(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 880 552**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **05 00158**

(51) Int Cl[8] : **B 01 D 24/46** (2006.01), C 02 F 1/62, 3/34

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 07.01.05.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 14.07.06 Bulletin 06/28.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SOCIETE D'AMENAGEMENT URBAIN ET RURAL Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FLEURY SYLVIE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.

(54) PROCEDE DE DETOXIFICATION DE FLUIDE CHARGE EN METAUX DANS UN REACTEUR DE TRAITEMENT.

(57) La présente invention concerne un procédé de détoxification de fluide chargé en métaux par adsorption des métaux par passage sur un lit de biomasse à dominante mycélienne fixée sur un support solide dans un réacteur de traitement, comprenant la mise en contact du fluide à traiter avec le lit de biomasse à dominante mycélienne, et la récupération du fluide détoxifié, caractérisé en ce que, par intermittence, on interrompt le passage du fluide sur le lit de biomasse et on procède au lavage du lit de biomasse par mise en circulation dans le réacteur d'un fluide de lavage dans des conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux par entraînement d'au moins une partie de la biomasse chargée en métaux. Avantageusement, le lit de biomasse est sous forme fluidisée. De préférence, les micromycètes sont cultivés en parallèle de façon continue dans un bioréacteur séparé. L'invention a également pour objet une installation de détoxification de fluide chargé en métaux, convenant à la mise en oeuvre dudit procédé.

FR 2 880 552 - A1

La présente invention concerne le domaine technique général du traitement de fluides, tels que des boues ou des effluents, chargés en métaux. Plus spécifiquement, la présente invention est particulièrement adaptée pour le traitement des effluents ou des boues à dominante urbaine.

En particulier, la présente invention concerne un procédé de détoxification de fluide chargé en métaux par adsorption de ceux-ci sur un lit de biomasse à dominante mycélienne fixée sur un support solide dans un réacteur de traitement. L'invention a également pour objet une installation de détoxification de fluide chargé en métaux convenant à la mise en œuvre dudit procédé.

Les métaux, notamment les métaux lourds du type chrome, cadmium, nickel, cuivre, zinc, plomb, ou mercure représentent une source de pollution particulièrement importante, tant en terme de quantité, qu'en terme de risques environnementaux, en particulier lorsque les boues sont destinées à l'épandage agricole ou au compostage.

Afin de diminuer les concentrations métalliques en solution sous les normes en vigueur, divers procédés ont été mis au point. Au côté de procédés physico-chimiques du type précipitation basique, adsorption sur résine et désorption, et techniques membranaires du type ultrafiltration ou nano filtration, puis des procédés électrochimiques tels que la cémentation, l'électrolyse, ou l'électrodialyse, des procédés biologiques ont été mis au point.

Ces derniers reposent sur les capacités que présentent certaines biomasses de fixer les métaux en solution, assurant ainsi une dépollution des effluents pollués par des ions métalliques. La diversité du monde biologique, liée à une importante activité de recherche, conduit à de très larges possibilités. Les biomasses étudiées proviennent de diverses origines : maritimes (algues), fongiques (champignons), végétales (feuilles, écorces, sciures...), et bactériennes.

Néanmoins, les procédés visant à réduire les concentrations métalliques d'effluents ou de boues développés jusqu'à présent ne présentent pas de rendements de dépollution satisfaisants dans des conditions économiques recevables, et ne permettent pas en général d'agir sur différents types de métaux présentant des disparités de

concentrations. De plus, de tels procédés s'avèrent particulièrement limités, lorsqu'il s'agit de traiter de forts débits d'effluents faiblement concentrés.

En outre, les traitements de l'art antérieur visant à dépolluer des effluents concentrés en métaux à l'aide de biomasses de diverses natures nécessitent souvent une régénération complète et permanente de la biomasse, notamment par le recours à des inoculations régulières d'additifs biologiques ou chimiques, afin de pouvoir fixer efficacement les métaux toxiques, et le recours à des techniques telles que la séparation solide/liquide (centrifugation, décantation) afin de séparer les métaux du fluide traité.

Par ailleurs, certaines techniques de l'art antérieur tels que les procédés physico-chimiques dénaturent les boues ou effluents à traiter, tandis que d'autres procédés tels que les filtrations membranaires ont des coûts d'exploitation particulièrement élevés.

Par conséquent, il existait ainsi un besoin de mettre au point un procédé et une installation pour le traitement de fluides, tels que des effluents ou des boues, ne présentant pas les inconvénients des procédés et dispositifs de l'art antérieur, et permettant notamment de réaliser une dépollution efficace de fluides au sein d'un seul ouvrage de traitement par adsorption/désorption des métaux, en s'affranchissant notamment de la nécessité de régénérer totalement et en permanence la biomasse se trouvant au sein du réacteur.

La présente invention vient combler ce besoin. La Demanderesse a ainsi découvert un nouveau procédé et une installation permettant de traiter et de dépolluer efficacement les fluides concentrés en métaux, tels que les effluents bruts, les eaux usées avant traitement, les boues de stations d'épuration, les boues ou effluents émanant de procédés de réduction de volume ; les boues ou effluents en sortie de digesteur ou d'aération (diverses charges), dans un réacteur de traitement, compact, très simple d'exploitation et de mise en œuvre, et au sein duquel est réalisée de manière efficace l'adsorption et la désorption des métaux à éliminer.

Le procédé objet de la présente invention permet ainsi de dégrader une fraction importante des métaux en solution avec un rendement de rétention des métaux allant de 20 à 99 %, notamment de 30 à 95 %, en particulier de 45 à 85 %, pour un large éventail d'ions métalliques en concentrations variables.

Dans la pratique, la Demanderesse a constaté que, outre le fait de détoxifier les

fluides chargés en métaux, le procédé selon la présente invention était en mesure de dégrader une partie de la matière organique des fluides à traiter et de réduire en partie leur volume.

Par ailleurs, le procédé selon la présente invention permet de se débarrasser d'une part substantielle des pollutions toxiques, tout en conservant toujours dans le réacteur de traitement au moins une partie de la biomasse qui va pouvoir alors être réutilisée pour des opérations de traitement ultérieures. En outre, le procédé selon la présente invention permet d'entraîner hors du réacteur de traitement un concentré de pollutions toxiques (effluents de lavage : étape de désorption) dans un volume de fluide très faible, dont on va pouvoir alors se débarrasser très facilement, par exemple par incinération, par séchage ou par un traitement spécifique. Enfin, le procédé selon la présente invention permet de travailler quasi en continu pendant un à plusieurs jours, et de traiter par conséquent un volume important de fluide à détoxifier.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de détoxification de fluide chargé en métaux par adsorption des métaux par passage du fluide sur un lit de biomasse à dominante mycélienne fixée sur un support solide dans un réacteur de traitement, comprenant la mise en contact du fluide à traiter avec le lit de biomasse à dominante mycélienne, et la récupération du fluide détoxifié, caractérisé en ce que, par intermittence, on interrompt le passage du fluide sur le lit de biomasse et on procède au lavage du lit de biomasse par mise en circulation dans le réacteur d'un fluide de lavage dans des conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux par entraînement d'au moins une partie de la biomasse chargée en métaux.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, les fluides à traiter sont des effluents ou des boues de station d'épuration à dominante urbaine.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, les métaux sont choisis dans le groupe constitué par le chrome, le cadmium, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le mercure, l'aluminium, l'arsenic, le sélénium, le fer, le cobalt, le manganèse, et leurs mélanges.

Avantageusement selon la présente invention, la biomasse à dominante mycélienne est produite à partir de micromycètes, ou d'un mélange de micromycètes et de levures.

De manière encore plus avantageuse selon la présente invention, les micromycètes sont choisis parmi les genres *Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Geotricum*, *Geomyces*, *Saccharomyces*, et leurs mélanges.

En particulier, les micromycètes sont choisis parmi : *Penicillium roqueforti*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium atramentosum*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei*, *Trichoderma harzianum*, *Mucor hiemalis*, *Mucor racemosus*, *Mucor fuscus*, *Mucor plumbeus*, *Aspergillus phoenicis*, *Aspergillus niger*, *Geotricum candidum*, *Geomyces pannorum*, et leurs mélanges.

Selon une réalisation, on utilise une seule souche de micromycètes. Selon une autre réalisation, on associe plusieurs souches différentes, formant un mélange mycélien, éventuellement à effet synergique.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, les levures sont choisies parmi les genres *Candida*, *Saccharomyces*, *Rhodotorula*, *Aureobasidium*, *Endomycopsis*, et leurs mélanges.

En particulier, les levures sont choisies parmi : *Candida sake*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodotorula rubra*, *Aureobasidium pullulans*, *Endomycopsis capsularis*, et leurs mélanges.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le support solide est un support inerte, tel qu'un support granulaire inerte, avantageusement constitué de pouzzolane, de calcaire, de sable, de basalte, d'argile, de quartz, d'anthracite, d'alumine activée, de zéolite, ou leurs mélanges. Avantageusement selon la présente invention, la granulométrie du support solide est comprise entre 1 et 5 mm, encore plus avantageusement entre 1 et 3 mm.

Le support solide selon la présente invention peut être également un garnissage en vrac ou structuré, tel qu'un garnissage en plastique ou similaire, ou un garnissage minéral.

Avantageusement selon la présente invention, le fluide de lavage est une solution aqueuse, telle que de l'eau, un acide, une base, ou leurs mélanges. Le fluide de lavage peut par exemple être de l'eau traitée ou épurée, de l'eau en sortie de station d'épuration, de l'eau revalorisée au moyen de techniques membranaires (qualités bactériologiques supérieures), ou encore de l'eau du réseau.

Avantageusement selon la présente invention, on procède au lavage du lit de biomasse après avoir atteint une valeur seuil de perte de charge dans le réacteur et/ou une valeur seuil du ratio de la teneur en MES du fluide en sortie par rapport à la teneur en MES du fluide en entrée du réacteur.

Avantageusement selon la présente invention, les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec une vitesse d'écoulement du fluide de lavage qui est 5 à 30 fois, avantageusement 5 à 25 fois, notamment 20 à 25 fois, supérieure à la vitesse de passage du fluide sur le lit de biomasse lors de l'adsorption.

Par le terme de "vitesse du fluide", on entend au sens de la présente invention le rapport : débit hydraulique du fluide sur la surface au sol du réacteur de traitement.

Par ailleurs, les conditions hydrauliques, telles que le type de flux (laminaire, turbulent,...), lors de l'opération de lavage peuvent avantageusement être choisies de manière à désorber les métaux par entraînement d'au moins une partie de la biomasse chargée en métaux hors du réacteur de traitement (1).

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit fixe. Avantageusement dans ce cas, les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec une vitesse d'écoulement du fluide de lavage comprise entre 40 et 60 m/h, avantageusement de l'ordre de 50 m/h, pour une vitesse de passage du fluide sur le lit de biomasse lors de l'adsorption comprise entre 2 et 5 m/h, avantageusement entre 2 et 3 m/h.

Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit fluidisé. Avantageusement dans ce cas, les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec un taux d'expansion du lit compris entre 25 et 60 %, avantageusement entre 30 et 50 %, durant l'opération de lavage, pour un taux d'expansion du lit compris entre 15 et 35 %, avantageusement de l'ordre de 20%, lors de l'adsorption des métaux, à la condition que le taux d'expansion du lit lors du lavage soit toujours supérieur au taux d'expansion du lit lors de l'adsorption.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, les micromycètes sont cultivés en parallèle de façon continue dans un bioréacteur séparé.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le procédé comprend en outre une étape préalable de solubilisation des métaux des fluides à traiter.

La présente invention a également pour objet une installation de détoxification de fluide chargé en métaux comprenant au moins un réacteur de traitement (1) contenant :

- des moyens d'injection (2) du fluide à traiter,
- un lit de biomasse (3) à dominante mycélienne fixée sur un support solide,
- un dispositif d'injection de gaz (4) sous forme de bulles,
- des moyens d'extraction (5) du fluide détoxifié,
- des moyens d'injection (6) du fluide de lavage, et
- des moyens d'extraction (7) du fluide de lavage contenant au moins une partie de la biomasse chargée en métaux.

Avantageusement selon la présente invention, le réacteur de traitement (1) contient en outre des moyens de régulation de la température, du pH et/ou d'oxygénation. Le réacteur de traitement (1) peut également comprendre des moyens de régulation des débits d'injection et d'extraction du fluide à traiter et/ou du fluide de lavage.

Cette installation convient à la mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

Avantageusement selon la présente invention, l'installation comprend en outre, en parallèle du réacteur de traitement (1), un bioréacteur (8) de culture en continu des micromycètes.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le bioréacteur (8) de culture en continu des micromycètes comprend :

- des moyens d'injection de nutriments, d'oligo-éléments, de substrat dilué et d'un inoculum à cultiver,
- des moyens de répartition homogène des micromycètes dans le bioréacteur,
- des moyens de transfert (9) des micromycètes cultivés vers le réacteur de traitement (1), et
- une filtration de l'air circulant dans le bioréacteur.

Les moyens de transfert (9) peuvent être du type électrovannes ou pompes.

Le dimensionnement du bioréacteur (8) permet de réaliser une injection mensuelle dans une gamme de 1/5 à 2/3 de ses capacités de réserve.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, l'installation contient en outre, en amont du réacteur de traitement (1), des moyens de solubilisation des métaux des fluides à traiter, du type réacteurs en anaérobie, et/ou des moyens d'acidification (14).

L'installation selon la présente invention peut contenir un seul réacteur de traitement ou plusieurs réacteurs de traitement associés en parallèle (partage du débit) ou en série, notamment dans des applications industrielles. Si l'installation selon la présente invention contient plusieurs réacteurs de traitement, il est possible de dimensionner sélectivement chacun des ouvrages constituant la filière en sélectionnant un lit de biomasse à dominante mycélienne particulier (cocktail mycélien spécifique), des conditions de traitement particulières (pH, température), et en ajustant les paramètres de fonctionnement hydraulique et/ou rhéologiques (vitesse ascensionnelle et hauteur utile de matériau notamment).

Typiquement, l'installation peut comprendre deux réacteurs de traitement au sein de chacun duquel est réalisée une détoxification du fluide. Le premier réacteur de traitement peut alors constituer un ouvrage de dégrossissage où la majeure partie de la pollution métallique est écrêtée, et le second réacteur de traitement peut constituer un ouvrage d'affinage afin d'éliminer les métaux restants. Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, chacun des réacteurs peut être spécifique selon une gamme de concentration et le type de métaux à dépolluer.

Divers objets et avantages de la présente invention deviendront apparents pour l'homme du métier par le biais de références au dessin illustratif suivant :

la figure 1 est une vue schématique en coupe d'un réacteur (1) de traitement de fluide qui comprend des moyens d'injection (2) de fluide à traiter, une couche de sable (12) surmontée d'un lit fluidisé de biomasse (3) à dominante mycélienne fixée sur un support solide du type pouzzolane, un dispositif d'injection d'air (4) sous forme de bulles de différents diamètres tel qu'un surpresseur alimentant un système de diffusion d'air, des moyens d'extraction (5) du fluide détoxifié, des moyens d'injection (6) du

fluide de lavage, des moyens d'extraction (7) du fluide de lavage contenant au moins une partie de la biomasse chargée en métaux, et, en parallèle du réacteur de traitement (1), un bioréacteur (8) de culture en continu des micromycètes équipé de moyens de transfert (9) des micromycètes cultivés vers le réacteur de traitement (1).

Les moyens d'extraction du fluide (5) et les moyens d'extraction (7) du fluide de lavage contenant au moins une partie de la biomasse chargée en métaux peuvent être confondus en sortie du réacteur (1) dans le cadre de la présente invention, comme représenté sur la figure 1, et chacun des fluides extraits peut ensuite être dirigé vers un circuit d'extraction qui lui est propre, par exemple à l'aide d'un système de vannes. Avantageusement, le fluide à traiter peut être préalablement stocké dans une cuve de stockage (10) ou d'alimentation, avant d'être transféré, par exemple à l'aide de pompes, vers le réacteur de traitement (1). Le fluide à traiter peut subir un prétraitement à l'aide de moyens d'acidification (14), afin de favoriser la solubilisation des métaux.

Le réacteur de traitement (1) est avantageusement muni d'un circuit de recirculation des fluides à traiter, du type effluents ou boues, afin de favoriser la fluidisation et l'expansion du lit de biomasse (3) à dominante mycélienne. Une pompe de recirculation est alors avantageusement installée sur une cuve de reprise (11), que l'on munit de préférence de moyens d'agitation afin d'éviter la décantation des boues ou des effluents. La cuve de reprise permet notamment d'éliminer l'air en surplus avant la reprise du fluide à traiter par la pompe de recirculation. Les fluides traités peuvent être récupérés en surverse de la cuve de reprise (11), et peuvent être transférés, par exemple par gravité, dans une cuve d'extraction des boues ou d'effluents.

L'injection d'air (4) peut être réalisée directement dans le réacteur de traitement (1), ou peut être réalisée dans la conduite de recirculation, de préférence en aval de la pompe de recirculation. L'injection d'air (4) dans la conduite de recirculation permet de favoriser la dispersion de l'air au sein des fluides à traiter, et de limiter les passages préférentiels que peut provoquer une injection de gaz en un point du réacteur.

Le procédé selon la présente invention permet de traiter efficacement divers types de fluides, tels que des boues ou des effluents bruts urbains ou industriels, concentrés en métaux toxiques. Le procédé selon la présente invention est avantageusement utilisé pour traiter des effluents ou des boues à dominante urbaine,

notamment des boues issues d'un traitement biologique anaérobie ou aérobie, ou d'un traitement dit primaire ou physico-chimique. Les fluides pouvant être traités dans le cadre de la présente invention peuvent être plus ou moins chargés en MES, et peuvent présenter des teneurs comprises entre 5 et 30 g/L, avantageusement entre 5 et 15 g/L, en particulier entre 8 et 10 g/L.

Les métaux pouvant être traités par la présente invention sont de types divers, et peuvent se trouver en concentrations variables dans le fluide à traiter.

Le traitement des fluides selon la présente invention peut être réalisé en continu ou en discontinu (type batch). Lorsque le traitement est réalisé en continu, on procède continuellement à une alimentation du réacteur de traitement par le fluide à dépolluer et à une extraction du fluide partiellement ou totalement détoxifié. Le traitement est simplement interrompu pendant un court laps de temps au cours duquel on procède au lavage du lit de biomasse à l'aide d'un fluide de lavage afin d'entraîner au moins une partie de la biomasse chargée en métaux.

Lorsque le lit est sous forme fluidisée, le fluide à traiter est avantageusement mis en recirculation dans le réacteur de traitement.

Le réacteur de traitement (1) selon la présente invention est avantageusement un réacteur cylindrique d'axe vertical, d'une hauteur en général comprise entre 1 et 5 mètres, typiquement d'environ 2 à 4 mètres. Dans un mode de réalisation, on peut envisager une conception génie civil du réacteur de traitement (1). Par le terme de "cylindrique", on entend au sens de la présente invention une surface engendrée par une génératrice qui se déplace parallèlement à une direction fixe en s'appuyant sur un profil plan fixe perpendiculaire à la direction donnée. Ainsi, le périmètre de la base du réacteur de traitement (1) peut se présenter sous différentes formes, telles que la forme carrée ou rectangulaire.

L'introduction de fluide à traiter dans le réacteur de traitement (1) peut être réalisée par une rampe d'injection (2) équipée d'orifices de diamètre ajusté. L'introduction de fluide peut également être réalisée à l'aide d'un plancher crépiné, de préférence muni de plusieurs crépines réparties sur la section du réacteur de traitement (1). Les crépines ont des orifices de préférence compris entre 0,5 et 5 mm, encore plus préférentiellement entre 1 et 2 mm.

Dans un exemple de réalisation de la présente invention, comme cela est représenté dans la Figure 1, on place une couche de sable ou d'un matériau similaire dans le réacteur de traitement (1) sous le lit de biomasse (3) en culture fixée, avantageusement au-dessus des moyens d'injection du fluide à traiter, du type plancher crépiné. Le sable peut être du sable grossier, de granulométrie comprise entre 4 et 5 mm. La couche de sable ou de matériau granulaire similaire utilisé permet de supporter et maintenir le lit de biomasse (3) en culture fixée dans le réacteur de traitement (1), et d'améliorer la dispersion des boues ou des effluents dans le lit de biomasse.

Le lit de biomasse (3) selon la présente invention peut être fixe ou mobile. Lorsque le fluide à traiter est de l'eau ou un effluent présentant des teneurs en MES inférieures à 5 g/L, on utilise avantageusement un lit fixe.

Lorsque le lit de biomasse (3) est fixe, le réacteur de traitement (1) peut être à flux ascendant ou descendant. Le fluide à traiter peut ainsi être introduit en partie supérieure du réacteur et ce fluide est avantageusement mis en contact avec le lit de biomasse à dominante mycélienne par percolation, sur toute la hauteur du réacteur, de préférence d'une extrémité à l'autre du réacteur. Le fluide détoxifié est alors avantageusement récupéré à l'aide d'un dispositif de récupération (5), tel qu'un jeu de goulottes crénelées.

Lorsque le lit de biomasse (3) est sous forme mobile ou fluidisée, le réacteur de traitement (1) est de préférence à flux ascendant. Le lit de biomasse n'est alors plus compacté, mais se trouve à l'état expansé. Lorsque le support du lit de biomasse est un support granulaire inerte tel que la pouzzolane, le lit ne peut pas être mis en suspension par agitation mécanique, du fait du caractère friable du matériau support. Le lit est alors avantageusement mis sous forme fluidisée par recirculation des effluents ou des boues dans la colonne de traitement (1). Le débit de recirculation, qui est de préférence 10 à 100 fois supérieur au débit d'alimentation des fluides à traiter, permet, en complément du débit d'alimentation, d'atteindre au sein du lit de biomasse la vitesse minimale de fluidisation, vitesse au-delà de laquelle le lit devient expansé. Une fois le lit expansé, les matières en suspension peuvent le traverser, ce qui prévient le colmatage du réacteur de traitement (1).

Lorsque l'on utilise un lit de biomasse (3) sous forme fluidisée, le fluide à traiter est avantageusement introduit en partie inférieure du réacteur, de préférence à la

base du réacteur. Le fluide détoxifié est alors avantageusement récupéré en partie supérieure du réacteur, par exemple par surverse, à l'aide d'un dispositif de récupération (5), tel qu'un jeu de goulottes crénelées. Le fluide détoxifié, partiellement ou quasi-totalement, peut également être récupéré à partir d'une conduite de recirculation des fluides (comme représenté sur la Figure 1).

Avantageusement selon l'invention, la biomasse est fixée sur un support solide inerte permettant de privilégier son développement. Le support permet ainsi de faciliter la concentration de la biomasse. En effet, il a été validé que la croissance des micromycètes et la rétention efficace des métaux provenant des fluides à traiter étaient améliorées par la présence d'un support solide inerte à la surface duquel les micromycètes et donc les métaux retenus dans leur chitine peuvent se fixer. Typiquement, le support solide est un support granulaire inerte, de granulométrie comprise entre 1 et 3 mm, de préférence de l'ordre de 2 mm. Le support solide peut être tamisé avant d'être injecté dans le réacteur. De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, le support utilisé est un support à base de pouzzolane, de préférence ayant une granulométrie comprise entre 1 et 3 millimètres. De préférence, on utilise un support ayant une répartition granulométrique la moins dispersée possible.

Les biomasses utilisées peuvent être isolées depuis le sol ou divers systèmes écologiques préexistants. Les micromycètes permettant de générer la biomasse à dominante mycélienne peuvent être de genres divers. Les micromycètes sont des microorganismes particulièrement adaptés pour la rétention de divers métaux, et sont avantageusement utilisés dans le cadre de la présente invention sous forme de consortium mycélien. Typiquement, on procède au développement simultané d'un ensemble d'espèces synergiques de micromycètes. Le type de micromycètes injectés dans le réacteur de traitement est déterminé en fonction de la nature des fluides à traiter et des types de métaux que l'on veut fixer. Avantageusement selon l'invention, les métaux à éliminer se fixent par adsorption dans les parois cellulaires des champignons, plus particulièrement au niveau des constituants prépondérants de la paroi cellulaire, i.e. dans la chitine des champignons.

Par le terme de « micromycètes », on fait référence à des microorganismes, par opposition aux champignons supérieurs. On entend à la fois la notion de mycélium qui

est l'appareil végétatif, et les spores (appareil reproducteur). On entend de plus tout champignon inférieur, utilisé en quantité suffisante pour contribuer à la détoxification des boues ou des effluents, cette détoxification étant évaluée par des techniques appropriées à la portée de l'homme du métier. Ainsi, les espèces citées dans le cadre de la présente invention sont à considérer comme des exemples non limitatifs, l'invention couvrant l'utilisation d'espèces dont l'activité de rétention des métaux est démontrée. Dans la description qui suit, on utilisera indifféremment le terme micromycète ou mycélium (mycélia au pluriel) par souci de simplicité.

De manière préférée, en ce qui concerne les micromycètes, on inclut tout particulièrement des espèces qui peuvent être sélectionnées par des protocoles de sélection appropriés. Cette sélection de souches ensuite mises en culture facilite la production en grande quantité d'une préparation mycélienne active pour adsorber les pollutions toxiques des solutions à traiter. Une fois la sélection de souches effectuée, une préparation d'au moins une de ces souches sera administrée aux fluides à traiter à la mise en œuvre de l'installation.

Parmi les micromycètes efficaces pour dépolluer les fluides, certaines espèces peuvent être retrouvées dans des boues de station d'épuration. On parle de micromycètes endogènes. Mais, en général, ces micromycètes sont présents en quantité insuffisante dans ces boues pour les détoxifier de manière suffisante. Et, ils ne sont pas implantés dans des conditions favorisant le mode de métabolisme recherché pour une fixation optimale des pollutions métalliques. Certaines espèces peuvent être également obtenues à partir d'autres sources biologiques.

Avantageusement selon la présente invention, on met en contact le fluide que l'on veut détoxifier avec la biomasse sur toute la hauteur sélectionnée au cœur du réacteur de traitement, par exemple au moyen de la fluidisation. Une recirculation permet d'assurer un contact quasi-permanent pendant le temps de séjour défini.

La détoxification des fluides peut être réalisée au sein du réacteur de traitement en aérobie ou en anaérobie. Le réacteur de traitement (1) contient ainsi avantageusement un dispositif d'injection de gaz (4) sous forme de bulles, qui sont avantageusement de différents diamètres. Le dispositif d'injection de gaz (4) est de préférence agencé au voisinage immédiat de la partie inférieure du réacteur, en particulier lorsque l'on utilise un lit fluidisé de biomasse. Le dispositif d'injection de

gaz (4) se présente avantageusement sous la forme d'un surpresseur, de préférence muni d'un clapet anti-retour afin d'éviter la remontée des boues ou des effluents au niveau du surpresseur.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le réacteur de traitement (1) est en aérobie. Un système venturi peut alors être utilisé pour permettre l'introduction directe d'air atmosphérique dans le réacteur (1). L'introduction d'air par un compresseur ou une soufflante dans le flux du liquide à traiter peut également être utilisé avec ou sans venturi. Le dispositif d'injection d'air (4) permet à la fois de fournir l'oxygène nécessaire au développement de la biomasse et de mettre en suspension les particules supports de microorganismes lorsque l'on utilise un lit fluidisé de biomasse.

De manière particulièrement préférée selon la présente invention, la détoxification est réalisée avec une oxygénation de l'ordre de 0,2 à 2 mg/L d'oxygène dissous, encore plus avantageusement entre 0,5 et 1,5 mg/L, par exemple de l'ordre de 1 mg/L.

Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, le réacteur de traitement (1) est en anaérobie. On utilise alors avantageusement un cocktail de mycètes se développant dans des conditions d'anaérobie ou d'anaérobie stricte. Le gaz injecté dans le réacteur (1) peut alors être de l'hydrogène ou du méthane. Ce gaz peut être mis en recirculation dans le réacteur (1), notamment lorsque l'on utilise un lit fluidisé de biomasse.

La détoxification peut être réalisée dans des plages de température allant de 20 à 50 °C, avantageusement à température ambiante. La détoxification des fluides, tels que les boues, dans le réacteur peut être réalisée à pH neutre, avantageusement à un pH de l'ordre de 6 à 8. Elle peut être également effectuée à pH acide, par exemple à un pH de l'ordre de 4 à 6, afin d'augmenter les performances épuratoires des micromycètes. Le pH du réacteur de traitement peut alors être régulé à l'aide d'un acide minéral du type acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, ou d'un acide organique du type acide acétique.

Avantageusement selon la présente invention, on mesure les teneurs en MES en entrée et en sortie de réacteur afin de s'assurer que les fluides tels que les boues ne sont pas retenus dans le lit de biomasse à dominante mycélienne, et que la biomasse est en

mesure d'exercer son pouvoir adsorbant. La mesure des teneurs en MES en entrée et en sortie de réacteur représente un bon indicateur du colmatage de la colonne.

Avantageusement selon la présente invention, la nature et/ou la granulométrie du support solide, la hauteur du lit, la vitesse et le débit du fluide à traiter ou à recirculer, le taux d'expansion du lit lorsque l'on utilise un lit de biomasse sous forme mobile, ou encore le temps de contact du fluide à traiter dans le réacteur, sont choisis de manière à exercer une adsorption efficace des métaux, de préférence de l'ordre de 20 à 99 %, en particulier de 45 à 85 %.

Selon un exemple de réalisation de la présente invention, un effluent ou une boue contient en entrée des teneurs en zinc de l'ordre de 1000 mg/kg de matières sèches, des teneurs en cuivre de l'ordre de 600 mg/kg de matières sèches, et des teneurs en chrome de l'ordre de 6180 mg/kg de matières sèches. En sortie du réacteur de traitement, après avoir mis en œuvre le procédé selon la présente invention pendant au moins 1 journée (24h), l'effluent ou la boue peut contenir des teneurs en zinc de l'ordre de 150 mg/kg de matières sèches, des teneurs en cuivre de l'ordre de 96 mg/kg de matières sèches, et des teneurs en chrome non détectables. Les taux de rétention des métaux sont alors respectivement de l'ordre de 85 % pour le zinc, de 84 % pour le cuivre, et d'environ 100 % pour le chrome. Suite à l'opération de lavage, au moins 75 à 85 % de la pollution métallique se retrouvent dans le concentrat de pollutions métalliques entraîné hors du réacteur de traitement. Ce pourcentage évolue dans le temps.

Avantageusement selon la présente invention, l'opération de lavage est un lavage partiel, visant à détacher 50 à 80 % de la biomasse qui s'est développée sur les grains. La pollution métallique est récupérée au fur et à mesure du temps dans le concentrat de pollutions métalliques entraîné hors du réacteur de traitement, suite aux différents lavages réalisés.

Typiquement, le temps de contact dans le réacteur de traitement (1) est de l'ordre de quelques heures à quelques jours, avantageusement de 1 à 2 jours. La hauteur du lit de biomasse au repos peut être déterminée en fonction du temps de contact et de la vitesse du fluide dans le réacteur de traitement.

Typiquement, le réacteur de traitement (1) est rempli de 30 à 70 %, avantageusement de 50 à 60 %, de matériau granulaire du type pouzzolane qui va constituer le support solide du lit de biomasse.

Dans un mode de réalisation particulier selon la présente invention, le lit de biomasse est sous forme fluidisée et l'injection de fluide à traiter, ainsi que l'injection de gaz tel que l'air, dans le réacteur conduisent à une expansion du matériau adsorbant en créant un lit mobile de biomasse à dominante mycélienne. Avantageusement, le fluide est mis en recirculation dans le réacteur de traitement (1), de préférence avec un débit de recirculation 10 à 100 fois supérieur au débit d'alimentation des fluides dans le réacteur, afin de favoriser la fluidisation et l'expansion du lit.

Typiquement, la vitesse du fluide dans le réacteur est choisie en fonction du taux de rétention des métaux que l'on souhaite obtenir, et/ou en fonction du temps de contact.

Avantageusement selon la présente invention, après avoir fait circuler le fluide à traiter sur le lit de biomasse à dominante mycélienne en culture fixée pendant un certain temps, conduisant ainsi à la rétention de métaux toxiques par adsorption, on procède à au moins un lavage du lit de biomasse à l'aide d'un fluide de lavage, tel que l'eau, que l'on injecte au sein du réacteur de traitement (1). La nature du fluide de lavage utilisé dépend du milieu et des espèces mycéliennes sélectionnées, ainsi que des contraintes d'exploitation et des caractéristiques que l'on veut donner au concentré de pollutions métalliques (pH du concentré).

Typiquement, le lavage du lit est réalisé tous les 1 à 3 jours. La fréquence du lavage dépend notamment de la nature et de la concentration des boues ou effluents à traiter, du volume du réacteur de traitement et du lit de biomasse, des contraintes d'exploitation et du niveau de dépollution recherché. Les fréquences de lavage peuvent être périodiques, mais ne le sont pas nécessairement. On utilise généralement des fréquences périodiques de lavage lorsque le procédé selon la présente invention est mis en œuvre de manière automatisée.

Avantageusement selon la présente invention, les opérations de lavage du lit sont déclenchées lorsque l'on constate une élévation de perte de charge dans le réacteur (1) et/ou une augmentation du rapport de la teneur en MES du fluide en sortie de réacteur par rapport à la teneur en MES du fluide en entrée de réacteur (1). En effet,

une élévation de perte de charge dans le réacteur de traitement, typiquement de l'ordre de 20 à 50 %, avantageusement de 40 à 50 %, ou une augmentation de la teneur en MES du fluide en sortie, typiquement de l'ordre de 10 à 20 %, par rapport à la teneur en MES initiale du fluide à traiter, sont des indicateurs fiables de colmatage du lit, et de l'obstruction du passage du fluide dans le réacteur. La flexibilité du procédé dépend de la concentration et de la qualité de la boue que l'on a à traiter.

Ainsi, le suivi de la teneur en MES du fluide en entrée et en sortie du réacteur de traitement, ainsi que le suivi de la mesure de pression en un point du réacteur (permettant de déterminer la perte de charge) permettent de déterminer quand le lavage du lit doit être effectué et à quelle fréquence. Typiquement, des capteurs de pression digitale permettent de déterminer quand doit être déclenché le lavage. A la place du suivi de la teneur en MES du fluide en entrée et en sortie du réacteur, on peut également suivre la teneur du fluide en MS (Matières Sèches), en MV (Matières Volatiles), ou en MVS (Matières Volatiles Sèches), ou encore utiliser des indicateurs détournés.

De manière générale, on procède au lavage du lit de biomasse après avoir atteint une valeur seuil de perte de charge dans le réacteur de traitement (1) et/ou une valeur seuil du ratio de la teneur en MES du fluide en sortie par rapport à la teneur en MES du fluide en entrée du réacteur (1).

Dans un mode de réalisation bien particulier selon la présente invention, lorsque les fluides à traiter sont particulièrement riches en métaux et présentent alors des teneurs en métaux de l'ordre du g/L, le suivi du taux de saturation des sites d'adsorption du lit et de la teneur en métaux des fluides en entrée-sortie peuvent être utilisés comme facteurs limitants permettant de déterminer quand doivent être déclenchées les opérations de lavage du lit. Avantageusement, on peut mettre en œuvre une analyse des métaux en ligne, permettant ainsi d'obtenir une indication précise des besoins des séquences de lavage.

De manière générale, lorsque les teneurs en métaux des fluides à traiter sont de l'ordre de la centaine de mg/L, on utilise avantageusement comme facteurs limitants le suivi de la teneur en MES du fluide en entrée et en sortie du réacteur de traitement, ainsi que le suivi de la perte de charge dans le réacteur, pour déterminer quand

procéder au lavage du lit de biomasse. Le suivi de la turbidité des fluides peut également être utilisé comme facteur limitant.

Les conditions hydrauliques du fluide de lavage, telles que la vitesse d'écoulement ou le débit du fluide de lavage, sont choisies de manière à obtenir une désorption efficace des métaux par entraînement d'au moins une partie de la biomasse chargée en métaux, avantageusement par entraînement d'au moins 50%, encore plus avantageusement d'au moins 70%, en particulier d'au moins 80%, de la biomasse chargée en métaux. Avantageusement selon la présente invention, le lavage est réalisé dans des conditions d'écoulement plus rapides que lors de la phase d'adsorption, afin de décrocher au moins une partie de la biomasse des grains du support, et d'entraîner hors du réacteur un concentré de pollutions métalliques toxiques.

Le procédé de détoxification selon la présente invention permet de séparer et d'entraîner hors du réacteur de traitement (1) un concentrat de pollutions métalliques présentant un volume très faible par rapport au volume de fluide à traiter en entrée du réacteur. Avantageusement, le procédé permet de concentrer les métaux dans un volume de 10 à 1000 fois, de préférence de l'ordre de 100 fois, plus faible que le volume de boues ou d'effluents à traiter. Un des grands intérêts du procédé selon la présente invention réside dans le fait que l'on peut réduire efficacement le volume des déchets dont l'on veut se débarrasser.

Le lavage selon la présente invention permet de décolmater le lit de biomasse et de poursuivre le traitement des fluides à détoxifier. Avantageusement selon la présente invention, la vitesse d'écoulement ou le débit du fluide de lavage dans le réacteur sont choisis de manière à revenir à l'issue du lavage aux conditions initiales de teneur en MES des fluides et de perte de charge dans le réacteur. Dans un exemple de réalisation de la présente invention, le lavage est réalisé jusqu'à ce que les teneurs en MES du fluide en entrée et en sortie du réacteur ne diffèrent pas plus de 10%, et/ou que la perte de charge dans le réacteur ne soit pas majorée de plus de 10 %.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit fixe. Le lavage peut alors être réalisé à contre-courant ou à co-courant dans le réacteur de traitement (1). Dans un exemple de réalisation particulier, la vitesse d'écoulement du fluide de lavage est 20 à 25 fois supérieure à la vitesse d'écoulement du fluide lors de la phase d'adsorption.

Typiquement, la vitesse d'écoulement du fluide de lavage est d'environ 50 m/h lors de la phase de désorption, pour une vitesse de passage du fluide sur le lit de biomasse d'environ 2 m/h lors de la phase d'adsorption.

Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit mobile ou expansé. Le fluide de lavage est alors injecté en partie inférieure du réacteur. Dans un exemple de réalisation particulier, le taux d'expansion du lit est de l'ordre de 50% durant l'opération de lavage pour une boue présentant une teneur en MES de l'ordre de 10%, alors que le taux d'expansion du lit est de l'ordre de 20 % durant la phase d'adsorption des métaux. Dans un autre exemple de réalisation de la présente invention, le taux d'expansion du lit est de l'ordre de 35% durant l'opération de lavage pour une eau faiblement chargée en MES, alors que le taux d'expansion du lit est de l'ordre de **15** % durant la phase d'adsorption des métaux.

Avantageusement selon la présente invention, le procédé selon la présente invention permet de toujours laisser dans le réacteur une partie de la biomasse à dominante mycélienne en culture fixée, permettant ainsi de réutiliser la biomasse restante et de renouveler beaucoup plus aisément la biologie mycélienne pour les opérations de traitement ultérieures. On procède ainsi avantageusement à un lavage sommaire ou partiel du lit de biomasse à dominante mycélienne dans le cadre de la présente invention.

Sans se limiter à une telle interprétation, la Demanderesse a observé que plus le support était colonisé et plus la biomasse à dominante mycélienne avait exercé son pouvoir d'adsorption et de métabolisation des métaux, plus facilement se faisait le décrochement d'une partie de la biomasse chargée en métaux et l'entraînement hors du réacteur d'un concentré de pollutions toxiques. Ainsi, la simple injection du fluide de lavage dans le réacteur dans des conditions d'écoulement rapide permet de décrocher une partie de la biomasse concentrée en métaux.

Le fluide de lavage chargé en métaux est récupéré, après avoir circulé sur le lit de biomasse, à l'aide d'un dispositif d'extraction (7) du fluide de lavage. Il peut être par exemple recueilli par surverse en partie supérieure du réacteur à l'aide d'un dispositif de récupération, tel qu'un jeu de goulottes crénelées, lorsque l'injection du fluide de lavage se fait en partie inférieure du réacteur. Le fluide de lavage chargé en

métaux peut également être récupéré à partir d'une conduite de recirculation des fluides (Figure 1).

Dans un exemple de réalisation de la présente invention, on peut utiliser une cuve intermédiaire (11) qui se trouve sur une boucle de recirculation entre les moyens d'injection (6) du fluide de lavage et les moyens d'extraction (5) du fluide.

La séquence de lavage peut ainsi se dérouler comme suit. On interrompt momentanément le passage du fluide à traiter sur le lit de biomasse, et on procède à la vidange de la cuve intermédiaire (11), que l'on remplit ensuite avec de l'eau de lavage, par exemple des effluents en sortie de station d'épuration qui sont peu chargés. Puis, on met en circulation l'eau de lavage dans le réacteur (1) en la faisant passer sur le lit de biomasse (3), par exemple à un débit de 350 L/h (40% de la pompe) pendant 15 minutes. Puis, on procède à nouveau à la vidange de la cuve intermédiaire (11), que l'on remplit ensuite avec de l'eau de lavage, et on récupère le concentré de pollutions toxiques dans une cuve annexe. Puis, on met à nouveau en circulation l'eau de lavage dans le réacteur (1) en la faisant passer sur le lit de biomasse (3), à un débit plus important que lors de la première séquence de lavage, par exemple à un débit d'environ 435 L/h (50% de la pompe) pendant 15 minutes. Puis, on procède à nouveau à la vidange de la cuve intermédiaire (11), que l'on remplit ensuite avec de l'eau, et on récupère le concentré de pollutions toxiques dans une cuve annexe.

Plusieurs passages du fluide de lavage sur le lit de biomasse peuvent ainsi être réalisés dans le cadre de la présente invention, avant de reprendre le traitement des fluides à détoxifier par adsorption des métaux dans le réacteur.

Avantageusement selon la présente invention, les micromycètes sont cultivés en parallèle de façon continue dans un bioréacteur de culture en continu des micromycètes (8), séparé du réacteur de traitement (1), et les micromycètes sont injectés dans le réacteur de traitement (1) à partir dudit bioréacteur (8), avantageusement à l'aide de moyens de transfert (9). L'injection des micromycètes vers le réacteur (1) est réalisée de préférence de manière gravitaire, ou à l'aide de vannes que l'on ouvre et ferme avec un débit fixé ou, à défaut, la technologie de pompage permet de conserver les microorganismes injectés dans un métabolisme favorable. La culture en continu des micromycètes dans un bioréacteur permet

d'assurer le renouvellement continu et permanent de la biomasse mycélienne par bio-augmentation dans le réacteur (1). On privilégie ainsi une reproduction des espèces mycéliennes in situ, et un déploiement végétatif anabolique des mycélia, sans inoculation extérieure par l'ajout de bioadditifs dans le réacteur. De préférence, on cherche à générer une auto-stabilisation des espèces mycéliennes dans le réacteur de traitement (1).

Avantageusement, le réacteur de traitement (1) et le bioréacteur (8) sont inoculés dès leur mise en service. De préférence, le réacteur de traitement est inoculé dès sa mise en service à l'aide de micromycètes produits dans des conditions spécifiques. Typiquement, on inocule dans le réacteur (1) de 0,5 à 15 %, avantageusement de 3 à 6 %, en particulier de 4 à 6 %, de micromycètes, de préférence sous forme de cocktail mycélien, par rapport au volume du mélange de boues ou d'effluents et de matériau granulaire du type pouzzolane présents dans le réacteur (1). Les injections de micromycètes dans le réacteur de traitement (1) depuis le bioréacteur (8) sont réalisées de préférence périodiquement, par exemple tous les 10 à 15 jours. La biomasse dans le réacteur de traitement (1) est ainsi régulièrement régénérée.

Les fluides à traiter sont avantageusement enrichis avec des nutriments (source de carbone, d'azote,...) ou des substrats carbonés du type mélasse, de préférence mélasse de l'industrie sucrière, amidon, ou extraits de malt. Les nutriments ou substrats carbonés sont avantageusement injectés dans le bioréacteur (8), et peuvent également être injectés directement dans le réacteur de traitement (1).

La quantité de micromycètes injectés dans le réacteur de traitement à partir du bioréacteur (8) est déterminée de manière à toujours avoir une concentration d'espèces suffisantes pour assurer la rétention des pollutions métalliques par adsorption. De nouvelles espèces sont ainsi injectées régulièrement dans le réacteur de traitement (1) afin de régénérer en permanence les mycélia, notamment afin de se substituer aux champignons qui ont assimilé trop de métaux et qui sont par conséquent lysés. En effet, il a été découvert qu'il existait une dose létale en métaux pour les champignons, et que les champignons subissaient en général une intoxification et une lyse après avoir assimilé une dose en métaux supérieure à cette dose létale.

Selon une réalisation, des apports répétitifs de biocatalyseurs pourront être automatiquement réalisés au cours du process. Dans ce cas, des fluides, tels que les

boues, chargés en micromycètes (application de l'inoculation au premier jour) servent eux-mêmes d'inoculum. Toutefois, dans certains cas, compte tenu de la richesse et de la complexité naturelle des boues ou effluents en microorganismes, les cultures de micromycètes peuvent ne pas être suffisamment spécifiques (développement anarchique en présence des nutriments d'une flore non-spécifique et non-répétitive). On utilisera alors de préférence un mélange entre une flore de champignons « exogènes » sélectionnés et d'une autre flore « endogène » amplifiée et régulée par les nutriments. Le procédé permet alors de surdoser en permanence le « principe actif » et de maintenir la performance technique malgré des variations dans les flux ou la composition des fluides à détoxifier. Le bioréacteur (8), permettant la production sur site et/ou l'injection en continu de microorganismes dans le réacteur (1), permet une colonisation permanente et optimale des boues. Par rapport à la définition du mode chemostat (une culture en milieu renouvelé) qui implique une seule inoculation au premier jour et ensuite une autosuffisance, il s'agit d'une sécurité supplémentaire.

Au démarrage de l'installation, le système est ensemencé par un cocktail sélectionné et adapté au type de fluide à détoxifier. Cette étape permet la mise en route de l'installation car elle génère le fonctionnement autonome de l'ensemble.

La culture en continu des micromycètes dans le bioréacteur (8) est de préférence réalisée en aérobie. Le bioréacteur (8) est spécialement configuré pour la culture en continu des micromycètes. Le bioréacteur (8) fonctionne suivant le principe analogue au "lit à ruissellement", en utilisant de préférence un support à garnissage avantageusement lamellaire, ou encore un support plastique sous forme de bande, permettant le développement d'une biologie mycélienne. Ce bioréacteur, qui pourrait être nommé "lit mycélien", est utilisé pour cultiver le cocktail mycélien sur support aéré après avoir été sélectionné pour chaque type de fluide à traiter.

La taille du bioréacteur (8) est dépendante du flux à traiter, mais aussi de la qualité et/ou de la composition des effluents à traiter. Le bioréacteur (8) est en général de faible volume par rapport au réacteur de traitement (1). Typiquement, le bioréacteur (8) occupe un volume utile 50 à 500 fois, avantageusement 50 à 100 fois, plus petit que le réacteur de traitement (1) principal. Par exemple, le volume utile du bioréacteur (8) peut être de l'ordre de 1 m^3, pour un volume de réacteur (1) de l'ordre de 50 m^3. Une quantité appropriée de préparation mycélienne est transférée à l'aide de la conduite (9)

dans le réacteur de traitement (1). La préparation mycélienne produite dans le bioréacteur (8) comprend des spores et des mycélia.

Le volume de fluide traité dans le réacteur de traitement correspond à un temps de séjour déterminé, et il est ensemencé par les spores et le mycélium produits in situ.

Le bioréacteur (8) de production de mycélia en continu doit être capable de fournir à la biomasse qu'il contient et qui s'y développe, la quantité d'oxygène dont elle a besoin. Il s'agit de mélanger trois phases : une phase aqueuse (le milieu de culture), une phase gazeuse (le gaz d'oxygénation des mycélia, typiquement de l'air), une phase biotique constituée par la biomasse à majorité mycélienne.

Le bon déroulement du procédé est lié aux phénomènes de transferts entre les cellules (mycélia et spores) et le milieu de culture. Il s'agit tout d'abord de transfert de matière, du milieu extérieur vers la cellule pour ce qui est du substrat et des composés du milieu de culture nécessaires à la croissance cellulaire, en sens inverse pour les produits du métabolisme des cellules en culture. Pour que les transferts puissent s'effectuer correctement, la répartition des cellules dans le milieu de culture doit être la meilleure possible. En culture aérobie des mycélia, c'est le gaz d'oxygénation qui crée la turbulence et permet le maintien des cellules en suspension homogène. La géométrie du bioréacteur est conçue pour que le transfert d'oxygène soit le plus efficace possible.

L'apport de nutriments permet de favoriser le développement des microorganismes micromycètes et exerce donc une influence sur le comportement cinétique de la population mycélienne présente.

Pour que les microorganismes soient répartis de façon homogène, que l'oxygène nécessaire soit apporté et la température maintenue, on utilise des moyens de transfert appropriés. Au fur et à mesure que le développement mycélien se poursuit, la concentration cellulaire augmente, la concentration en produits synthétisés par les microorganismes aussi, tandis que le milieu s'appauvrit en substrat. Quel que soit le microorganisme, le bioréacteur (8) est conçu pour permettre un contact aussi bon que possible entre les deux phases biotique et abiotique du système. Le bioréacteur (8) comprend typiquement, à l'entrée d'air, un système de filtration de l'air, destiné à éviter une contamination par des microorganismes non souhaitée. Cette filtration est effectuée pour des microorganismes bactériens aériens de taille supérieure ou égale à

0,22 µm, ou des microorganismes de type levures aériennes de taille supérieure ou égale à 0,44 µm.

Durant le traitement des fluides dans le réacteur de traitement (1), les caractéristiques rhéologiques et chimiques du milieu changent, ce qui entraîne des modifications de fonctionnement, les transferts ne s'effectuant plus de la même façon. Il est donc recommandé d'agir sur les modalités de fonctionnement pour faire en sorte que la population mycélienne soit à tout moment dans les meilleures conditions et que son comportement cinétique soit optimal au sein du réacteur de traitement (1) : débit d'air, et/ou ajout de substrats, voire ajout de réactifs, et/ou régulation de la température et du pH (toutes ces opérations étant facilement automatisables). Le réacteur de traitement (1) est conçu en fonction du type de processus qui doit s'y dérouler.

Le bioréacteur instaure le régime établi du procédé décrit. Lorsque le régime établi est atteint (niveau de performance d'adsorption des métaux attendu), l'apport régulier d'une quantité suffisante de fluides tels que les boues (substrat pour la flore) permet de maintenir la population mycélienne à un degré de performance constant.

Le bioréacteur (8) peut se présenter sous des formes très variées, telle qu'une colonne cylindrique, de hauteur variable selon les flux dimensionnants : air, surface du garnissage de contact. Il comprend par exemple trois parties : une partie basse permettant de collecter un liquide chargé de mycélium, pompé puis reversé dans la partie haute de la colonne qui forme un système de pulvérisation (rampe d'aspersion conçue de telle manière que les mycélia ne soient pas morcelés). La partie centrale contient un garnissage de type structuré ou autre, permettant d'optimiser l'implantation de la population cultivée, sa fixation et son développement dans des conditions favorables. Ce garnissage peut être de différents types et de différents matériaux, l'essentiel étant de permettre la fixation des mycélia.

Cette aspersion générée par une recirculation du liquide (via une pompe) permet son ruissellement sur le garnissage de la tour et humidifie ainsi les mycélia qui adsorbent les composants du liquide.

Ce bioréacteur (8) est de préférence surmonté d'un couvercle de type toit laissant passer librement le flux d'air mais prévenant des chutes pluviales.

Les échanges sont favorisés par un contre-courant entre l'air et le liquide concentré percolant sur le garnissage. Une thermorégulation peut-être nécessaire dans

le cas où le bioréacteur (8) ne serait pas protégé du gel. Avantageusement selon la présente invention, le bioréacteur (8) est chauffé et calorifugé.

Le bioréacteur (8) est conçu de manière à obtenir une consommation très limitée d'inoculum à implanter, du fait de l'autonomie du système qui fonctionne en recirculation permanente, cette recirculation assurant un contact optimal pour la population mycélienne avec les constituants favorisant son développement.

Un suivi analytique biologique ponctuel permet de vérifier la croissance des différentes espèces de mycélia constitutives du cocktail sélectionné.

Un suivi analytique chimique, existant sur les stations de traitement présentant des teneurs en métaux élevées, permet de se situer sur les performances du système. Le temps de détoxification est prédéfini selon les caractéristiques initiales, mais peut varier selon les variations de flux traité en amont. C'est un système qui s'adapte parfaitement à ce genre de fluctuation : les suivis analytiques permettent de s'assurer du bon rendement de détoxification.

Dans un mode réalisation particulier de la présente invention, le procédé comprend en outre une étape préalable de solubilisation des métaux des fluides à traiter. En effet, selon la forme des métaux dans les fluides à traiter, il sera nécessaire de transporter ces métaux vers la phase soluble. Des études ont déjà démontré qu'un relargage des métaux constitutifs des sols sous forme de lixiviats (phase soluble concentrée) était provoqué dans des milieux soumis à une anaérobiose.

Aussi, en prétraitement de l'installation de détoxification, il peut s'avérer nécessaire dans certains cas (selon la forme complexée du métal dans le fluide tel que la boue) de traiter le fluide sur un étage en anaérobiose avec des cinétiques variables pouvant aller de quelques minutes à quelques heures, voire davantage. Dans cet étage, des espèces mycéliennes ou des levures habituellement rencontrées dans des digesteurs pourront être implantées afin de cibler une décontamination d'un métal ou d'un micro polluant organique. Un tel prétraitement peut permettre de dissoudre ledit métal et de traiter sur l'étage de détoxification la partie dissoute (substrat plus accessible). La mise en œuvre de cette technologie ne peut être réalisée que dans les cas où la déphosphatation physico-chimique a été mise en œuvre sur la filière eau. Dans le cas

où une déphosphatation biologique existe sur la filière eau, cette étape d'anaérobiose ne peut pas être mise en œuvre sans empêcher le relargage du phosphore.

Il sera également envisagé selon les performances atteintes avec l'étage de dissolution du métal de ne traiter que le surnageant (concentré en métaux) en ayant au préalable séparé via une étape complémentaire le culot et le surnageant (à envisager dans le cas par exemple où 50 à 90 % du métal initialement concentré dans les fluides tels que les boues passent dans la phase dite «aqueuse »).

Un prétraitement par acidification peut également être envisagé afin d'améliorer la solubilisation des métaux des fluides à traiter.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif et illustrent la présente invention.

Exemples de réalisation de l'invention :

Exemple 1 :

Conditions opératoires générales

L'essai a été réalisé dans un fermenteur de laboratoire (volume utile, 4 L). La pouzzolane représente 60 % de la hauteur du réacteur ou « colonne ». Ce support est configuré comme un filtre entre deux plaques percées. Le système est continu : l'alimentation et l'évacuation des boues sont assurées par des pompes. Les débits entrée/sortie sont fixés à 2 mL/min. L'aération est assurée par un bullage (aération non-quantifiée).

Souches fongiques

L'inoculum est constitué par 3 micromycètes. Il s'agit des genres *Mucor* et *Aspergillus*.

Design

A $T_{0\ jour}$, les boues sont enrichies avec 5 % de mélasse (mélasse à 80 g/L). Ces boues sont inoculées avec 3 % de micromycètes (pied de cuve). Le système fonctionne

ensuite sur le mode Batch pendant 3 jours. Après, le système continu est mis en place pendant 25 h. Cela permet de traiter environ 3 L de boues.

Analyses

Les boues à T_{0jour} (non traitées) et à $T_{25heures}$ sont envoyées au laboratoire pour dosages du Ni et Cr.

Résultats

Les dosages du Ni et du Cr (en mg/L) figurent dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 :

	Boues T_{0jour} non traitées	Boues $T_{25heures}$ traitées
Ni	2,3	0,5
Cr	6180	1

Dans cette configuration opératoire, les rendements de capture sur le lit de biomasse à dominante mycélienne fixée sur le support à base de pouzzolane figurent dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 :

	Rendement capture (%)
Ni	78
Cr	Voisin de 100

Ces résultats nous indiquent clairement que la détoxification avec le procédé selon la présente invention est très efficace.

Exemple 2 :

Une installation selon la présente invention contient un réacteur de traitement (1) de l'ordre de 60 L, ayant une hauteur de 1,60 m pour 150 mm de diamètre, comprenant un plancher crépiné muni de 3 crépines réparties sur toute la section du réacteur, les crépines ayant des orifices de l'ordre de 1 mm. Le plancher crépiné est surmonté d'une couche de sable ayant une granulométrie de l'ordre de 5 mm, surmontée d'un lit de biomasse en culture fixée sur de la pouzzolane de granulométrie de l'ordre de 2 mm. La hauteur de pouzzolane dans le réacteur est d'environ 1 m au repos.

Des micromycètes de genre *Mucor* et *Geotricum* et des levures *Candida* sont injectés dans le réacteur.

La colonne de traitement est munie d'un circuit de recirculation permettant l'expansion et la fluidisation du lit de biomasse. La pompe de recirculation fonctionne dans une gamme comprise entre 0 et 700 L/h, et fonctionne avantageusement à un débit d'environ 300 L/h.

La pompe d'alimentation, qui permet d'alimenter les boues à traiter dans la colonne, fonctionne dans une gamme comprise entre 0 et 100 L/h. Les boues à traiter, qui présentent des teneurs en MES de 8 à 10 g/L, sont tout d'abord admises dans une cuve d'alimentation agitée, de préférence ayant un pH acide, et sont ensuite injectées dans le réacteur de traitement via la pompe d'alimentation. Les boues sont enrichies avec des extraits de malt. Pour 20 litres de pouzzolane, on peut utiliser un débit d'alimentation de l'ordre de 20 L/jour. Le temps de séjour est alors d'environ 24h dans le réacteur de traitement. Avantageusement, la pompe fonctionne quelques minutes (environ 5 minutes) toutes les 3-4 heures.

L'installation est munie d'un surpresseur (gamme 4 à 6 m^3/h) afin d'injecter dans la conduite de recirculation de l'air nécessaire au fonctionnement biologique du cocktail aérobie de micromycètes.

Les boues traitées peuvent être récupérées par surverse, à l'extrémité supérieure du réacteur de traitement, ou en surverse d'une cuve de reprise placée sur la boucle de recirculation.

Le lit de biomasse est sous forme fluidisée. Le taux d'expansion du lit est de l'ordre de 35% lors du traitement des boues par adsorption des métaux. Au bout d'un certain temps, on interrompt le passage des boues sur le lit de biomasse et on procède au lavage du lit à l'eau, avec un taux d'expansion du lit de l'ordre de 50%.

Les rendements de rétention sont de l'ordre de 73% pour le cadmium, de 72% pour le nickel et de 77% pour le chrome.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détoxification de fluide chargé en métaux par adsorption des métaux par passage sur un lit de biomasse à dominante mycélienne fixée sur un support solide dans un réacteur de traitement, comprenant la mise en contact du fluide à traiter avec le lit de biomasse à dominante mycélienne, et la récupération du fluide détoxifié, caractérisé en ce que, par intermittence, on interrompt le passage du fluide sur le lit de biomasse et on procède au lavage du lit de biomasse par mise en circulation dans le réacteur d'un fluide de lavage dans des conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux par entraînement d'au moins une partie de la biomasse chargée en métaux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fluides à traiter sont des effluents ou des boues de station d'épuration à dominante urbaine.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les métaux sont choisis dans le groupe constitué par le chrome, le cadmium, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le mercure, l'aluminium, l'arsenic, le sélénium, le fer, le cobalt, le manganèse, et leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la biomasse à dominante mycélienne est produite à partir de micromycètes, ou d'un mélange de micromycètes et de levures.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les micromycètes sont choisis parmi les genres *Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Geotricum*, *Geomyces*, *Saccharomyces*, et leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les micromycètes sont choisis parmi : *Penicillium roqueforti*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium atramentosum*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei*, *Trichoderma harzianum*, *Mucor hiemalis*, *Mucor racemosus*, *Mucor fuscus*, *Mucor plumbeus*, *Aspergillus phoenicis*, *Aspergillus niger*, *Geotricum candidum*, *Geomyces pannorum*, et leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que les levures sont choisies parmi les genres *Candida*, *Saccharomyces*, *Rhodotorula*, *Aureobasidium*, *Endomycopsis*, et leurs mélanges.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les levures sont choisies parmi *Candida sake*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodotorula rubra*, *Aureobasidium pullulans*, *Endomycopsis capsularis*, et leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support solide est un support inerte, tel qu'un support granulaire inerte, avantageusement constitué de pouzzolane, de calcaire, de sable, de basalte, d'argile, de quartz, d'anthracite, d'alumine activée, de zéolite, ou leurs mélanges.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluide de lavage est une solution aqueuse, telle que de l'eau, un acide, une base, ou leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on procède au lavage du lit de biomasse après avoir atteint une valeur seuil de perte de charge dans le réacteur et/ou une valeur seuil du ratio de la teneur en MES du fluide en sortie par rapport à la teneur en MES du fluide en entrée du réacteur.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec une vitesse d'écoulement du fluide de lavage qui est 5 à 30 fois, avantageusement 20 à 25 fois, supérieure à la vitesse de passage du fluide sur le lit de biomasse lors de l'adsorption.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit fixe.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec une vitesse d'écoulement du fluide de lavage comprise entre 40 et 60 m/h, avantageusement de l'ordre de 50 m/h, pour une vitesse de passage du fluide sur le lit de biomasse lors de l'adsorption comprise entre 2 et 5 m/h, avantageusement entre 2 et 3 m/h.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le lit de biomasse à dominante mycélienne est sous forme de lit fluidisé.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les conditions hydrauliques permettant de désorber les métaux sont obtenues avec un taux d'expansion du lit compris entre 25 et 60 %, avantageusement entre 30 et 50 %, durant l'opération de lavage, pour un taux d'expansion du lit compris entre 15 et 35 %, avantageusement de l'ordre de 20%, lors de l'adsorption des métaux, à la condition que le taux d'expansion du lit lors du lavage soit toujours supérieur au taux d'expansion du lit lors de l'adsorption.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les micromycètes sont cultivés en parallèle de façon continue dans un bioréacteur séparé.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape préalable de solubilisation des métaux des fluides à traiter.

19. Installation de détoxification de fluide chargé en métaux comprenant au moins un réacteur de traitement (1) contenant :

- des moyens d'injection (2) du fluide à traiter,
- un lit de biomasse (3) à dominante mycélienne fixée sur un support solide,
- un dispositif d'injection de gaz (4) sous forme de bulles,
- des moyens d'extraction (5) du fluide détoxifié,
- des moyens d'injection (6) du fluide de lavage, et
- des moyens d'extraction (7) du fluide de lavage contenant au moins une partie de la biomasse chargée en métaux.

20. Installation selon la revendication 19, caractérisée en qu'elle comprend en outre, en parallèle du réacteur de traitement (1), un bioréacteur (8) de culture en continu des micromycètes.

21. Installation selon la revendication 20, caractérisée en que le bioréacteur (8) de culture en continu des micromycètes comprend :

- des moyens d'injection de nutriments, d'oligo-éléments, de substrat dilué et d'un inoculum à cultiver,
- des moyens de répartition homogène des micromycètes dans le bioréacteur,
- des moyens de transfert (9) des micromycètes cultivés vers le réacteur de traitement (1), et

- une filtration de l'air circulant dans le bioréacteur.

22. Installation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, en amont du réacteur de traitement (1), des moyens de solubilisation des métaux des fluides à traiter.

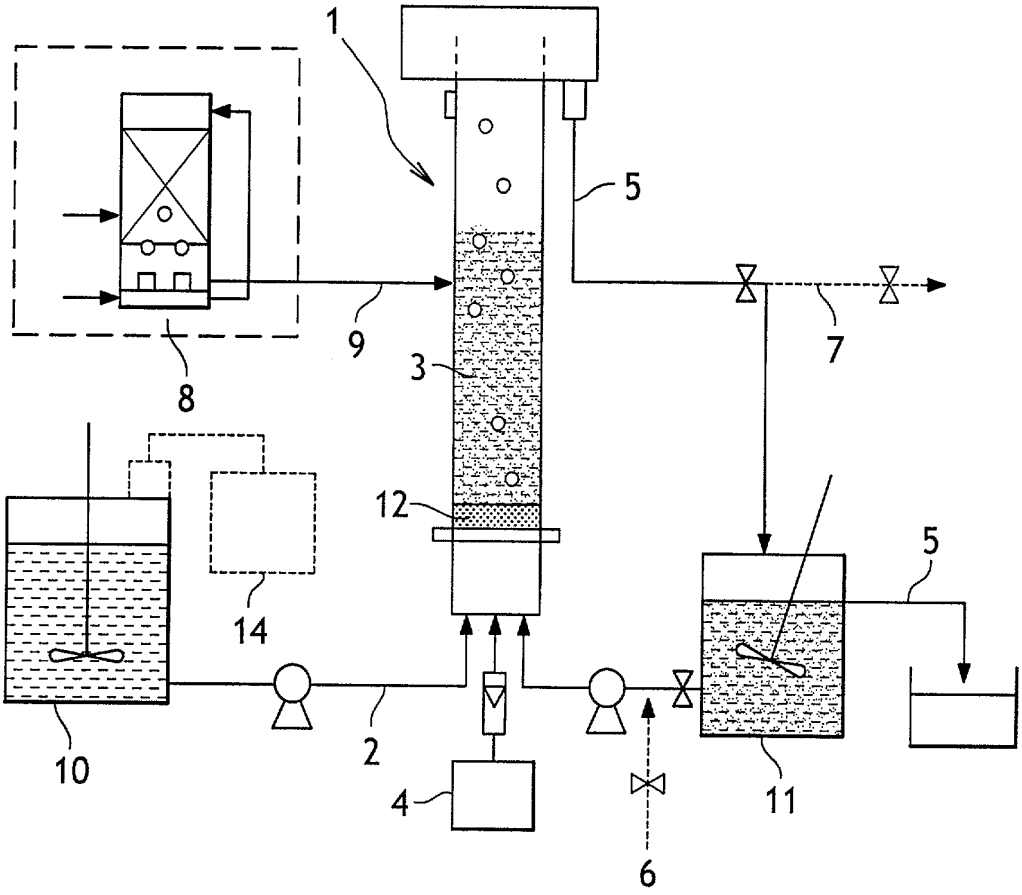


FIG.1

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 660228
FR 0500158

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 569 336 B1 (MOUCHET PIERRE C ET AL) 27 mai 2003 (2003-05-27)	1-4,9, 10,13, 15,17-19	B01D24/46 C02F1/62 C02F3/34
Y	* colonne 2, ligne 62 - colonne 5, ligne 26; revendications 1,7-10,15-17; figures 1,2 * * colonne 9, ligne 29-38 *	5-8,11, 12,14, 16,20-22	

Y	US 5 443 729 A (SLY ET AL) 22 août 1995 (1995-08-22) * colonne 2, ligne 22 - colonne 5, ligne 12 * * colonne 18, ligne 53 - colonne 19, ligne 2; revendications 1-5 *	1-22	

X	EP 0 952 120 A ("VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH ONDERZOEK") 27 octobre 1999 (1999-10-27)	1-4,9, 10,13, 15,19	
Y	* alinéas [0034] - [0049]; revendications 1-5,9; figures 1-4 *	5-8,11, 12,14, 17,18, 20-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C02F B01D

Y	US 4 139 456 A (YABUUCHI ET AL) 13 février 1979 (1979-02-13) * le document en entier *	1-22	

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 030 (C-678), 19 janvier 1990 (1990-01-19) & JP 01 266897 A (KEIJI GOTO), 24 octobre 1989 (1989-10-24)	1-4,9, 10,13, 15,17-19	
Y	* abrégé *	5-8,11, 12,14, 16,20-22	

	-/--		

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2005	Kurtulan, M

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

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 660228
FR 0500158

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		
A	DATABASE EMBASE [Online] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL; 1985, MOUCHET P ET AL: "Elimination of iron and manganese from underground waters: Classical problems and recent progress" XP002343864 Database accession no. EMB-1985201395 * abrégé * & WATER SUPPLY 1985 UNITED KINGDOM, vol. 3, no. 1, 1985, pages 137-149, -----	1-22	
A	DATABASE EMBASE [Online] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL; 1985, BOUDOU J P ET AL: "Elimination of iron and manganese: Value of biologic methods" XP002343865 Database accession no. EMB-1985201396 * abrégé * & WATER SUPPLY 1985 UNITED KINGDOM, vol. 3, no. 1, 1985, pages 151-155, -----	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	DATABASE EMBASE [Online] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL; 1985, D'ANSELME B ET AL: "General description of rapid plugging of aquifers" XP002343866 Database accession no. EMB-1985217411 * abrégé * & WATER SUPPLY 1985 UNITED KINGDOM, vol. 3, no. 2, 1985, pages 151-155, ----- -/--	1-22	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2005	Kurtulan, M

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

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 660228
FR 0500158

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE EMBASE [Online] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL; 1985, CZEKALLA C ET AL: "Quantitative removal of iron and manganese by microorganisms in rapid sand filters (in situ investigations)" XP002343867 Database accession no. EMB-1985201393	1-4,9,10	
Y	* abrégé * & WATER SUPPLY 1985 UNITED KINGDOM, vol. 3, no. 1, 1985, pages 111-123, -----	5-8, 11-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2005	Kurtulan, M

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

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0500158 FA 660228

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 07-09-2005
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
US 6569336	B1	27-05-2003	FR	2793484 A1	17-11-2000
			AT	290514 T	15-03-2005
			AU	4306400 A	05-12-2000
			CA	2373338 A1	23-11-2000
			DE	60018568 D1	14-04-2005
			DK	1194382 T3	11-07-2005
			EP	1194382 A1	10-04-2002
			ES	2237423 T3	01-08-2005
			WO	0069779 A1	23-11-2000
			JP	2002543978 T	24-12-2002
			PT	1194382 T	30-06-2005
US 5443729	A	22-08-1995	AT	156100 T	15-08-1997
			AU	662768 B2	14-09-1995
			AU	2887892 A	21-05-1993
			WO	9308128 A1	29-04-1993
			CA	2122021 A1	29-04-1993
			DE	69221316 D1	04-09-1997
			EP	0611364 A1	24-08-1994
			JP	7502927 T	30-03-1995
EP 0952120	A	27-10-1999	EP	0952120 A1	27-10-1999
			AT	270251 T	15-07-2004
			CA	2269734 A1	23-10-1999
			DE	69824830 D1	05-08-2004
			US	6355172 B1	12-03-2002
US 4139456	A	13-02-1979	JP	1167514 C	08-09-1983
			JP	51142860 A	08-12-1976
			JP	57044393 B	21-09-1982
			CA	1076721 A1	29-04-1980
			DE	2639045 A1	02-03-1978
			FR	2362793 A1	24-03-1978
			GB	1527766 A	11-10-1978
JP 01266897	A	24-10-1989	AUCUN		

EPO FORM P0465