Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2941696 A1 2015/09/17

(21) 2 941 696

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2015/03/10
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/09/17
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/09/06
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2015/054949
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/135932
(30) **Priorité/Priority:** 2014/03/10 (FR1451955)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** ***C02F 1/72*** (2006.01), ***C02F 1/02*** (2006.01), ***C02F 11/08*** (2006.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
INNOVEOX, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
SARRAIL, GREGOIRE, FR;
RICHER, CARINE, FR;
CHAILLOU, MATHIEU, FR

(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) **Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE DECHETS ORGANIQUES PAR OXYDATION HYDROTHERMALE**
(54) **Title: METHOD FOR TREATING ORGANIC WASTE BY HYDROTHERMAL OXIDATION**

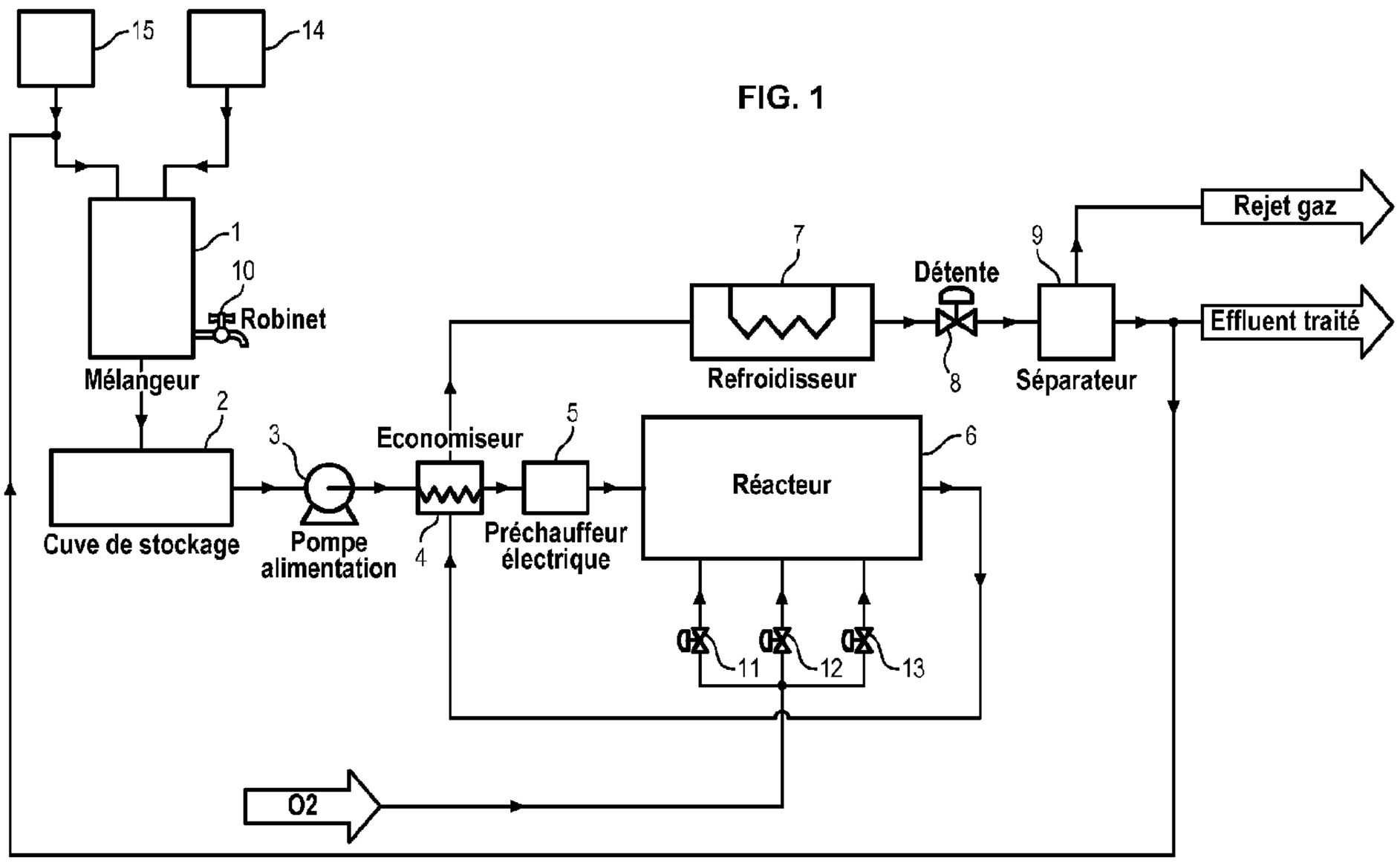


FIG. 1

(57) **Abrégé/Abstract:**
La présente invention concerne un procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes : a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet à traiter comprenant au moins une phase organique, par mélange dans un mélangeur, de préférence à haut cisaillement, dudit déchet avec une phase aqueuse; b) éventuellement ajustement de la DTO de l'émulsion obtenue à l'étape a); c) oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques de l'émulsion ainsi obtenue. La présente invention concerne également une installation adaptée pour la mise en →uvre du procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique selon l'invention.

(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
17 septembre 2015 (17.09.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/135932 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C02F 11/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/054949

(22) Date de dépôt international :
10 mars 2015 (10.03.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1451955 10 mars 2014 (10.03.2014) FR

(71) Déposant : **INNOVEOX** [FR/FR]; 21, rue de la Paix, F-75002 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **SARRAIL, Grégoire**; c/o Innoveox, 21 rue de la Paix, F-75002 Paris (FR). **RICHER, Carine**; c/o Innoveox, 21 rue de la Paix, F-75002 Paris (FR). **CHAILLOU, Mathieu**; c/o Innoveox, 21 rue de la Paix, F-75002 Paris (FR).

(74) Mandataire : **REGIMBEAU**; 20 rue de Chazelles, 75847 Paris Cedex 17 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

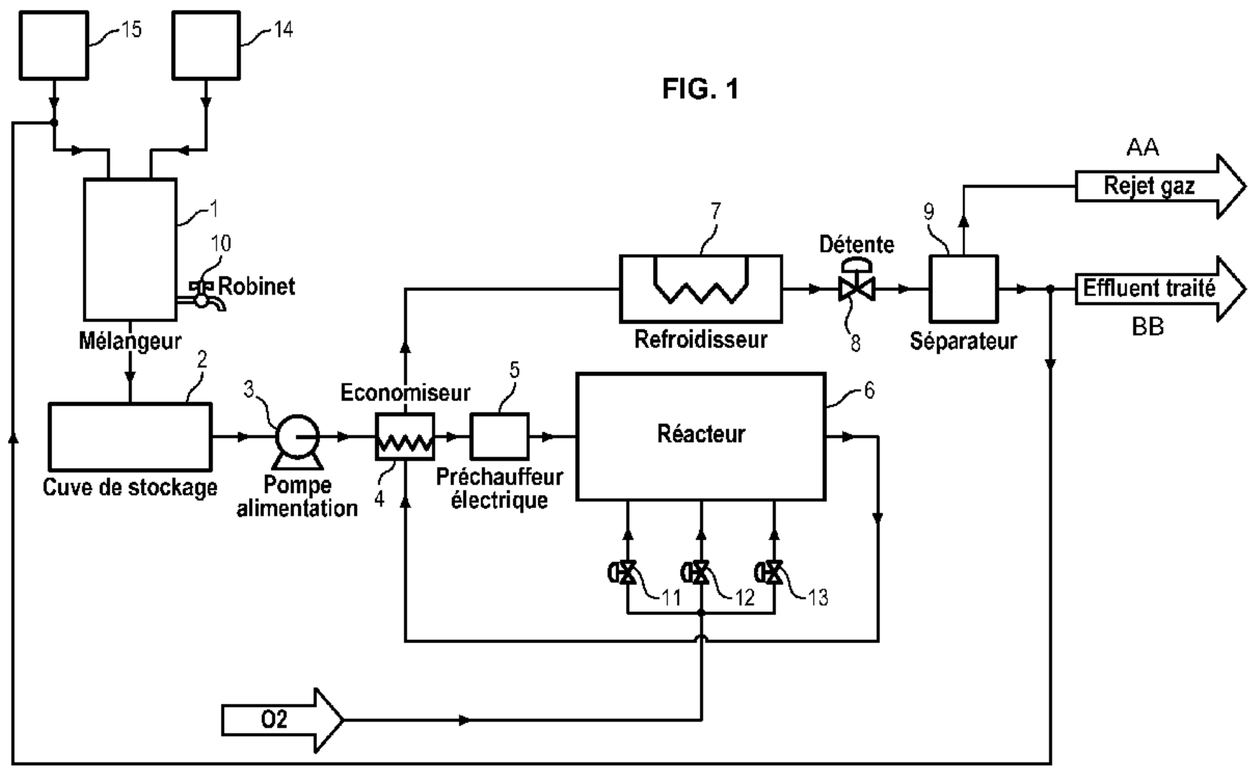
Publiée :

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

(54) **Title** : METHOD FOR TREATING ORGANIC WASTE BY HYDROTHERMAL OXIDATION

(54) **Titre** : PROCEDE DE TRAITEMENT DE DECHETS ORGANIQUES PAR OXYDATION HYDROTHERMALE

FIG. 1



1 Mixer
2 Storage vessel
3 Supply pump
4 Economiser
5 Electric pre-heater
6 Reaction chamber
7 Cooler
8 Expansion
9 Separator
10 Valve
AA Gas release
BB Treated effluent

(57) Abstract : The present invention relates to a method for treating waste comprising at least one organic phase, said method comprising the following consecutive steps: a) preparation of an oil-in-water emulsion with controlled TOD using waste to be treated comprising at least one organic phase, by mixing said waste with an aqueous phase in a mixer, preferably with high shear; b) possible adjustment of the TOD of the emulsion obtained in step a); and c) hydrothermal oxidation, under subcritical or supercritical starting conditions, of the emulsion thus obtained. The present invention also relates to a facility suitable for implementing the method for treating waste comprising at least one organic phase according to the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes : a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet à traiter comprenant au moins une phase organique, par mélange dans un mélangeur, de préférence à haut cisaillement, dudit déchet avec une phase aqueuse; b) éventuellement

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/135932 A1

WO 2015/135932 A1

ajustement de la DTO de l'émulsion obtenue à l'étape a); c) oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques de l'émulsion ainsi obtenue. La présente invention concerne également une installation adaptée pour la mise en œuvre du procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique selon l'invention.

PROCEDE DE TRAITEMENT DE DECHETS ORGANIQUES PAR OXYDATION HYDROTHERMALE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine du traitement de déchets organiques par oxydation hydrothermale.

ETAT DE LA TECHNIQUE

De multiples procédés de traitement d'effluents aqueux comprenant des déchets organiques et/ou des sels dissous ont été décrits, parmi lesquels on peut en particulier citer ceux dans lesquels on place l'effluent à traiter en présence d'un agent oxydant dans des conditions dites « hydrothermales », ce qui conduit à une oxydation des déchets. En particulier, il est connu de traiter des effluents aqueux à une température et une pression dans lesquelles l'eau se trouve dans un état sous-critique ou supercritique (le point critique de l'eau se situant à une température de 374 degrés Celsius et à une pression de 221 bars).

Dans le cas de composés organiques, le traitement conduit typiquement à une oxydation sous forme de composés simples tels que CO_2 et H_2O. Les sels des métaux autres que les alcalins et alcalino-terreux sont quant à eux typiquement convertis en des (hydr)oxydes métalliques.

Le document WO 89/08614 décrit notamment un tel procédé de traitement par oxydation hydrothermale.

Un autre procédé de ce type, qui s'avère particulièrement intéressant, est décrit dans les documents WO 2012/095391 ou WO 02/20414, qui permet de contrôler l'élévation de température produite lors de l'oxydation hydrothermale. Dans le procédé décrit dans ces documents, l'effluent est traité au sein d'un réacteur tubulaire en introduisant l'agent oxydant non pas en une seule fois mais de façon progressive le long du réacteur tubulaire, en plusieurs points d'injection le long du trajet de l'effluent, ce qui permet d'augmenter progressivement la température du flux selon une courbe croissante, d'une

température initiale sous-critique (par exemple de l'ordre de l'ambiante ou supérieure) jusqu'à une température supercritique. De cette manière, l'oxydation des composés organiques contenus dans l'effluent est réalisée progressivement au cours de son écoulement et l'énergie thermique produite au cours de la réaction d'oxydation à chaque injection est utilisée pour faire passer progressivement le mélange réactionnel d'un état sous-critique en phase liquide à un état supercritique.

La réaction d'oxydation produit une grande quantité d'énergie thermique dans les zones où la concentration en oxydant est la plus élevée, c'est-à-dire dans les zones d'injection de l'oxydant. L'apparition de ces zones chaudes est susceptible d'endommager les parois du réacteur. Il est donc souhaitable de contrôler cette libération d'énergie thermique.

C'est pourquoi les effluents sont généralement caractérisés par leur pouvoir calorifique (PC). Le pouvoir calorifique d'un combustible est l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse dans les conditions normales de température et de pression. En d'autres termes, le PC représente l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion par le dioxygène. Le PC est en général exprimé en kilojoule par kilogramme (noté kJ/kg ou kJ·kg-1). Toutefois, pour un effluent donné cette libération d'énergie peut être estimée par une mesure de DCO (Demande Chimique en oxygène). En effet, l'analyse DCO mesure la quantité de matière oxydable présente dans l'effluent, or pour des composés identiques, plus la matière oxydable est concentrée, plus le pouvoir calorifique est élevé. En conduite industrielle en continu, les effluents sont caractérisés par leur DTO (Demande Totale en Oxygène), dont la valeur est très proche expérimentalement de la DCO, et présente des temps de mesure plus rapides.

Le domaine optimal d'utilisation de l'oxydation hydrothermale, c'est-à-dire permettant une mise en œuvre efficace et sûre du procédé sans risque d'emballement de la réaction, se situe à des DTO d'effluent à traiter comprises par exemple entre 20 et 400 g/L, de préférence entre 100 et 250 g/L, de manière encore préférée entre 150 et 220 g/L.

Le problème se pose cependant du traitement des déchets comprenant au moins une phase organique, qui ne peuvent être traités seuls ni par incinération ou dégradation biologique, ni par oxydation hydrothermale en l'état. Ainsi, lorsque le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique est soit constitué d'une seule phase organique (déchet monophasique), soit un déchet au moins biphasique comprenant des agrégats insolubles de diamètre moyen ou apparent supérieur à 1 mm ou 5 mm, le déchet est particulièrement difficile à traiter dans la mesure où la DTO n'est pas homogène au sein de celui-ci. On observe en effet des zones de DTO très élevée (phase organique), et éventuellement des zones de DTO faible (phase aqueuse). Le traitement direct par oxydation hydrothermale engendre des difficultés techniques puisque se forment des « points chauds » qui peuvent provoquer un emballement de la réaction.

Les documents WO 89/08614, WO 2012/095391 et WO 02/20414 ne mentionnent pas ce problème technique.

Une solution à l'échelle pilote de ce problème est décrite dans la demande de brevet EP 1 834 928 et dans l'article de Sanchez-Oneto et al « Direct injection of oil waste in a supercritical water oxidation reactor at a pilot plant scale » (Proceedings of 11th European Meeting on Supercritical Fluids 2008). Celle-ci consiste en l'utilisation d'un déchet organique quasi anhydre pour enrichir une phase aqueuse supercritique, ladite phase aqueuse présentant une DTO faible et comprenant du peroxyde d'hydrogène pour accélérer la réaction d'oxydation. Un tel procédé permet de s'affranchir des problèmes liés à la faible solubilité du déchet organique à traiter dans la phase aqueuse, puisque le déchet est injecté dans la phase aqueuse supercritique, c'est-à-dire dans des conditions où celui-ci est soluble dans la phase aqueuse. Par ailleurs, ces documents prévoient, en cas de montée en pression ou en température dans le réacteur d'oxydation hydrothermale, de couper l'alimentation en déchet organique anhydre.

Ainsi, le procédé selon la demande EP 1 834 928 ou selon Sanchez-Oneto et al implique l'injection du déchet dans la phase aqueuse en conditions supercritiques, ce qui nécessite l'emploi d'installations coûteuses, et surtout

adaptées à cet effet. En outre, ce procédé ne permet pas une mise en œuvre dans le cadre d'une oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques.

Il existe donc un besoin pour un procédé industriel de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, optimisé en termes de coût, de rendement et de sécurité, et permettant un contrôle précis de la DTO de l'effluent introduit dans le réacteur d'oxydation hydrothermale, notamment en conditions de démarrage sous-critiques, ce qui permettrait un gain très substantiel en coût énergétique de fonctionnement du procédé. Un tel procédé permettrait de ne pas avoir à modifier les installations adaptées pour le traitement par oxydation hydrothermales préexistantes.

RESUME DE L'INVENTION

Le demandeur a résolu ce problème technique par la mise en œuvre d'une étape de préparation d'une émulsion huile-dans-eau avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet comprenant au moins une phase organique, préalablement à la mise en œuvre de l'étape d'oxydation hydrothermale.

Un objet de la présente invention concerne ainsi un procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau, avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet à traiter comprenant au moins une phase organique, par mélange dans un mélangeur, de préférence à haut cisaillement, dudit déchet avec une phase aqueuse;

b) éventuellement ajustement de la DTO de l'émulsion obtenue à l'étape a) ;

c) oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques de l'émulsion ainsi obtenue,

le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique étant :

- soit constitué d'une seule phase organique (déchet monophasique),

- soit un déchet multiphasique (au moins biphasique) comprenant au moins une phase organique, se présentant sous forme décantée ou d'émulsion comprenant des agrégats ou des gouttes de diamètre moyen ou apparent supérieur à 1 mm, de préférence supérieur à 5 mm.

Un autre objet de la présente invention concerne également une installation adaptée pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant :

- un mélangeur (1), de préférence à haut cisaillement, adapté pour recevoir une phase aqueuse et le déchet à traiter pour préparer l'émulsion ; et

- un réacteur d'oxydation hydrothermale (6), de préférence tubulaire et comprenant plusieurs points d'injection de l'oxydant, pour réaliser l'oxydation hydrothermale de l'émulsion en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques.

PRESENTATION DES DESSINS

La figure 1 est une représentation schématique d'une installation adaptée pour la mise en œuvre d'un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention.

DEFINITIONS

Par « émulsion huile-dans-eau », on entend au sens de la présente invention une composition au moins biphasique comprenant une phase continue et au moins une phase discontinue, la phase continue étant de nature aqueuse, et la phase discontinue étant essentiellement de nature organique. Selon une variante, l'émulsion est biphasique.

Au sens de la présente invention, on entend par « déchet à traiter comprenant au moins une phase organique » un déchet qui est soit constitué d'une seule phase organique (déchet monophasique), soit un déchet au moins biphasique comprenant au moins une phase organique. Un déchet multiphasique comprenant au moins une phase organique se présente par

exemple sous forme décantée ou d'émulsion comprenant des agrégats ou des gouttes macroscopiques, c'est-à-dire dont le diamètre moyen ou apparent est supérieur à 1 mm, de préférence supérieur à 5 mm.

Par « phase organique », on entend au sens de la présente invention une phase non miscible à l'eau qui se présente par exemple sous forme décantée ou d'agrégats ou de gouttes macroscopiques, c'est-à-dire dont le diamètre moyen ou apparent est supérieur à 1 mm, de préférence supérieur à 5 mm. La phase organique comprend de préférence essentiellement des constituants organiques (éventuellement en mélange avec de la matière inorganique), et est présente à une concentration qui dépasse sa concentration de saturation dans l'eau. La phase organique est donc distincte de la phase aqueuse, qui, elle, est essentiellement constituée d'eau, éventuellement en mélange avec de la matière inorganique (de préférence soluble).La phase organique constitue donc la phase discontinue de l'émulsion huile-dans eau..

Au sens de la présente invention, on entend par « DTO » ou « demande totale en oxygène » la masse d'O_2 (dioxygène) nécessaire pour effectuer l'oxydation complète d'un litre de déchet organique, et/ou inorganique, c'est-à-dire la décomposition totale du déchet en CO_2 et H_2O, etc… en conditions d'oxydation thermique. La DTO est exprimée en g/L. La mesure de la DTO peut notamment être effectuée selon la procédure suivante. Un volume échantillon de l'effluent à analyser est introduit dans un four à 1200°C par exemple, dans lequel circule un flux contrôlé d'O_2 gazeux. Ce flux d'oxygène est mesuré en sortie du four, par exemple à l'aide d'un détecteur au zirconium. L'oxydation thermique de l'effluent dans le four est supposée totale à cette température, et entraîne une baisse du flux d'oxygène mesuré en sortie. La mesure du flux d'oxygène consommé par la réaction permet d'exprimer la DTO en g d'O_2 par litre de déchet.

On mentionnera également le terme « DCO » ou « demande chimique en oxygène », qui au sens de la présente invention se définit comme étant la masse d'O_2 nécessaire pour effectuer l'oxydation complète d'un litre de déchet organique, et/ou inorganique, c'est-à-dire la décomposition totale du déchet en CO_2 et H_2O, etc… en conditions d'oxydation chimique. La mesure de la DCO

peut notamment être effectuée au moyen d'un DCO-mètre usuel, par exemple tel que décrit dans les normes NFT90-101 et ISO15705. La mesure de la DCO peut notamment être effectuée selon la procédure suivante. Un volume échantillon de l'effluent à analyser est introduit dans un tube commercial comprenant du dichromate de potassium, puis le tube est introduit dans un four à 148°c pendant deux heures. Le tube est ensuite sorti du four, et une mesure colorimétrique à la longueur d'onde 605 nm est effectuée. Le DCO-mètre, qui est étalonné, donne directement une valeur de DCO par corrélation avec la valeur d'absorbance mesurée.

En conduite industrielle en continu, les effluents sont caractérisés par leur DTO (Demande Totale en Oxygène), dont la valeur est très proche expérimentalement de la DCO. De manière générale, on observe une différence d'au plus 5% entre les valeurs mesurées de DTO et de DCO.

Par « oxydation hydrothermale (OHT) en conditions de démarrage supercritiques », on entend au sens de la présente invention que l'oxydation hydrothermale est conduite dès l'entrée du réacteur dans des conditions de pression et de température telles que l'eau, qui est le solvant de la réaction et donc le constituant majoritaire du mélange réactionnel, est sous forme de fluide supercritique. Le point supercritique de l'eau correspond à la température d'environ 374°C à une pression d'environ 221 bars. Typiquement, la température initiale de l'effluent à l'entrée du réacteur dans lequel a lieu l'oxydation hydrothermale est de préférence comprise entre 374°C et 600°C, et à une pression comprise entre 221 et 300 bars.

Par « oxydation hydrothermale (OHT) en conditions de démarrage sous-critiques », on entend au sens de la présente invention que l'oxydation hydrothermale est conduite selon un procédé dans lequel l'effluent (comprenant le déchet à traiter) est traité au sein d'un réacteur en introduisant l'agent oxydant en au moins un point d'injection, ce qui permet d'augmenter la température de l'effluent, d'une température initiale sous-critique jusqu'à une température sous-critique plus élevée ou supercritique. Typiquement, la température initiale sous-critique de l'effluent à l'entrée du réacteur dans lequel a lieu l'oxydation hydrothermale est de préférence comprise entre 20°C et

373°C, de manière encore préférée comprise entre 150°C et 350°C, de manière encore préférée comprise entre 250°C et 350°C, et à une pression comprise entre 1 et 300 bars, de préférence comprise entre 15 bars et 300 bars, de manière encore préférée entre 15 bars et 250 bars, de manière préférée entre toutes entre 221 et 250 bars. L'étape d'oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques selon l'invention est de préférence effectuée selon un procédé en continu. Avantageusement le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire tel que décrit dans WO 02/20414.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention concerne en premier lieu un procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet à traiter comprenant au moins une phase organique, par mélange dans un mélangeur, de préférence à haut cisaillement, dudit déchet avec une phase aqueuse;

b) éventuellement ajustement de la DTO de l'émulsion obtenue à l'étape a) ;

c) oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques (de préférence sous-critique) de l'émulsion ainsi obtenue.

Par « mélangeur à haut cisaillement » on entend au sens de la présente invention un mélangeur capable de mélanger deux liquides non miscibles de viscosités éventuellement différentes avec une vitesse de cisaillement suffisante pour la formation d'une émulsion, par opposition à un mélangeur à bas cisaillement qui ne permet pas un tel mélange. A titre d'exemple, on citera notamment les mélangeurs à haut cisaillement de marque SILVERSON®.

Le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique est :

- soit constitué d'une seule phase organique (déchet monophasique),

- soit un déchet multiphasique (au moins biphasique) comprenant au moins une phase organique, se présentant sous forme décantée ou d'émulsion comprenant des agrégats ou des gouttes de diamètre moyen ou apparent supérieur à 1 mm, de préférence supérieur à 5 mm.

Selon une variante de l'invention, le déchet à traiter est monophasique, et comprend donc une seule phase organique, éventuellement en mélange avec de la matière inorganique, tel que des sels inorganiques (minéraux ou métalliques).

Le déchet comprenant au moins une phase organique est de préférence choisi parmi des résidus pétroliers ou les résidus issus de l'industrie chimique. On citera notamment les bitumes, les goudrons, les effluents de type huile de vidange, les solvants organiques. Ledit déchet peut présenter une viscosité très forte.

La DTO de l'émulsion huile-dans-eau obtenue à l'issue de l'étape b), et utilisée pour la mise en œuvre de l'étape c), est par exemple comprise entre 20 et 400 g/L, de préférence comprise entre 100 et 250 g/L, de manière encore préférée comprise entre 150 et 220 g/L. Des valeurs de DTO inférieures à 400 g/L permettent d'éviter une élévation trop importante de la température au sein du réacteur lors de l'OHT, qui pourrait conduire à endommager celui-ci. L'étape c) est alors conduite dans des conditions permettant d'assurer la sécurité totale du procédé, et d'augmenter la durée de vie des équipements utilisés pour la mise en œuvre de l'étape c). En outre, des valeurs de DTO supérieures à 100 g/L permettent généralement de rendre le procédé d'oxydation hydrothermale autotherme, la réaction d'oxydation produisant une chaleur suffisante pour s'auto-entretenir, et la chaleur résiduelle pouvant être avantageusement recyclée dans d'autres étapes du procédé ou d'un autre procédé industriel, ou réutilisée pour produire de l'électricité. Ainsi, le contrôle de la DTO de l'émulsion utilisée pour la mise en œuvre de l'étape c) permet à la fois d'optimiser la sécurité et le coût énergétique du procédé.

L'étape a) est avantageusement conduite à pression atmosphérique et à température ambiante. Ces conditions de réactions permettent de réduire les coûts en énergie du procédé.

Avantageusement, la phase aqueuse est essentiellement constituée d'eau. Elle peut néanmoins comprendre entre 1 et 30 % d'additifs tels que des alcools ou des sucres. De manière préférée, la phase aqueuse ne contient pas de peroxyde d'hydrogène.

Dans un mode de réalisation de l'invention, on utilise un tensioactif dans la phase aqueuse afin de stabiliser l'émulsion. Ainsi, la phase aqueuse de l'émulsion à l'étape a) comprend au moins un tensioactif, représentant moins de 10% en poids, par exemple de 0.1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.

Il est à noter que l'utilisation d'un tensioactif n'est pas nécessaire pour obtenir une émulsion à partir du déchet à traiter, celui-ci pouvant comprendre des constituants jouant le rôle de tensioactifs. Néanmoins, pour le traitement de certains déchets, il paraît préférable d'utiliser un tensioactif. Celui-ci peut être de nature anionique, cationique ou non ionique. L'homme du métier saura adapter le choix du tensioactif à la nature particulière du déchet à traiter.

Cependant, de préférence, le tensioactif utilisé dans ce mode de réalisation est du type non-ionique. En particulier, les polysorbates et les nonylphénol éthoxylates présentent les propriétés d'émulsifiant et de résistance à la chaleur particulièrement avantageuses pour la mise en œuvre de l'étape a). Ainsi, le tensioactif selon la présente invention est de préférence choisi parmi les polysorbates et les nonylphénol éthoxylates.

Par polysorbates, on entend de préférence les dérivés pegylés de sorbitane, c'est-à-dire des dérivés de sorbitane comprenant plusieurs chaînes polyoxyéthyléniques et estérifié par un acide gras. Les polysorbates sont bien connus de l'homme du métier. De préférence, les polysorbates comprennent entre 10 et 50 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-, de manière encore préférée entre 15 et 30 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-, de manière encore préférée 20 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-. On citera notamment le Polysorbate 20 ou TWEEN® 20 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate, CAS 9005-64-5), le Polysorbate 40 ou TWEEN® 40 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monopalmitate, CAS 9005-66-7), le Polysorbate 60 ou TWEEN® 60 (Polyoxyethylene (20)

sorbitan monostearate, CAS 9005-67-8), et le Polysorbate 80 ou TWEEN® 80 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate, CAS 9005-65-6). De préférence, le polysorbate utilisé est le Polysorbate 80 ou TWEEN® 80.

Parmi les nonylphénol éthoxylates, on préférera les nonylphénol éthoxylates comprenant entre 10 et 50 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-, de manière encore préférée entre 15 et 30 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-, de préférence 20 motifs oxyéthylène -(CH_2CH_2O)-. Par exemple, on peut citer les produits commercialisé sous la marque Tergitol NP® ou Tergitol 15-S®.

Le tensioactif non-ionique représente de préférence de 0.1 à 10% en poids, de préférence entre 0.1 à 5% en poids, de manière encore préférée de 0.1% à 1% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

Dans un mode de réalisation préféré, le tensioactif non ionique est mélangé à la phase aqueuse. La phase aqueuse comprend de 0.1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, d'au moins un tensioactif non-ionique. Puis le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique est incorporé progressivement à ladite phase aqueuse comprenant le tensioactif non-ionique dans un mélangeur, conduisant à la formation de l'émulsion huile-dans-eau. De préférence, le mélangeur est un mélangeur à haut cisaillement. Dans ce cas, le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique et la phase aqueuse comprenant le tensioactif non-ionique sont mélangés pendant une durée inférieure à 24h, préférentiellement inférieure à 12 h, préférentiellement pendant environ 1h.

Optionnellement, le procédé selon l'invention comprend une étape b) d'ajustement de la DTO. L'ajustement de la DTO peut être obtenu :

- si la DTO mesurée de l'émulsion issue de l'étape a) est trop élevée : par dilution, par exemple par ajout d'eau ou d'un autre effluent de DTO plus faible; et

- si la DTO mesurée de l'émulsion issue de l'étape a) est trop faible : par concentration, par exemple par addition de déchets organiques et/ou inorganiques ou d'un effluent de DTO plus élevée dans l'effluent à traiter, de préférence dudit déchet comprenant au moins une phase organique, ou par

ajout d'un additif organique soluble dans la phase continue, généralement des alcools, en particulier des alcools linéaires ou ramifiés en C1-C8, ou des sucres tel que le glucose.

Par « alcool linéaire ou ramifié en C1-C8 », on entend au sens de la présente invention une alkyle linéaire ou ramifié comprenant au moins une fonction alcool (OH). Par exemple on citera le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec-butanol, le tert-butanol, le pentanol, l'héxanol, l'heptanol, et l'octanol. En particulier, on considèrera l'isopropanol.

Typiquement, pour la mise en œuvre de l'étape b), on effectue un prélèvement de l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a), et on effectue une mesure de la DTO de cet échantillon. On constate que l'endroit du prélèvement sur le système de mélange est indifférent pour la mesure de la DTO. En fonction du résultat de DTO obtenu, soit:

- si la DTO mesurée est comprise dans la fenêtre de consigne, l'effluent est envoyé dans une cuve de stockage, soit dans le réacteur d'oxydation hydrothermale par des moyens d'amenée appropriés comprenant notamment une pompe d'alimentation, et incluant optionnellement un système de chauffage de l'émulsion ;

- si la DTO est supérieure à la limite haute de la fenêtre de consigne, de l'eau ou un autre effluent aqueux moins concentré est ajouté, de préférence de l'eau, éventuellement obtenue à l'issue de l'étape c) et recyclée ;

- si la DTO est inférieure à la limite basse de la fenêtre de consigne, est ajouté un déchet organique et/ou inorganique ou un effluent plus concentré dans l'émulsion, de préférence il s'agit dudit déchet comprenant au moins une phase organique.

De préférence, les étapes a) et b) sont conduites selon un procédé par lots ou discontinu (encore dit procédé batch). Dans ce mode de réalisation, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) est typiquement envoyée dans une cuve de stockage, qui permet d'alimenter le réacteur pour la mise en œuvre de l'étape c).

Selon une variante, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) comprend entre 5 et 50% en poids, de préférence entre 15 et 45% en poids, encore plus avantageusement entre 25 et 35% en poids de phase organique par rapport au poids total de l'émulsion. Le reste de l'émulsion est constitué de la phase aqueuse, et optionnellement d'au moins un tensioactif, notamment un tensioactif non-ionique, et/ou d'additifs.

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) est avantageusement homogène. En particulier, la DTO de l'émulsion est homogène à l'échelle macroscopique. En d'autres termes, la répartition des gouttes dans l'émulsion est homogène.

Ainsi, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) possède avantageusement une taille moyenne de goutte inférieure à 1000 µm, de préférence entre 0.1 et 100 µm, de manière encore préférée entre 0.5 et 10 µm, de manière encore préférée entre 0.5 et 5 µm. Par « taille moyenne de goutte », on entend au sens de la présente invention aussi bien le diamètre moyen des gouttes de phase discontinue, que le diamètre apparent des éventuels agrégats. Par « agrégat », on entend au sens de la présente invention un assemblage de plusieurs gouttes liées entre elles mais non fusionnées.

Ces plages de taille moyenne de goutte et l'homogénéité de ladite émulsion sont particulièrement avantageuses dans la mesure où elles permettent de ne pas obtenir une concentration locale en phase organique trop élevée, qui serait délétère à la mise en œuvre de l'étape c) d'oxydation hydrothermale (OHT). Elles améliorent également la sécurité du procédé d'oxydation hydrothermale en empêchant la formation d'agrégats organiques qui pourraient lors d'un contact avec de l'oxygène (O_2), conduire à une réaction exothermique violente générant une élévation de température préjudiciable à la tenue mécanique du (des) réacteur(s) (meilleure gestion de l'exothermie de la réaction d'oxydation).

Ainsi, l'étape a) de formation de l'émulsion huile-dans-eau est essentielle pour le traitement des déchets à traiter comprenant au moins une phase organique selon la présente invention, car elle permet à la fois de

diminuer la DTO du déchet à traiter, et d'augmenter l'homogénéité de la DTO au sein de celui-ci.

En outre, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) est avantageusement stable pendant une durée comprise entre 1 heure et 24 heures, de préférence entre 1 heure et 3 jours, de manière encore préférée entre 1 et 7 jours. La durée de stabilité minimale recherchée est définie par le temps de séjour de l'émulsion entre la cuve de stockage et l'entrée du réacteur d'oxydation hydrothermale. Cette stabilité est donc notamment observée à des températures comprises entre 15°C et 374°C, et à des pressions comprises entre 1 et 300 bars. On notera que les turbulences accompagnant l'écoulement de l'émulsion dans les installations participent à la conservation de la stabilité.

Par « stable », on entend que les propriétés d'homogénéité, de taille moyenne de gouttes et de teneur en déchet comprenant au moins une phase organique sont préservées sur les durées et dans les conditions de température et de pression mentionnées. En particulier, on n'observe pas de formation d'agrégats pendant une durée comprise entre 1 et 7 jours, en particulier environ 3 jours.

Cette stabilité permet de stocker l'émulsion formée à l'étape a) ou b), notamment afin de conduire les éventuelles mesures de DTO avant la mise en œuvre de l'étape c).

On constate en outre, notamment dans le cas où un tensioactif de type non ionique est utilisé, et en particulier un polysorbate et/ou un nonylphénol éthoxylate, qu'il suffit de fournir une énergie cinétique faible (i.e. une agitation faible), à l'émulsion dégradée pour retrouver les propriétés initiales d'homogénéité et de taille moyenne de gouttes de l'émulsion. On constate également une faible apparition de mousse lorsqu'un tensioactif non ionique est utilisé, en comparaison avec l'emploi de tensioactifs anioniques ou cationiques.

Concernant l'étape c) d'oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques et ses modes de réalisations préférés, on pourra se reporter aux demandes WO 02/20414 ou WO 2012/095391 qui détaillent ces aspects.

Dans un mode de réalisation particulier, l'oxydant utilisé lors de cette étape c) ne comprend pas de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). De manière préférée, il est constitué uniquement de dioxygène (O_2) ou d'air, ou d'un mélange de ceux-ci.

Dans un mode de réalisation particulier, l'effluent traité en sortie du réacteur d'oxydation subit une détente, qui génère des gaz d'une part, comprenant essentiellement du CO_2, et de l'eau liquide d'autre part. L'eau liquide ainsi obtenue à l'issue de l'étape d'oxydation hydrothermale c) peut subir des traitements optionnels subséquents, par exemple déminéralisation, notamment par osmose inverse.

Ainsi, l'effluent traité peut être recyclé comme source d'eau pour la phase aqueuse de l'étape a), ou l'étape optionnelle d'ajustement b).

Optionnellement, le procédé selon l'invention comprend également des étapes d'analyse d'autres paramètres tels que la teneur en halogènes, de préférence effectués entre les étapes a) et b), de manière que l'étape b) puisse également servir à ajuster la teneur en halogène par exemple.

La présente invention concerne également une installation adaptée pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant :

- un mélangeur (1), de préférence à haut cisaillement, adapté pour recevoir une phase aqueuse et le déchet à traiter pour préparer l'émulsion ; et

- un réacteur d'oxydation hydrothermale (6), de préférence tubulaire et comprenant plusieurs points d'injection de l'oxydant, pour réaliser l'oxydation hydrothermale de l'émulsion en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritique, de préférence sous-critiques.

Avantageusement, l'installation comprend en outre une cuve de stockage (2) de l'émulsion adaptée pour recevoir et stocker l'émulsion, la cuve étant située entre le mélangeur (1) et le réacteur d'oxydation hydrothermale (6), la cuve de stockage étant adaptée pour recevoir l'émulsion à traiter par lots et permettant de coupler la fabrication par lots de l'émulsion à un procédé d'oxydation hydrothermale continu.

La figure 1 représente un mode de réalisation particulier de l'installation selon l'invention. Ainsi, sur la figure 1, l'installation comprend :

- un mélangeur (1), de préférence à haut cisaillement recevant en entrée la phase aqueuse comprenant le tensioactif et le déchet comprenant au moins une phase organique;

- une cuve de stockage (2) de l'émulsion adaptée pour recevoir et stocker l'émulsion en sortie du mélangeur ;

- une pompe d'alimentation (3) agencée en sortie de la cuve de stockage pour prélever l'émulsion de la cuve de stockage et l'injecter vers un échangeur de chaleur (4) de l'installation de traitement ;

- un échangeur de chaleur (4) servant à préchauffer l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) ;

- un préchauffeur électrique (5) ;

- un réacteur d'oxydation hydrothermale (6), de préférence tubulaire et comprenant plusieurs points d'injection (de préférence trois points d'injection) de l'oxydant, l'oxydant étant de préférence du dioxygène ;

- un refroidisseur (7) ;

- une première vanne de détente (8) ;

- un séparateur (9).

Le mélangeur (1) comprend avantageusement un robinet manuel ou une vanne (10) permettant de prélever un échantillon d'émulsion afin de mesurer notamment la DTO de ladite émulsion pour éventuellement l'ajuster à une valeur appropriée. Alternativement, le robinet ou la vanne peut être situé sur une boucle de prélèvement en ligne. La phase aqueuse est optionnellement stockée dans la cuve (15), tandis que le déchet à traiter est stocké dans la cuve (14). Les cuves (14) et (15) sont connectées aux entrées du mélangeur (1).

La cuve de stockage (2) permet de recevoir l'émulsion à traiter par lots (batchs), et d'alimenter en continu la pompe d'alimentation (3). Ainsi la cuve de stockage permet de coupler un procédé par lots (batch) de fabrication de l'émulsion qui servira de réactif à la réaction d'oxydation hydrothermale, à un procédé d'oxydation hydrothermale continu.

La pompe d'alimentation (3) injecte sous pression l'émulsion dans l'échangeur de chaleur (4). L'émulsion passe de la pression atmosphérique à une pression de préférence comprise entre 221 et 300 bars. A ce stade, l'émulsion est à l'état liquide.

L'échangeur de chaleur (4) permet de chauffer l'émulsion en sortie de la pompe (3) par échange de chaleur avec l'effluent traité en sortie du réacteur (6). La température de l'émulsion est alors comprise entre 150 et 374°C, de préférence comprise entre 250°C et 340°C. L'échangeur transfère une partie de la chaleur du fluide supercritique obtenu en sortie du réacteur d'oxydation hydrothermale (6) à l'émulsion utilisée comme réactif de la réaction d'oxydation hydrothermale. Un tel dispositif permet de minimiser la consommation d'énergie globale du procédé.

Le réchauffeur électrique (5) permet de chauffer l'émulsion lors de la phase transitoire de démarrage du procédé lorsque l'effluent en sortie du réacteur n'a pas atteint une température suffisante pour porter l'émulsion à une température comprise entre 150 et 374°C, de préférence comprise entre 250°C et 340°C.

Le réacteur (6) reçoit en entrée l'émulsion issue de l'échangeur (4) ou du réchauffeur électrique (5).

Le réacteur (6) reçoit en entrée d'une part l'émulsion, et d'autre part de l'oxygène sous pression nécessaire à la réaction d'oxydation hydrothermale. L'émulsion circule dans le réacteur. L'oxygène est injecté en différents points du réacteur (de préférence 3 points) le long du trajet de circulation de l'effluent.

Selon une variante de l'invention, l'effluent collecté en sortie du réacteur (6) possède une DTO de préférence inférieure à 300 mg/L, et est à une température comprise entre 374°C et 600°C, de préférence entre 500°C et 600°C. L'effluent est alors injecté dans l'échangeur thermique (4) pour réchauffer l'émulsion en entrée du réacteur (6).

L'effluent en sortie de l'échangeur (4), qui est alors typiquement à une température comprise entre 200°c et 250°C, est refroidi par un refroidisseur (7) jusqu'à une température par exemple comprise entre 15°C et 100°C, de préférence 15°C et 30°C. Le refroidisseur permet avantageusement de valoriser

l'énergie thermique de l'effluent en l'utilisant par exemple pour la génération d'électricité ou pour le chauffage (réseau de vapeur ou autre).

Puis l'effluent refroidi ainsi obtenu en sortie du refroidisseur (7) subit une détente grâce à la vanne de détente (8). L'effluent passe alors sous pression atmosphérique. Il se présente sous forme d'un mélange de gaz et de liquide, la phase gazeuse comprenant notamment du CO_2 et de l'O_2, éventuellement en mélange avec du N_2, et le liquide étant essentiellement constitué d'eau ne contenant plus de matière organique. L'effluent liquide obtenu à ce stade du traitement possède par exemple une DCO inférieure à 300 mg/L, de préférence inférieure à 100 mg/L, de manière encore préférée inférieure à 50 mg/L.

Le séparateur (9) permet de séparer la phase gazeuse de la phase liquide. Selon une variante avantageuse, une partie de la phase liquide est prélevée en sortie du séparateur pour être injectée en entrée du mélangeur (1) pour ajuster la quantité d'eau dans l'émulsion. Ladite phase liquide subit optionnellement un traitement supplémentaire afin d'ajuster la qualité de l'eau de la phase liquide.

Les vannes 11, 12 et 13 contrôlent le débit du dioxygène pressurisé (oxydant), éventuellement en phase supercritique, injecté dans le réacteur (6) en chacun des trois points d'injection.

Le procédé et l'installation selon l'invention permettent ainsi d'étendre le champ d'application du procédé d'oxydation hydrothermale au traitement de déchets comprenant au moins une phase organique dans des conditions de démarrage sous-critiques, et cela à l'aide d'une méthode qui ne nécessite pas d'adaptation particulière du procédé en lui-même mais uniquement une préparation de l'effluent. La présente invention permet une amélioration toute particulière de la sécurité et de la maîtrise du procédé en termes de gestion du profil de température dans le(s) réacteur(s), notamment grâce à un contrôle de la DTO du réactif (émulsion) utilisé dans la réaction d'oxydation hydrothermale. La présente invention permet en outre un gain économique vis-à-vis du procédé décrit par Sanchez-Oneto.

EXEMPLES

La présente invention est illustrée par les exemples ci-dessous, qui ne sauraient toutefois être considérés comme limitatifs.

Le procédé est conduit dans une installation telle que décrite sur la figure 1.

Exemple 1 : fabrication d'émulsions selon l'invention et exemples comparatifs

Déchet de type hydrocarbures usagés

Le déchet à traiter est une huile type huile de vidange pour véhicule de transport. Il contient essentiellement des composés à base des éléments C, H et O (déchet de type hydrocarbure usagé), et est monophasique.

Chaque essai porte sur des échantillons de 50g.

Le tensioactif est mélangé à de l'eau déminéralisée. La phase aqueuse ainsi obtenue comprend 1% en poids de tensioactif, par rapport au poids total de la phase aqueuse. Puis le déchet à traiter est incorporé progressivement à ladite phase aqueuse comprenant le tensioactif dans un mélangeur à haut cisaillement de marque Ultra Turrax®, commercialisé par la société IKA. Le mélange est cisaillé pendant 1 à 5 minutes.

On obtient alors des émulsions huile-dans-eau.

Les quantités d'eau et de déchet sont telles que les émulsions obtenues sont constituées de 50% en poids de phase aqueuse, et 50% d'effluent à traiter. Comme indiqué plus haut, la phase aqueuse comprend 1% en poids de tensioactif. Ainsi, pour chaque essai, on ajoute 24,75g d'eau déminéralisée, 0,25g de tensioactif et 25g de déchet à traiter.

Trois tensioactifs différents ont été testés :

- un tensioactif cationique, le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) ;
- un tensioactif anionique, le laurylsulfate de sodium ; et
- un tensioactif non ionique, le Polysorbate 80 ou TWEEN® 80.

Parallèlement, des tests ont également été conduits en l'absence de tensioactif. Dans ce cas, la phase aqueuse est constituée à 100% d'eau déminéralisée, et l'émulsion finale comprend 50% en poids d'eau déminéralisée et 50% en poids de déchet à traiter.

En l'absence de tensioactif, une démixtion est observée très rapidement (en moins de 1h30). L'émulsion n'est donc pas stable en l'absence de tensioactif.

Dans les tests pour lesquels un tensioactif est utilisé, l'émulsion obtenue présente une DTO comprise entre 850 g/L et 950 g/L.

Une étape de dilution par ajout d'eau déminéralisée est donc nécessaire pour obtenir une DTO de valeur souhaitée (comprise entre 100 et 250 g/L).

On observe une démixtion de l'émulsion suite à l'étape de dilution avec le tensioactif cationique.

Des émulsions stables et n'attachant pas aux parois des réacteurs sont obtenues, même après dilution, avec les tensioactifs TWEEN® 80 et laurylsulfate de sodium. Le diamètre moyen des gouttes dans les émulsions obtenues est d'environ 1 µm.

<u>Déchet de type déchets industriels toxiques</u>

Le déchet est un déchet diphasique industriel toxique. Sa phase organique contient essentiellement des composés à base des éléments C, H et O (déchet de type hydrocarbure usagé), et se présente sous forme décantée.

Le déchet décanté a été séparé en phase aqueuse et phase organique.

Dans ce cas, le déchet à traiter est constitué par la phase organique.

Chaque essai porte sur des échantillons de 50g.

Le tensioactif est mélangé directement à la phase aqueuse après séparation des deux phases du déchet. La phase aqueuse ainsi obtenue comprend 1% en poids du tensioactif, par rapport au poids total de la phase aqueuse. Puis la phase organique du déchet à traiter est incorporée progressivement à ladite phase aqueuse comprenant le tensioactif dans un

mélangeur à haut cisaillement de marque Ultra Turrax®, commercialisé par la société IKA. Le mélange est cisaillé pendant 1 à 5 minutes.

Les quantités de chaque phase sont telles que les émulsions obtenues sont constituées de 50% en poids de phase aqueuse, et 50% de phase organique. Comme indiqué plus haut, la phase aqueuse comprend 1% en poids de tensioactif. Ainsi, pour chaque essai, on ajoute 24,75g de phase aqueuse isolée du déchet à traité, 0,25g de tensioactif et 25g de phase organique isolée du déchet à traiter.

Trois tensioactifs différents ont été testés :

- un tensioactif cationique, le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) ;
- un tensioactif anionique, le laurylsulfate de sodium ; et
- un tensioactif non ionique, le Polysorbate 80 ou TWEEN® 80.

On obtient alors des émulsions huile-dans-eau uniquement lorsqu'un tensioactif anionique ou non ionique est utilisé. Aucune émulsion ne se forme avec un tensioactif cationique.

Avec le laurylsulfate de sodium, une démixtion est observée très rapidement (en moins de 1h30). L'émulsion n'est donc pas stable avec un tensioactif anionique.

Les émulsions obtenues (laurylsulfate de sodium et TWEEN® 80) présentent une DTO comprise entre 850 g/L et 1050 g/L.

Une étape de dilution par ajout d'eau déminéralisée est donc nécessaire pour obtenir une DTO de valeur souhaitée (comprise entre 100 et 250 g/L).

Des émulsions stables et n'attachant pas aux parois des réacteurs sont obtenues avec le TWEEN® 80, même après dilution. Le diamètre moyen des gouttes dans les émulsions obtenues est compris entre 0.5 µm et 1 µm.

<u>Déchet de type hydrocarbure non valorisable</u>

Le déchet à traiter est un déchet monophasique issu de l'industrie pétrolière non valorisable. Sa phase organique contient essentiellement des composés à base des éléments C, H, O et S (déchet de type Pétrole brut).

Chaque essai porte sur des échantillons de 50g.

Le tensioactif est mélangé à de l'eau déminéralisée. La phase aqueuse ainsi obtenue comprend 0%, 1%, 2% ou 5% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, du tensioactif. Puis le déchet est incorporé progressivement à ladite phase aqueuse comprenant le tensioactif dans un mélangeur à haut cisaillement de marque Ultra Turrax®, commercialisé par la société IKA. Le mélange est cisaillé pendant 1 à 5 minutes.

Les quantités d'eau et de déchet sont telles que les émulsions obtenues sont constituées de 70% en poids de phase aqueuse, et 30% d'effluent à traiter. Comme indiqué plus haut, la phase aqueuse comprend 0%, 1%, 2% ou 5% en poids en poids de tensioactif.

Trois tensioactifs non ioniques différents ont été testés :

- le Polysorbate 80 ou TWEEN® 80 (tensioactif A);
- le Tergitol® NP7, tensioactif de la famille des Nonylphenol Ethoxylates (tensioactif B); et
- le Polysorbate 20 ou TWEEN® 20 (tensioactif C).

Les émulsions obtenues présentent une DTO comprise entre 225 g/L et 265 g/L. Des émulsions stables et n'attachant pas aux parois des réacteurs sont obtenues dans tous les cas.

Echantillon	Tensioactif	DTO (en g/L)	Caractéristiques de l'émulsion	Stabilité
E4	/ (0%)	230	Le diamètre moyen des gouttes est de 5 µm. On observe en outre de nombreux agrégats et d'amas solides de diamètre compris entre 10 et 50 µm.	Peu stable, non reproductible
E5	A (5%)	235	Le diamètre moyen des gouttes est compris entre 3 et 4 µm. On observe en outre des agrégats et d'amas solides, mais moins que dans l'émulsion E4.	Stable
E6	B (1%)	225	Le diamètre moyen des gouttes	Stable

			est de 3 µm. On observe en outre des agrégats et d'amas solides, mais moins que dans l'émulsion E5.	
E7	B (2%)	250	Le diamètre moyen des gouttes est compris entre 2 et 3 µm. On observe en outre des agrégats et d'amas solides, mais moins que dans l'émulsion E6.	Stable
E8	C (1%)	245	Le diamètre moyen des gouttes est de 1 µm. On observe en outre des agrégats et d'amas solides, mais moins que dans les émulsions E4 à E7.	Stable
E9	C (2%)	265	Le diamètre moyen des gouttes est inférieur à 1 µm. On observe en outre des agrégats et d'amas solides, mais moins que dans l'émulsion E8.	Stable

Sans tensioactif, l'émulsion obtenue n'est pas stable. Par ailleurs, on note que dans ces conditions, seule l'émulsion E9 nécessite une dilution supplémentaire pour obtenir une DTO inférieure à 250 g/L.

Exemple 2 : Mise en œuvre de la réaction d'oxydation hydrothermale sur les émulsions obtenues selon l'invention

Le déchet à traiter est un déchet monophasique issu de l'industrie pétrolière non valorisable (déchet similaire au troisième déchet de l'exemple 1). Sa phase organique contient essentiellement des composés à base des éléments C, H, O et S (déchet de type Pétrole brut).

Un exemple de traitement industriel de ce déchet a été réalisé sur une unité d'oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critique, d'une capacité de 100kg/h.

La réalisation de l'émulsion s'est déroulée comme suit :

475L d'eau ont été chargés dans une cuve de stockage équipée d'un mélangeur à haut cisaillement. A ce volume ont été ajoutés 5L de tensio-actif TERGITOL 15-S-7. Dans cette phase aqueuse est incorporé progressivement 70L de déchet monophasique issu de l'industrie pétrolière non valorisable. Le

mélange est agité avec le mélangeur haut cisaillement de marque SILVERSON® pendant 1h. La DTO du mélange obtenu est de 60g/L.

Une phase de dopage est alors réalisée à l'aide d'un deuxième déchet contenant des alcools (isopropanol et butanol) en phase aqueuse et parfaitement soluble. Ainsi 450L de dopant sont ajouté au mélange et l'ensemble est agité pendant 12h. La DTO du mélange obtenu est de 177g/L.

Cette émulsion est alors utilisée pour alimenter en continu l'installation d'oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critique.

L'émulsion est préchauffée à l'entrée du réacteur, puis injectée dans le réacteur où on réalise une injection multiple d'oxygène en trois points de plus en plus en aval. La première injection fait monter le milieu à une température T1, la deuxième à une température T2 et la troisième à une température T3, selon un profil de température croissant (sans diminution de température). On a mesuré la DTO du flux en sortie du réacteur, dite "DTO finale".

- DTO initiale = 177 g/l

Température d'injection: 305°C

T1 = 365°C

T2 = 445°C

T3 = 580°C

On obtient une conversion efficace de l'émulsion, avec une DTO finale égale à 27 mg/l, et avec une maîtrise de l'élévation de la température.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de déchets comprenant au moins une phase organique, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau avec une DTO contrôlée à partir d'un déchet à traiter comprenant au moins une phase organique, par mélange dans un mélangeur, de préférence à haut cisaillement, dudit déchet avec une phase aqueuse;

b) éventuellement ajustement de la DTO de l'émulsion obtenue à l'étape a) ;

c) oxydation hydrothermale en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques de l'émulsion ainsi obtenue,

le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique étant :

- soit constitué d'une seule phase organique,

- soit un déchet multiphasique comprenant au moins une phase organique, se présentant sous forme décantée ou d'émulsion comprenant des agrégats ou des gouttes de diamètre moyen ou apparent supérieur à 1 mm.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape a) ou b) possède une taille moyenne de goutte inférieure à 1000 µm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la DTO de l'émulsion huile-dans-eau obtenue à l'issue de l'étape b) est comprise entre 20 et 400 g/L.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la phase aqueuse de l'émulsion à l'étape a) comprend au moins un

tensioactif, représentant moins de 10% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le tensioactif est non-ionique, de préférence choisi parmi les polysorbates et les nonylphénol éthoxylates.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le tensioactif est mélangé à la phase aqueuse, puis le déchet à traiter comprenant au moins une phase organique est incorporé progressivement dans un mélangeur à ladite phase aqueuse comprenant le tensioactif, conduisant à la formation de l'émulsion huile-dans-eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les étapes a) et b) sont conduites selon un procédé par lots.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'oxydant utilisé lors de l'étape c) est constitué uniquement de dioxygène (O_2) ou d'air, ou d'un mélange de ceux-ci.

9. Installation adaptée pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant :

- un mélangeur (1) à haut cisaillement, adapté pour recevoir une phase aqueuse et le déchet à traiter pour préparer l'émulsion ; et
- un réacteur d'oxydation hydrothermale (6) pour réaliser l'oxydation hydrothermale de l'émulsion en conditions de démarrage sous-critiques ou supercritiques.

10. Installation selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une cuve de stockage (2) de l'émulsion adaptée pour recevoir et stocker l'émulsion, la cuve étant située entre le mélangeur (1) et le réacteur d'oxydation hydrothermale (6), la cuve de stockage étant adaptée pour recevoir l'émulsion à traiter par lots, et permettant de coupler la fabrication par lots de l'émulsion à un procédé d'oxydation hydrothermale continu.

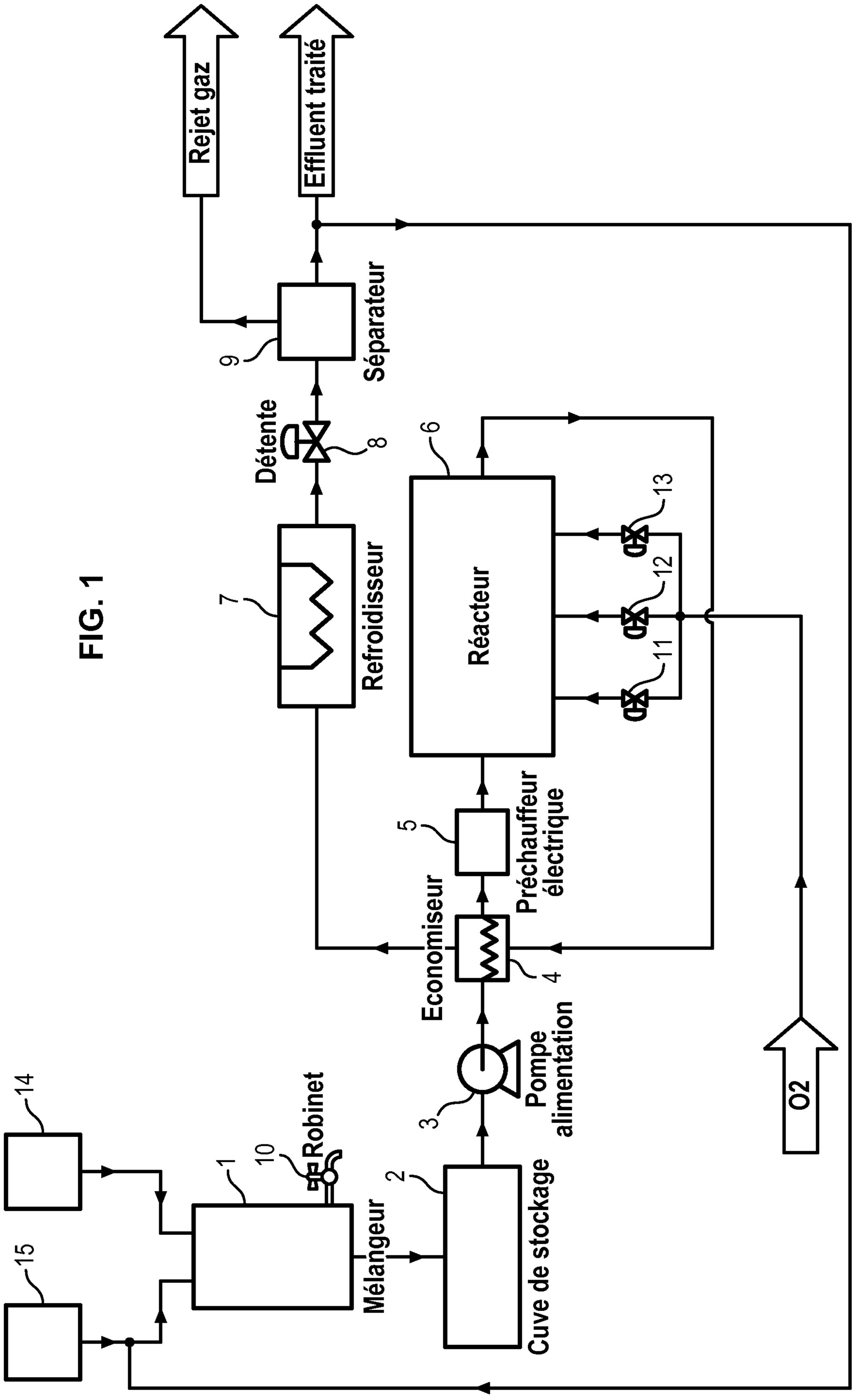
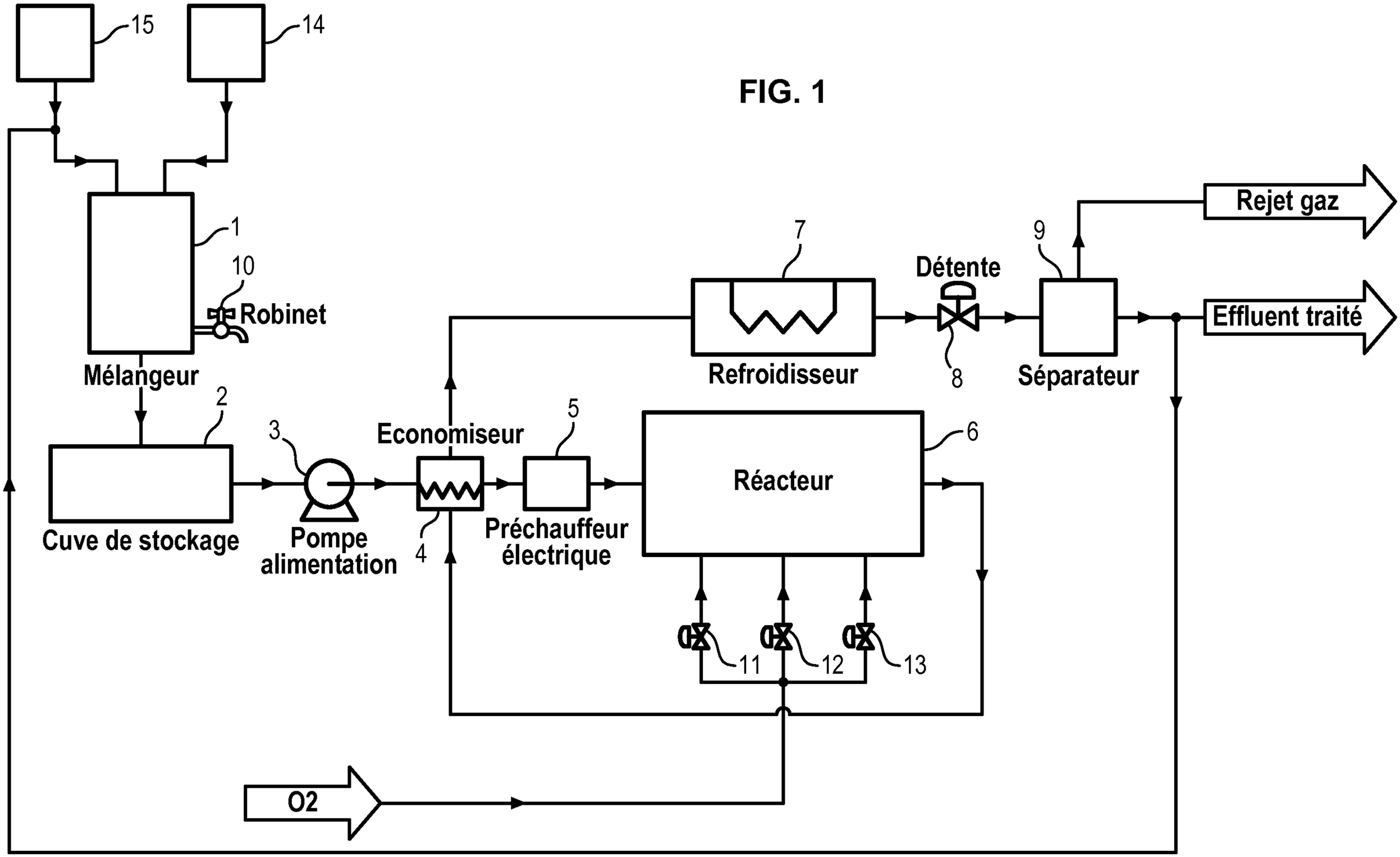

Rejet gaz
Effluent traité
Séparateur
9
Détente
8
Refroidisseur
7
6
Réacteur
13
12
11
Préchauffeur électrique
5
Economiseur
4
Pompe alimentation
3
Cuve de stockage
2
Mélangeur
1
Robinet
10
14
15
O2

FIG. 1

FIG. 1


15
14
1
10
Robinet
Mélangeur
2
Cuve de stockage
3
Pompe alimentation
Economiseur
4
5
Préchauffeur électrique
Réacteur
6
7
Refroidisseur
Détente
8
9
Séparateur
Rejet gaz
Effluent traité
11
12
13
O2