel on récupère après traitement du sulfate de magnésium sous forme de solution ou de saumure.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS ACIDES

La présente invention a pour objet un procédé de traitement par voie humide d'effluents contenant de l'acide sulfurique, du SO_2 libre, du SO_3 ou de SO_4^{2-} .

5 Ces effluents proviennent par exemple d'étape de lavage de fumées au moyen d'eau.

Ces effluents liquides contiennent de l'acide sulfurique et ne peuvent dès lors être rejetés dans les rivières. Jusqu'à présent, on a traité ces effluents au moyen de CaCO_3 ou de chaux, donnant comme sous-
10 produit du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire donnant des montagnes de déchets qui doivent être stockés ou épandus.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient mais également à permettre la récupération
15 d'un sous-produit valorisable à savoir le sulfate de magnésium.

Le procédé selon l'invention est un procédé de traitement par voie humide d'effluents contenant du H_2SO_4 , du SO_2 libre, du SO_3 ou du SO_4^{2-} et présentant un pH
20 inférieur à 5, dans lequel on fait réagir ces effluents avec un composé basique. Dans le procédé selon l'invention, on utilise des particules de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, de MgCO_3 ou un mélange de celles-ci, éventuellement en mélange à du CaCO_3 pour traiter lesdits effluents,
25 lesdites particules ayant une granulométrie telle qu'au moins 95 %, de préférence environ 100% des particules de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ et/ou MgCO_3 ont une granulométrie inférieure à 75 μm . On récupère après traitement du sulfate de magnésium sous forme de solution ou de saumure.

30 De préférence pour obtenir un traitement très efficace, lesdites particules de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ et/ou MgCO_3 ont une granulométrie telle que le diamètre médian d_{50} (50% en poids des particules ayant une granulométrie

supérieure audit diamètre médian) est compris entre 3 et 30 μm , en particulier entre 5 et 20 μm , et de façon plus particulière est égal à environ 10 μm .

Des essais ont démontré que l'utilisation de particules de CaCO_3 et de dolomie de granulométrie supérieure à 100 μm entraînait une neutralisation lente et donc non industrielle de solutions acides. De telles particules n'étaient donc pas à même d'être utilisées pour valoriser des effluents liquides acides en saumure de sulfate de magnésium ou sous forme de $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

D'autres essais ont démontré que l'utilisation de particules de CaCO_3 et de dolomie de granulométrie trop fine (moins de 3 μm) pour la neutralisation d'effluents liquides acides était à proscrire industriellement vu les coûts de l'opération de broyage, vu le faible gain en temps de neutralisation, vu les problèmes de dosage et donc les risques d'utiliser des quantités de dolomie excédentaires, c'est-à-dire des risques de rejet de particules de dolomie qui n'ont pas réagi, lors de la séparation de la phase liquide contenant du sulfate de magnésium.

Enfin, le mélange de trop fines particules solides de dolomie à des effluents liquides est difficile et une source de problèmes.

On a donc remarqué qu'il y avait lieu d'utiliser des particules de MgCO_3 ou de dolomie de granulométrie bien déterminée pour assurer un traitement industriel optimal.

Du fait que les particules utilisées dans le procédé selon l'invention ont une granulométrie optimale, elles peuvent aisément être mélangées et dispersées à la solution acide (dispersion sensiblement homogène), de sorte que la génération sensiblement "homogène" d'une phase gazeuse dans la solution (génération d'une phase gazeuse aussi bien dans les

couches supérieures que les couches inférieures de la solution à neutraliser) favorisera le mélange des particules, un meilleur contact solide-liquide et donc une meilleure réaction.

5 Les particules de MgCO_3 et/ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ utilisées dans le procédé suivant l'invention ont avantageusement une répartition granulométrique large. Leur facteur de répartition à 80%, et même à 90% est de préférence supérieur à 1,5, en particulier supérieur à
10 1,9 (par exemple égal à environ 2).

Les facteurs granulométriques à 90% et 80% sont calculés comme suit :

$$15 \quad F_{90\%} = \frac{\phi_{90\%} - \phi_{10\%}}{(\phi_{90\%} + \phi_{10\%})/2}$$

$$20 \quad F_{80\%} = \frac{\phi_{80\%} - \phi_{20\%}}{(\phi_{80\%} + \phi_{20\%})/2}$$

avec $\phi_{x\%}$: le diamètre maximum des particules de la fraction passante correspondant à x% en poids des particules.

25 Dans une forme de réalisation, on neutralise les effluents en deux étapes, en utilisant par exemple dans chacune desdites étapes de la dolomie avec un taux de particules passantes à 60 μm supérieur à 90 %, et
30 moins de 30% de particules passantes à 3 μm .

Selon une forme de réalisation, on traite les effluents acides dans une première étape au moyen de particules de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ et/ou MgCO_3 et dans une deuxième étape au moyen d'un oxyde et/ou hydroxyde d'un
35 métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier

CaO.MgO et/ou MgO.

Cet oxyde et/ou hydroxyde peut être un dérivé de sodium tel que du bicarbonate de sodium, mais est de préférence choisi parmi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO, MgO, 5 CaO.MgO , $\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou un mélange de ceux-ci, les laits de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Par exemple, on traite les effluents dans la première étape jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 3 et 5 et dans la deuxième étape jusqu'à l'obtention 10 d'un pH supérieur à 6, de préférence supérieur à 7.

La quantité de cet oxyde et/ou hydroxyde est avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure ou égale à 10 % de la quantité de $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ et/ou MgCO_3 , éventuellement mélangé à du CaCO_3 , 15 utilisée dans la première étape.

L'utilisation de cet hydroxyde et/ou hydroxyde permet une neutralisation rapide de l'effluent déjà pré-neutralisé, par exemple déjà préneutralité jusqu'à un pH de 5.

20 Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, on neutralise des effluents acides (H_2SO_4) en deux étapes, à savoir :

- jusqu'à un pH de 3 à 5, voire 6, au moyen de particules de dolomie broyée avec un taux de 25 particules passantes à 70 μm supérieur à 95 % et un d_{50} compris entre 6 et 15 μm , et
- au moyen d'un oxyde et/ou hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence MgO ou MgO.CaO jusqu'à un pH final désiré, en particulier 30 un pH neutre.

L'utilisation de MgO, MgO.CaO et de dolomie cuite dans la dernière étape permet d'obtenir des solutions très concentrées en MgSO_4 ou des saumures de MgSO_4 .

35 Les solutions de MgSO_4 ou saumures peuvent

être concentrées par des techniques diverses, telles que évaporation ou des techniques à membranes telles que osmose inverse.

Ces solutions ou saumures peuvent ainsi être
5 utilisées pour la préparation de sulfate de magnésium sous forme solide, en particulier sous forme d'hydrate $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

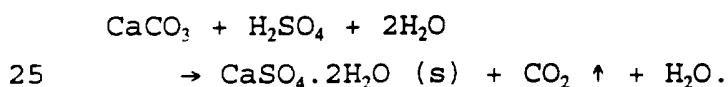
Des particularités et détails de l'invention
ressortiront de la description des exemples suivants :
10

Exemple 1

On a neutralisé une solution contenant 100 g/l
15 de H_2SO_4 au moyen de CaCO_3 broyé sous forme de granulats (granulométrie > 1 cm).

La quantité de CaCO_3 utilisé était de
± 130 g par litre de solution. Cette réaction de
neutralisation était rapide et a donné comme produit de
20 réaction une suspension contenant ± 170-175 g de sulfate de calcium dihydrate/litre.

La réaction de neutralisation peut être
représentée comme suit :



Cette suspension est ensuite amenée dans des
bassins de décantation où se forment des montagnes de
gypse.

Pour obtenir une neutralisation à 90 %, la
30 neutralisation a été opérée pendant ± 225 minutes.

Avec une telle granulométrie, une
neutralisation complète exige un large excès de CaCO_3 .
De plus, cette neutralisation est très lente. Les mêmes
conclusions ont pu être tirées en utilisant du MgCO_3 ,
35 (granulométrie > 1 cm) au lieu de CaCO_3 .

Exemple 2

5 On a neutralisé une solution contenant 100 g/l de H_2SO_4 au moyen de dolomie dont la granulométrie était supérieure à 1 cm. On a ajouté $\pm$ 180 g de dolomie par litre de solution de manière à obtenir une neutralisation à 90 % en plus ou moins 200 minutes.

10 En fait le carbonate de magnésium n'a pas ou quasi pas réagi avec l'acide sulfurique.

Exemple 3

15

On a neutralisé une solution contenant 100 g/l de H_2SO_4 au moyen de dolomie broyée de manière à avoir les caractéristiques suivantes : diamètre moyen = 10 μm (d_{50}) ; fraction passante à 70 μm : $\pm$ 100% ;
 20 fraction passante à 40 μm ($\phi_{90\%}$) : $\pm$ 90% ; fraction passante à 30 μm ($\phi_{80\%}$) : 80% ; fraction passante à 1 μm ($\phi_{10\%}$) : 10% ; fraction passante à 2 μm ($\phi_{20\%}$) : 20% ;
 facteur de répartition granulométrique à 90% :

$$\begin{array}{rcl} \phi_{90\%} - \phi_{10\%} & 40 & - & 1 \\ \hline & = & & = +/\- 2 \\ (\phi_{90\%} + \phi_{10\%})/2 & (40 & + & 1)/2 \end{array}$$

facteur de répartition granulométrique à 80% :

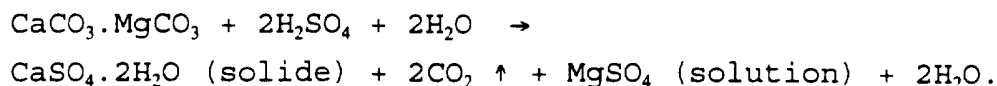
$$\begin{array}{rcl} \phi_{80\%} - \phi_{20\%} & 30 & - & 2 \\ \hline & = & & = +/\- 2 \\ (\phi_{80\%} + \phi_{20\%})/2 & (30 & + & 2)/2 \end{array}$$

30 c'est-à-dire une répartition large ou étalée.

On a ajouté $\pm$ 90 g de dolomie/l en moins de 50 minutes pour obtenir une neutralisation à plus de 90 %.

35

La neutralisation peut être schématisée comme suit :



5 Par filtration, on a séparé le gypse formé d'une solution de sulfate de magnésium. On a ainsi récupéré ± 86 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par litre de solution traitée et une solution contenant ± 65 g/l de MgSO_4 .

10 Cette solution a été soumise à évaporation pour obtenir du sulfate de magnésium dihydrate.

Par rapport à l'exemple 1, la quantité de gypse était deux fois moindre.

15 La figure 2 ci-jointe donne le % de la fraction passante en fonction du diamètre (courbe granulométrique) des particules de dolomie utilisées. Ainsi qu'on peut le remarquer de cette figure, le facteur granulométrique à 90%, à 80%, à 70%, mais même à 60% est sensiblement constant (± 2), c'est-à-dire que les particules sont bien réparties selon leur
20 granulométrie.

Exemple 4

25 On a répété l'exemple 3, si ce n'est qu'après la réaction avec la dolomie, on a ajouté 10 g de $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ par litre de solution pour assurer une neutralisation complète.

30

Exemple 5

On a répété l'exemple 3, si ce n'est qu'après la réaction avec la dolomie, on a ajouté 10 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
35 par litre de solution.

Exemple 6

On a répété l'exemple 3 si ce n'est qu'après
5 la réaction avec la dolomie broyée, on a ajouté 7 g/l de
CaO.MgO.

Exemple 7

10

On a répété l'exemple 3, si ce n'est qu'on a
utilisé de la dolomie cuite en fin de neutralisation au
moyen de dolomie.

15 Une installation de traitement selon
l'invention est représentée en figure 1.

Cette installation comprend une amenée 1 des
fumées à traiter 1 vers une unité de traitement 2, une
évacuation 3 des fumées traitées sortant de l'unité 2,
20 avantageusement un échangeur de chaleur 4 abaissant la
température des fumées à traiter et réchauffant les
fumées traitées, un système 5 avec pompe 6 et dispositif
de pulvérisation 7 d'une solution aqueuse contenant des
agents de neutralisation, une cuve 8 située en bas de
25 l'unité 4 destinée à recueillir un liquide de
traitement, un système de mélange 9 du liquide contenu
dans la cuve 8 par injection d'air ou d'oxygène, un
mélangeur 10, un conduit 11 pour soutirer du liquide
hors de la cuve 8 vers une unité de séparation solide-
30 liquide 12, un dispositif 13 d'amenée pneumatique de
CaCO₃.MgCO₃ broyée (du tank 14) vers la cuve 8, un
système 15 pour pulvériser dans les fumées traitées au
moyen de CaCO₃.MgCO₃, un lait de chaux (Ca(OH)₂-Mg(OH)₂),
qui après réaction tombe dans la cuve 8 des filtres 16
35 pour récupérer des particules éventuellement emportées

par les fumées.

La phase liquide contenant le sulfate de magnésium est recyclée (pompe 6) en tête de procès en vue d'enrichissement jusqu'à une concentration "Ci" proche de la saturation en MgSO_4 à la température de traitement. Après n recyclages, la solution mère de concentration Ci est dirigée vers une installation 12 de cristallisation de manière à produire le sous produit valorisable $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou la solution mère est dirigée partiellement vers l'installation 12. La température de cette phase liquide est avantageusement maintenue en-dessous de 90°C , de préférence entre 50 et 90°C (par exemple 75°C). De plus la phase liquide est avantageusement soumise à un barbotage d'une phase gazeuse contenant de l' O_2 , par exemple de l'air (unité de barbotage 9). Ce barbotage permet de maintenir la température de la phase liquide sous une température maximale déterminée et d'assurer la conversion de $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ en MgSO_4 .

L'unité 12 comporte un filtre à bande permettant de récupérer une phase liquide riche en MgSO_4 . Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reste sur le filtre à bande par lequel il est amené vers une zone de rejet ou de stockage 18 et sur lequel il est éventuellement lavé par de l'eau. La phase liquide riche en MgSO_4 est envoyée vers une installation de cristallisation 19 de $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cette installation si elle ne permet qu'une cristallisation partielle du $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ présente un système de recirculation de la phase liquide contenant du MgSO_4 non cristallisé.

La phase liquide provenant du lavage est avantageusement recyclée vers la cuve 8.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement par voie humide d'effluents contenant du H_2SO_4 , du SO_2 libre, du SO_3^- ou du $\text{SO}_4^{=}$ et présentant un pH inférieur à 5, dans lequel on fait réagir ces effluents avec un composé basique, dans lequel on utilise des particules de CaCO_3 . MgCO_3 et/ou de MgCO_3 ou un mélange de celles-ci, éventuellement en mélange à du CaCO_3 , pour traiter lesdits effluents, lesdites particules ayant une granulométrie telle qu'au moins 95 % des particules de CaCO_3 . MgCO_3 et/ou MgCO_3 présente une granulométrie inférieure à $75\text{ }\mu\text{m}$, et dans lequel on récupère après traitement du sulfate de magnésium sous forme de solution ou de saumure.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites particules de CaCO_3 . MgCO_3 et/ou MgCO_3 ont une granulométrie telle qu'environ 100% des particules ont une granulométrie inférieure à $75\text{ }\mu\text{m}$.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou CaCO_3 . MgCO_3 présentent un diamètre médian (d_{50}) compris entre 3 et $30\text{ }\mu\text{m}$.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou CaCO_3 . MgCO_3 présentent un diamètre médian (d_{50}) compris entre 5 et $20\text{ }\mu\text{m}$.

5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou CaCO_3 . MgCO_3 présentent un diamètre médian d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ présentent un facteur granulométrique à 80% supérieur à 1,5.

5

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ présentent un facteur granulométrique à 90% supérieur à 1,5.

10

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ présentent un facteur granulométrique à 80% supérieur à 1,9.

15

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules de MgCO_3 et/ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ présentent un facteur granulométrique à 90% supérieur à 1,9.

20

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on traite les effluents acides dans une première étape au moyen de particules de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ et/ou MgCO_3 et dans une deuxième étape au moyen d'un oxyde et/ou hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

25

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'oxyde et/ou hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux est choisi parmi Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , CaO , MgO , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Mg(OH)}_2$ ou un mélange de ceux-ci, les laits de chaux (Ca(OH)_2 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Mg(OH)}_2$).

30

35

12. Procédé suivant la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on traite les effluents dans la première étape jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 3 et 5 et dans la deuxième étape jusqu'à l'obtention d'un pH supérieur à 6, de préférence voisin de 7.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on récupère en fin de traitement une saumure ou une solution contenant du MgSO_4 .

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite les effluents acides au moins au moyen d'un composé à base de calcium et en ce qu'on sépare les effluents traités en une phase solide contenant du CaSO_4 ou un hydrate de CaSO_4 et une phase liquide contenant du MgSO_4 .

15. Procédé suivant la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'on concentre la saumure et/ou solution de MgSO_4 de manière à obtenir soit une saumure ou solution concentrée, soit des particules de MgSO_4 ou de MgSO_4 sous forme d'hydrate.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé :

- en ce qu'on traite les effluents au moyen d'une suspension contenant du CaCO_3 , MgCO_3 , et/ou MgCO_3 ,
- en ce qu'on récupère la suspension après traitement,
- en ce qu'on maintient la température de la suspension après traitement à moins de 90°C , de préférence entre 50 et 90°C ;

- en ce qu'on soumet ladite suspension à un barbotage d'un milieu oxygéné, de préférence d'air, et
- en ce qu'on recycle au moins partiellement la suspension pour traiter des effluents.

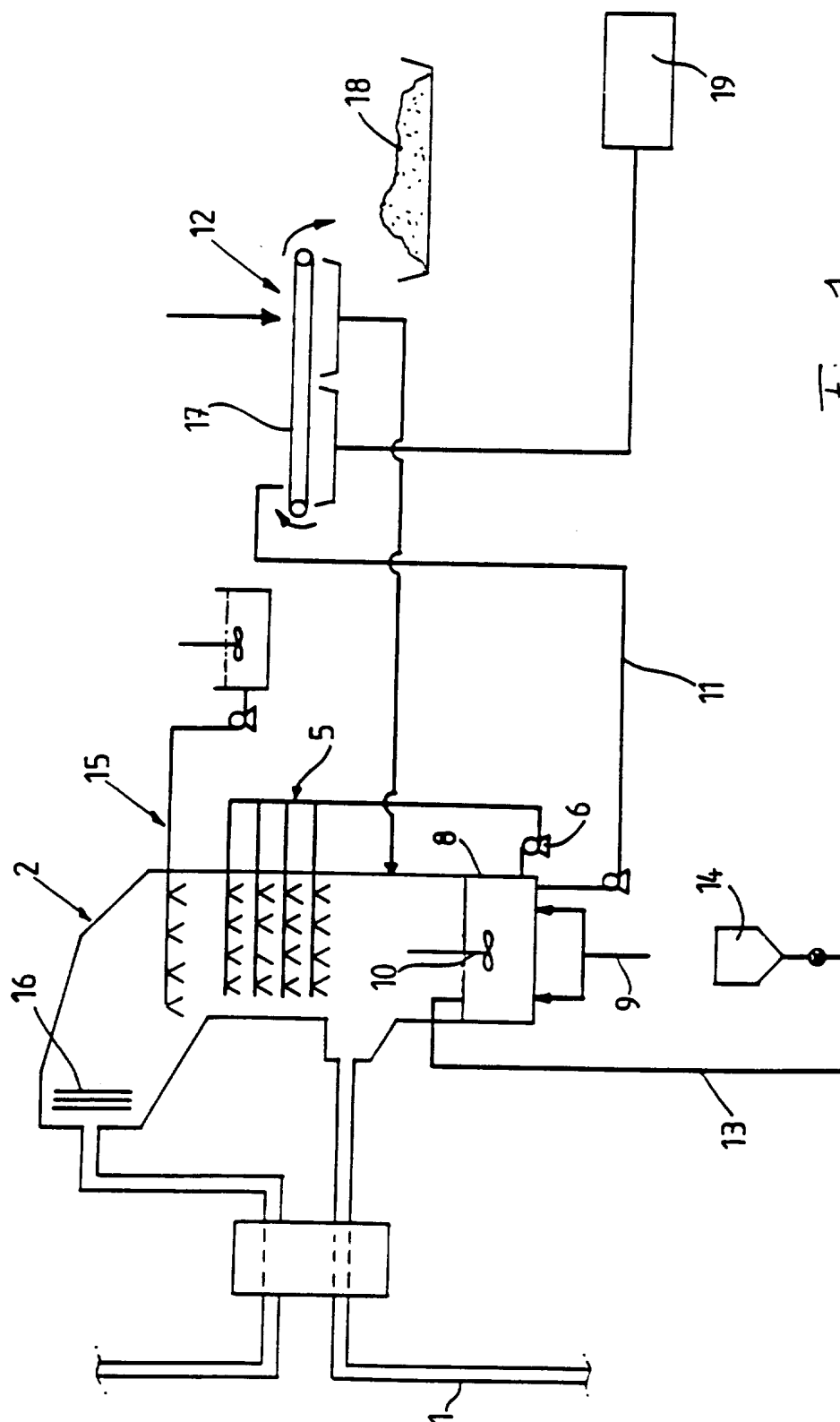
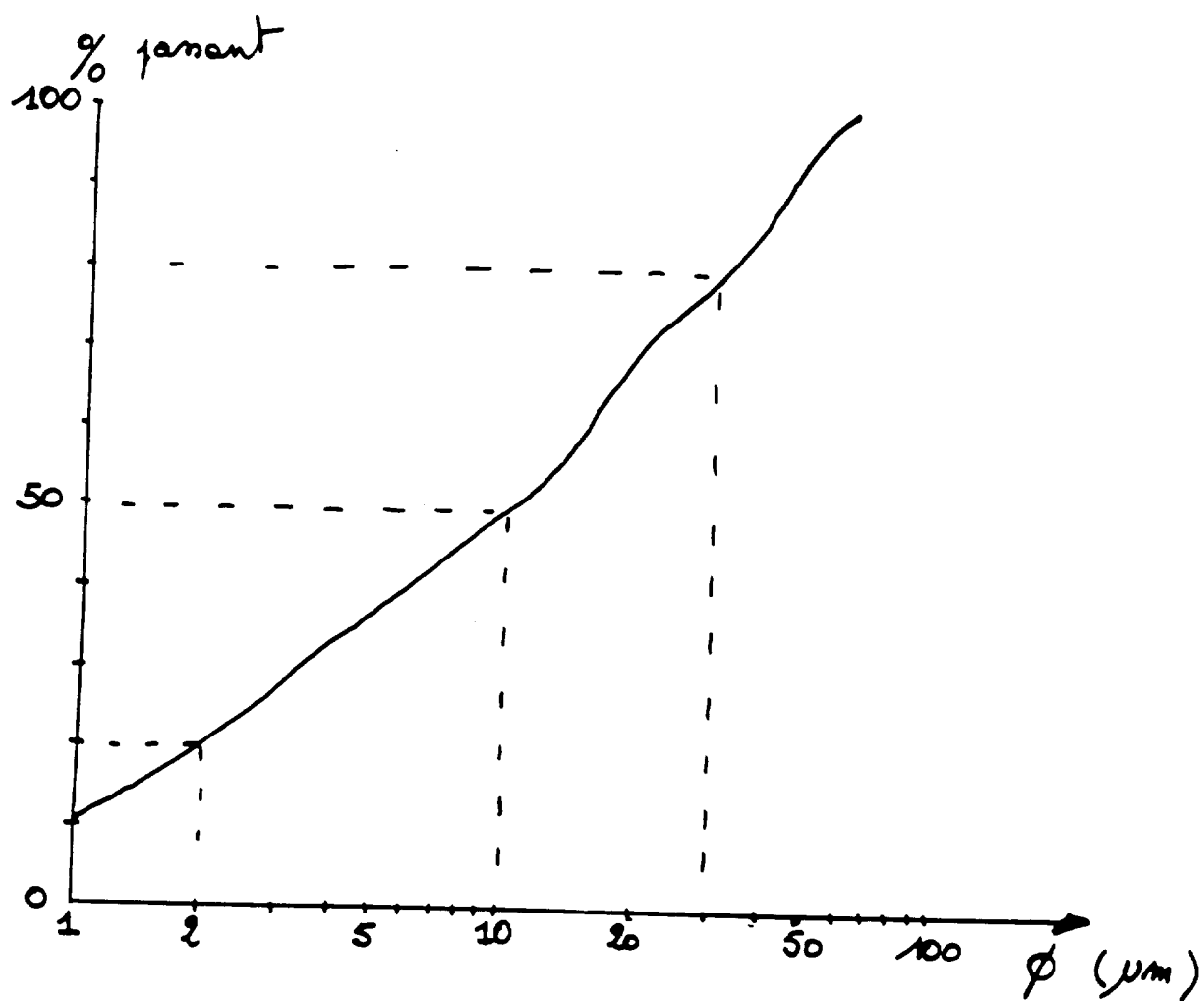


Fig 1

2 / 2

Fig 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/BE 95/00087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C02F1/66

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)
IPC 6 C02F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 32 679 (KRONOS INTERNATIONAL INC.) 8 April 1993 see column 1, line 1 - line 32 see column 2, line 15 - line 38 see column 2, line 60 - column 3, line 9 see example 1 see column 4; claims 1-3 ---	1,10,11, 14
X	DE,A,41 24 073 (CSIR) 23 January 1992 see column 1, line 3 - column 2, line 9 see column 3, line 25 - column 4, line 37 see column 6, line 39 - column 7, line 10 see column 12, line 30 - line 49 see column 14; claims 1-4 ---	1,14
A	---	2,16
A	CH,A,379 416 (TURICIT AG) 14 August 1964 see page 1, line 1 - line 45 ---	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

31 October 1995

Date of mailing of the international search report

07.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Teply, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/BE 95/00087

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,C,737 802 (HELLA RITSCHER) 17 June 1943 see the whole document ---	1
A	DE,C,838 138 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 27 March 1952 see the whole document -----	1, 10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/BE 95/00087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4132679	08-04-93	BE-A- 1006251 CA-A- 2079627 US-A- 5282977	05-07-94 02-04-93 01-02-94
DE-A-4124073	23-01-92	AU-B- 639192 AU-B- 8117591 CA-A- 2047432 US-A- 5156746	15-07-93 23-01-92 21-01-92 20-10-92
CH-A-379416		NONE	
DE-C-737802		NONE	
DE-C-838138		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 F de Internationale No
 PCT/BE 95/00087

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C02F1/66

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)

CIB 6 C02F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE, A, 41 32 679 (KRONOS INTERNATIONAL INC.) 8 Avril 1993 voir colonne 1, ligne 1 - ligne 32 voir colonne 2, ligne 15 - ligne 38 voir colonne 2, ligne 60 - colonne 3, ligne 9 voir exemple 1 voir colonne 4; revendications 1-3 --- -/--	1, 10, 11, 14

☒ 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'appartenant 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

31 Octobre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07.11.95

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Teply, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Date de l'Examen International No

PCT/BE 95/00087

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie *	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visees
X	DE,A,41 24 073 (CSIR) 23 Janvier 1992 voir colonne 1, ligne 3 - colonne 2, ligne 9 voir colonne 3, ligne 25 - colonne 4, ligne 37 voir colonne 6, ligne 39 - colonne 7, ligne 10 voir colonne 12, ligne 30 - ligne 49 voir colonne 14; revendications 1-4	1,14
A	---	2,16
A	CH,A,379 416 (TURICIT AG) 14 Août 1964 voir page 1, ligne 1 - ligne 45 ---	1,2
A	DE,C,737 802 (HELLA RITSCHEL) 17 Juin 1943 voir le document en entier ---	1
A	DE,C,838 138 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 27 Mars 1952 voir le document en entier -----	1,10,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No
PCT/BE 95/00087

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-4132679	08-04-93	BE-A- 1006251 CA-A- 2079627 US-A- 5282977	05-07-94 02-04-93 01-02-94
DE-A-4124073	23-01-92	AU-B- 639192 AU-B- 8117591 CA-A- 2047432 US-A- 5156746	15-07-93 23-01-92 21-01-92 20-10-92
CH-A-379416		AUCUN	
DE-C-737802		AUCUN	
DE-C-838138		AUCUN	