

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 955 855

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

②1 N° d'enregistrement national :

10 50745

⑤1 Int Cl⁸ : C 02 F 1/50 (2006.01), C 02 F 3/34, 1/58

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.02.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.08.11 Bulletin 11/31.

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 DES EAUX DE MAR-
SEILLE — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHER-
CHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : GIUDICI-ORTICONI MARIE-
THERESE, LEROY GISELE, MEJEAN VINCENT, LAN-
NELUC PATRICK et LIEUTAUD GERARD.

⑦3 Titulaire(s) : SOCIETE DES EAUX DE MARSEILLE,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFI-
QUE (CNRS) Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 PROCÉDE DE TRAITEMENT POUR LA DIMINUTION DE PRODUCTION DE COMPOSE H₂S DANS DES
EFFLUENTS AQUEUX TRANSITANT DANS UN OUVRAGE D'ART.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de traite-
ment pour la diminution ou la prévention de la production de
composé de sulfure d'hydrogène tels H₂S dissous dans des
effluents aqueux (1) transitant dans un ouvrage d'art, tel
qu'un bassin ou une conduite (2) contenant des bactéries
sulfato-réductrices (BSR) et des composés organiques ou
minéraux contenant du soufre, caractérisé en ce que l'on in-
jecte du nitrite de métal alcalino-terreux ou alcalin, dans le-
dit effluent entrant dans ledit ouvrage d'art, ledit effluent et/
ou le biofilm bactérien recouvrant la paroi interne dudit
ouvrage d'art contenant ou étant complétement par une
combinaison de bactéries aérobies et de bactéries anaéro-
bies autres que des bactéries BSR, de préférence au moins
des bactéries anaérobies hydrolytiques aptes à dégrader la
matière organique.

FR 2 955 855 - A1



Procédé de traitement pour la diminution de production de composé H_2S dans des effluents aqueux transitant dans un ouvrage d'art.

La présente invention concerne un procédé de traitement des effluents et plus particulièrement pour la diminution ou la prévention de la production de sulfure d'hydrogène H_2S malodorant corrosif, et toxique par des bactéries sulfato-réductrices (BSR) dans des effluents aqueux transitant par vocation ou accidentellement dans un ouvrage d'art tel qu'un bassin ou une conduite, notamment une canalisation de transfert desdits effluents aqueux, plus particulièrement une canalisation de refoulement de postes de relevage d'égout.

Les réseaux d'assainissement et les stations d'épuration urbaines et industrielles sont riches en produits toxiques qui, lors d'incident par éclatement ou par rupture d'une canalisation, d'un stockage, d'un réacteur, génèrent des contaminations des eaux et des sols. De plus, les eaux usées urbaines, comme de nombreuses eaux résiduelles industrielles, génèrent des composés malodorants constituant une autre forme de pollution. Ceci génèrent des nuisances pour les riverains et engendrent une publicité négative vis-à-vis des ouvrages en cause et de leurs exploitants.

Parmi les contaminants communs à l'ensemble de ces environnements, on trouve les mercaptans et l' H_2S , présents dans les déchets industriels (raffineries, usines pétrochimiques, usines de gaz, usines de papier, tanneries) mais également dans les réseaux d'assainissement où ils résultent de la dégradation anaérobie des matières organiques par des bactéries anaérobies. L' H_2S produit corrode en outre les ouvrages et l'attaque chimique des matériaux entraîne progressivement la dégradation des collecteurs et la pollution des sites environnants. De plus, les sulfures dissous peuvent favoriser dans certaines conditions le développement de bactéries filamenteuses responsables d'une diminution des rendements d'épuration dans des stations d'épuration biologiques des effluents. Enfin, l' H_2S est particulièrement toxique pour l'homme. C'est un gaz asphyxiant dont les

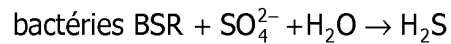
effets peuvent être foudroyants et justifie la réglementation sur les seuils d'exposition.

On peut citer en résumé les désordres suivants :

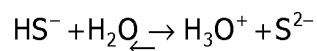
- En réseau :
 - 5 - générations d'odeurs plus ou moins perceptibles mais nauséabondes dans tous les cas,
 - dégradation prématurées des réseaux par attaque chimique et affaiblissement mécanique (voire disparition à l'extrême du tuyau),
 - toxicité du gaz généré (H_2S) particulièrement avérée avec un risque
10 d'impact majeur sur la santé du personnel travaillant dans une atmosphère délétère.
- En station de traitement d'épuration :
 - altération du processus biologique de traitement avec risque élevé de développement de bactéries filamenteuses s'opposant notamment
15 à la décantation des boues,
 - consommation électrique supplémentaire du système de traitement pour maintenir les conditions aérobies du réacteur biologique (milieu oxydant),
 - eau traitée pouvant développer une couleur grisâtre dans le cas
20 d'un traitement aux sels de fer (génération de sulfure de fer très fin et peu décantable).

Le sulfure d'hydrogène H_2S présent dans une eau usée n'est pas le fait d'une réaction chimique au sens strict du terme, mais issu d'un processus bactérien de dégradation (par réduction) de composés soufrés
25 présents dans l'effluent. Du fait de la présence et du développement de bactéries sulfato-réductrices (BSR), lesquelles répondent à un certain nombre de critères bien cernés actuellement, dont la présence de composés soufrés minéraux tels que des sulfates ou d'origine organique, tels que des composés sulfonates.

Ainsi, le schéma réactionnel de production de sulfures à partir de sulfate est le suivant :



Le comportement des sulfures en solutions obéit à une loi d'équilibre avec le gaz H_2S généré par les bactéries BSR et dissous dans l'eau, se trouve en équilibre dans l'eau avec d'autres espèces de sulfures HS^- et S^{2-} en fonction du pH, de la température, de la pression. L' H_2S étant un acide faible, donne en solution aqueuse les deux systèmes d'équilibres chimiques suivants avec les espèces HS^- et S^{2-} :



Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont des bactéries anaérobies strictes que l'on retrouve non seulement dans les effluents, mais qui viennent se coller à la paroi dans le biofilm bactérien recouvrant les parois internes des ouvrages d'art, notamment des canalisations de transfert des effluents.

L'intensité du processus biologique de production d' H_2S est influencée notamment par les paramètres suivants :

- la température de l'effluent : l'augmentation de ce paramètre favorisant le développement et l'activité des micro-organismes BSR,
- le temps de séjour de l'effluent dans les canalisations favorisant les conditions anaérobies, et
- la lenteur de circulation dans les effluents dans les canalisations favorisant l'accumulation de dépôts, les conditions de septicité et le maintien du biofilm.

Le calcul des taux de production de sulfures au sein d'un réseau d'assainissement, lequel est fonction des temps de séjour de l'effluent dans la canalisation (c'est-à-dire des paramètres tels que : volume de la conduite/débit de la pompe d'alimentation, vitesse d'écoulement de

l'effluent, potentiel redox de l'effluent entre autres) est une donnée déterminable expérimentalement par l'homme du métier, ainsi d'ailleurs que la concentration d'H₂S dans l'air et dans l'eau à différents pH. A cet égard, l'énergie mécanique apportée par une chute dans un tampon de
5 décharge avant passage en écoulement gravitaire des effluents dans le réseau de collecte a un impact majeur dans le processus de dégazage d'H₂S dans l'air.

On considère qu'il est souhaitable de contrôler les concentrations de sulfure dissous dans les effluents de telle sorte que ladite concentration
10 reste inférieure à 1,5 mg/l, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/l.

Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé de traitement contre la production de H₂S dissous dans les effluents des réseaux d'assainissement.

Pour ce faire, différentes techniques ont été employées utilisant des
15 réactifs chimiques tels que le chlorure ferrique, le peroxyde d'hydrogène, le nitrate de calcium ou le nitrate ferrique. Ces composés ont comme point commun le fait de réagir chimiquement avec les sulfures et/ou d'inhiber la production bactérienne de sulfures par un stress oxydant. Mais, ces traitements, qui requièrent des concentrations importantes en
20 réactifs chimiques de traitement, sont coûteux et ont un impact négatif d'un point de vue écologique, avec en outre un risque d'effet bactéricide qui affecte les performances des stations d'épuration biologiques en aval et également de par la production de CO₂ et/ou d'Azote dans l'air selon les réactifs en cause.

25 Le but de la présente invention est donc plus particulièrement de fournir un nouveau procédé de traitement pour la lutte contre la production de sulfure d'hydrogène H₂S dans les réseaux d'assainissement qui soit compatible avec les contraintes environnementales et notamment qui n'affecte pas la biodiversité et donc les performances des stations
30 d'épuration biologiques des eaux d'égout et qui soit économiquement compatible avec les contraintes économiques d'exploitation des réseaux d'assainissement.

Le nitrite de sodium est un produit connu pour avoir un effet inhibiteur d'une enzyme impliquée dans la production d'H₂S, la sulfite réductase des bactéries sulfato-réductrices (BSR). Toutefois, il est également connu et il a été vérifié selon la présente invention que le nitrite de sodium a également un effet létal sur les bactéries (souche pure). Plus généralement le nitrite de sodium est connu pour être très toxique pour les organismes aquatiques et plus particulièrement les microorganismes.

Pour ces différentes raisons, les fabricants de nitrite de sodium mentionnent explicitement dans leur notice de sécurité, que tout écoulement dans les égouts ou les cours d'eau de ce produit doit être évité.

De surcroît, le nitrite de sodium génère un phénomène de production de gaz N₂ par certaines bactéries dites « dénitrifiantes », lequel gaz azote peut provoquer un phénomène de flottation résultant des remontées et accumulations de particules de graisse en surface de l'effluent, ce qui requiert des nettoyages additionnels dans les postes de relevage en aval.

Toutefois, on a découvert selon la présente invention que l'effet bactéricide du nitrite de sodium à des concentrations auxquelles le nitrite de sodium conduit à une inhibition de la production de sulfure H₂S par les bactéries BSR, est supprimé, moyennant la mise en œuvre d'une combinaison de dite(s) bactérie(s) BSR et de bactéries aérobies et bactéries anaérobies autres que BSR.

D'autre part, on a découvert selon la présente invention qu'il était possible de contrôler la concentration de nitrite de sodium inhibant la production d'H₂S de manière à obtenir une concentration de sulfures dissous dans les effluents inférieure à 1,5 mg/l, voire inférieure ou égal à 1 mg/l sans relargage de nitrite de sodium en excès, le nitrite de sodium étant vraisemblablement entièrement consommé par les bactéries, ce qui permet d'éviter les effets induits par la toxicité du nitrite de sodium et le phénomène de production de gaz azote et de flottation dans les effluents.

Cet effet avantageux a été découvert par des essais sur une combinaison de bactéries comprenant des bactéries sulfato-réductrices, du genre *Desulfovibrio* et des bactéries décontaminantes anaérobies Gram-compatibles avec un environnement toxique telles que *Shewanella* 5 *oneidensis*, *Rhodobacter sphaeroides*, *R. denitrificans*, *R. velkampi*, *Pseudomonas stutzeri*, *P. zobell* et *Rhosseudomonas palustri*, ainsi que des bactéries Gram+ telles que les bactéries du genre *Bacillus*, comme *Bacillus mojavensis* et *Bacillus amiloliquefaciens*. Puis cet effet a été confirmé en présence d'une combinaison de bactéries comprenant une 10 large gamme de bactéries pathogènes que l'on retrouve naturellement dans les eaux d'égout de réseaux d'assainissement, telles que les bactéries aérobies des genres *Shigella*, *Salmonella* et *Escherichia*, notamment *Escherichia Coli* et des bactéries anaérobies hydrolytiques du genre *Clostridium*, en combinaison avec des bactéries BSR.

15 Les bactéries du genre *Clostridium* et *Bacillus* sont connues pour être des bactéries hydrolytiques et fermentatives, c'est-à-dire dégradant les matières organiques carbonées en résidus de plus petite taille.

Plus précisément, la présente invention fournit un procédé de traitement pour la diminution ou la prévention de la production de 20 composé de sulfure d'hydrogène H_2S dissous dans des effluents aqueux transitant dans un ouvrage d'art tel qu'un bassin ou une conduite contenant des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des composés organiques ou minéraux contenant du soufre, caractérisé en ce que l'on injecte du nitrite de métal alcalino-terreux ou alcalin, dans ledit effluent 25 entrant dans ledit ouvrage d'art, ledit effluent et/ou le biofilm bactérien recouvrant la paroi interne dudit ouvrage d'art contenant ou étant complétement par une combinaison de bactéries aérobies et de bactéries anaérobies autres que des bactéries BSR, de préférence au moins des bactéries anaérobies hydrolytiques aptes à dégrader la matière organique.

30 Plus particulièrement, on traite des eaux d'égout circulant dans des canalisations de transfert de réseaux d'assainissement, dont les eaux d'égout et les biofilms recouvrant lesdites canalisations comprennent une

dite combinaison bactérienne comprenant des dites bactéries aérobies choisies parmi les bactéries des genres Shigella, Salmonella, Escherichia, de préférence E.coli et de dites bactéries anaérobies hydrolytiques du genre Clostridium et au moins une dite bactérie BSR choisie parmi les
5 genres Desulfovibrio et Desulfomonas.

Cette combinaison de bactéries constitue un consortium de bactéries, c'est-à-dire un ensemble de bactéries se développant dans le même environnement et impliquées dans un même processus de dégradation des matières organiques des déchets présents dans les
10 effluents conduisant à la production de H₂S. En effet, les bactéries aérobies absorbent l'oxygène et permettent ainsi le développement des bactéries anaérobies hydrolytiques, lesquelles bactéries hydrolytiques dégradent les matières organiques carbonées complexes en résidus de plus petites tailles (lactate, acétate...), ces résidus de plus petites tailles
15 apportant les nutriments Carbone favorisant le développement des bactéries BSR, ces dernières pouvant ensuite plus facilement dégrader les composés organiques soufrés, tels que des composés comprenant des groupes sulfate ou sulfonate notamment.

Toutefois, on a découvert de façon surprenante selon la présente
20 invention, que ce consortium bactérien en symbiose permet cependant d'inhiber la production d'H₂S par les bactéries BSR en présence de nitrite de métal alcalin et ce en l'absence d'impact sur l'environnement en général et en aval dudit ouvrage d'art, notamment de la conduite en particulier, puisque le nitrite y a disparu et que l'équilibre de l'écosystème
25 bactérien n'a pas changé avec notamment une absence d'effet bactéricide du nitrite aussi bien sur les dites bactéries BSR présentes en majorité dans le biofilm, que sur les autres dites bactéries aérobies et bactéries anaérobies en solution.

Ainsi, la présence nitrite de métal alcalin permet d'inhiber la
30 production d'H₂S sans dégradation de l'écosystème bactérien présent au préalable dans le biofilm de la conduite et dans l'effluent aqueux y circulant. Ceci est notamment, un facteur favorable à la préservation du

bon fonctionnement des stations d'épurations biologiques généralement situées en aval des réseaux d'assainissement, en particulier celles productrices d'énergie.

Les eaux d'égout et canalisations de transfert des réseaux d'assainissements dans lesquelles elles circulent qui, en l'absence de traitement, produisent des concentrations de H_2S malodorantes à savoir supérieure à $1g/m^3$, en général supérieure à $5g/m^3$, contiennent de manière endogène des quantités requises de bactéries BSR et bactéries aérobies et bactéries anaérobies autres que BSR en consortium ainsi que de dit composé soufré. Les bactéries BSR sont contenues dans le biofilm en surface interne de la paroi des dites canalisations.

Plus particulièrement, dans le procédé de traitement selon l'invention, on injecte du nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans une dite conduite en pleine charge à raison d'une concentration de 2,5 à $6 g/m^3$, de préférence de 4 à $6g/m^3$ de nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans la conduite pour diminuer de $1 g/m^3$ la concentration de dit composé H_2S dissous dans l'effluent en sortie de ladite conduite, qui serait produit en l'absence de nitrite.

On entend ici par « conduite en pleine charge » que ladite conduite est une conduite entièrement remplie d'eau d'égout, c'est-à-dire en condition anaérobie, comme c'est le cas pour les conduites de refoulement des postes de relevage.

En d'autres termes, on injectera dans l'effluent entrant dans la conduite une concentration de 3 à $6 g/m^3$, de préférence 4 à $5g/m^3$ de nitrite de sodium pour réduire la production de sulfure H_2S dissous dans l'effluent à raison de $1 g/m^3$. Ainsi, pour une conduite dont le taux de sulfure dissous calculé en fonction de son mode d'exploitation est, en l'absence de traitement, de $n g/m^3$ en sortie de conduite pendant les périodes d'exploitation, on injectera $3xn$ à $6xn g/m^3$ de nitrite dans l'effluent entrant dans la conduite. Cette fourchette de concentrations est valable quelque soit la dimension et le mode d'exploitation de la conduite.

La limite inférieure de 3 g/m^3 de nitrite est définie en fonction de l'obtention de l'effet inhibiteur de production de sulfure H_2S , tandis que la limite supérieure de 6 g/m^3 est définie en fonction de la prévention de l'apparition de nitrite en excès dans l'effluent en sortie de conduite.

5 Un exploitant de réseau d'assainissement pourra donc calculer la quantité de nitrite à injecter dans les effluents en fonction de la concentration de sulfure H_2S mesurée en l'absence de traitement en période d'exploitation du réseau, de façon à atteindre une diminution permettant de réduire la concentration de H_2S à pas plus de $1,5 \text{ g/m}^3$, de
10 préférence pas plus de 1 g/m^3 de sulfure dissous dans les eaux en sortie de canalisation.

Plus particulièrement, on traite des eaux d'égout dans une dite conduite en pleine charge consistant dans une conduite de refoulement ascendante alimentée en eau d'égout par une pompe de relevage à partir
15 d'une fosse de relevage en contrebas de ladite conduite de refoulement d'un réseau d'assainissement.

Ces réseaux d'assainissement contiennent aussi bien dans les eaux d'égout que dans le biofilm recouvrant les canalisations des bactéries pathogènes, telles que des bactéries Gram- aérobies du genre *Shigella*,
20 *Escherichia coli*, *Salmonella* et bactéries Gram+ anaérobies du genre *Clostridium*, en combinaison avec des bactéries sulfato-réductrices notamment du genre *Desulfovibrio*. Les groupes de bactéries les plus représentées sont des bactéries aérobies du type coliforme, environ 30% des bactéries, puis des bactéries BSR du genre *Desulfovibrio*, à raison
25 d'environ 15%, et le groupe des bactéries anaérobies hydrolytiques et acidogènes de type Clostridies apparaissant à raison d'environ 10% et vraisemblablement également d'autres bactéries anaérobies, des bactéries acétogènes et voire des bactéries méthanogènes.

La majorité des bactéries BSR se retrouvent dans le biofilm et en
30 contact avec la paroi des canalisations et, il est supposé que le nitrite diffuse à travers le biofilm bactérien au fur et à mesure de l'avancement de l'effluent dans la conduite.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses :

- on injecte du nitrite de sodium jusqu'à diminuer la concentration en sulfure H_2S dissous en sortie de conduite à une concentration inférieure à $1,5 \text{ g/m}^3$, de préférence inférieure ou égale à 1 g/m^3 .

5 Ainsi, pour une conduite dont les conditions d'exploitation sont telles que le taux de sulfure H_2S produit est de ($n \text{ g/m}^3 = m \times 1,5 \text{ g/m}^3$), on injectera de [$3 \times (m-1) \times 1,5 \text{ g/m}^3$] à [$6 \times (m-1) \times 1,5 \text{ g/m}^3$] pour qu'il ne reste que $1,5 \text{ g/m}^3$ dans l'effluent en sortie.

10 - on diminue de 5 à 15 g/m^3 la concentration de dit composé H_2S produit par lesdits effluents en circulation dans ladite conduite par rapport à la valeur de la concentration de dit composé H_2S dans les effluents en sortie de la conduite en l'absence de traitement.

15 En pratique, dans les canalisations implantées dans les pays de climat tempéré, le taux de sulfure H_2S dissous dans les effluents des eaux d'égout des réseaux d'assainissement ne dépassent pas 15 à 20 g/m^3 .

- l'on injecte ledit nitrite de sodium avec une pompe doseuse d'injection (7) dont le fonctionnement est synchronisé avec celui de ladite pompe de relevage (4).

20 En général, ces pompes de relevage fonctionnent par intermittence, à savoir qu'elles se mettent en route dès que et tant que les eaux usées dans la fosse de relevage dépassent un niveau limite donné. Ainsi, pour une pompe de relevage permettant d'alimenter la conduite à raison de $p \text{ m}^3/\text{h}$ en période de relevage, la pompe doseuse injectera : de 3 à $6 \times p \text{ g/h}$ de nitrite de sodium (en produit pur).

25 Dans un mode préféré de réalisation, sur une période de traitement de la conduite d'au moins 48h , de préférence pas plus de 72h , on interrompt la possibilité d'injection de nitrite de sodium dans les effluents entrant dans la conduite pendant des périodes dont la durée cumulée est égale à au moins la moitié de ladite période de traitement d'au moins 48h .

En effet, selon un autre effet technique particulièrement avantageux de traitement de la présente invention, il a été découvert qu'un traitement initial dans les conditions de concentration mentionnées ci-dessus de nitrite de sodium avaient un effet inhibiteur de production de sulfures par les bactéries BSR présentant une certaine rémanence après interruption d'alimentation en nitrite de sodium, de telle sorte que l'on conserve l'effet inhibiteur du nitrite de sodium si sur une période de 48h les durées cumulées pendant lesquelles la pompe de relevage est susceptible de fonctionner, c'est-à-dire d'injecter du nitrite de sodium ne dépasse pas la moitié de la période, c'est-à-dire 24h.

Dans une première variante de réalisation, on autorise l'injection du nitrite de sodium dans les effluents entrant dans la conduite un jour sur deux, c'est-à-dire que l'on alterne un jour de traitement intermittent continu et un jour d'arrêt complet de tout traitement intermittent ou continu.

En d'autres termes, on interrompt le traitement consistant dans la possibilité d'injection de nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans la conduite, un jour sur deux pendant laquelle période d'arrêt, la pompe de relevage fonctionnera par intermittence ou en continu sans que l'on n'injecte du nitrite de sodium dans l'effluent.

Dans une seconde variante de réalisation, on injecte du nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans la conduite quotidiennement, mais pendant une partie seulement de la journée correspondant à la période de temps de séjour le plus long des effluents dans la conduite, de préférence la nuit, toute possibilité de traitement étant interrompue pendant l'autre partie de la journée.

Ce mode de traitement par injection intermittente quotidienne de nitrite est suffisant pour diminuer la production de sulfure H_2S dissous dans l'effluent compte tenu de l'effet rémanent du réactif sur l'activité productrice des BSR, laquelle est mise en sommeil pendant une période

prolongée après une période initiale de traitement au taux de traitement concerné de 3 à 6 g par gramme de sulfure H_2S dissous à réduire.

5 Ce traitement par intermittence permet également d'éviter de retrouver du nitrite en excès en sortie de la conduite, et surtout ce mode de traitement par intermittence est particulièrement avantageux sur le plan économique pour réduire le coût du traitement, puisqu'il permet de réduire ce coût d'un facteur 2.

La présente invention fournit également une installation de traitement utile dans un procédé selon l'invention, comprenant :

- 10 - une fosse de relevage,
- une conduite de refoulement ascendante dont l'entrée débouche en amont dans ladite fosse de relevage et dont la sortie débouche en aval à une altitude supérieure à celle de ladite fosse de relevage, et
- une pompe de relevage apte à alimenter en effluent ladite conduite
15 de refoulement à partir de ladite fosse de relevage,

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- une cuve de stockage de nitrite de sodium, et
- une pompe doseuse d'injection de nitrite de sodium à l'entrée de
ladite conduite de refoulement à partir de ladite cuve,
20 - le fonctionnement de ladite pompe doseuse étant apte à être synchronisé avec le fonctionnement de ladite pompe de relevage et pouvant fonctionner de manière continue.

Avantageusement, l'installation selon l'invention comprend un bac de décharge comprenant un regard de passage et coopérant avec une
25 conduite de transfert par écoulement gravitaire libre conduisant vers une station d'épuration d'eau d'égout ou vers un deuxième poste de relevage en aval, la sortie de ladite conduite de refoulement débouchant dans ledit bac de décharge, dans lequel sont déversés lesdits effluents.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention
30 apparaîtront à la lumière de la description détaillée qui va suivre faite en référence aux figures 1 à 6 dans lesquelles :

- 5 - La figure 1 représente le suivi de la production d'H₂S (%) dans le cas d'une culture en phase stationnaire de bactéries DvH en présence de différentes concentrations de nitrite (▧) ou de nitrate (▨) dans le milieu de culture (mM en abscisse), 100% de production de H₂S étant pour une croissance de DvH sur un milieu lactate/sulfate en l'absence de traitement.
- 10 - La figure 2 représente la relation entre la quantité de biomasse (%) et la production de H₂S (mM) dans le cas d'une culture en phase stationnaire de bactéries DvH en présence de différentes concentrations de nitrites ou de nitrates dans le milieu de culture. La quantité de biomasse (survie bactérienne) est exprimée en % de la densité optique (DO) à 600 nm par rapport à la DO à 600 nm de la biomasse pour une culture de DvH sur milieu lactate/sulfate en l'absence de traitement, cette dernière représentant 100%.
- 15 - Sur la figure 2, on a représenté les quantités de biomasse (% croissance) et production d'H₂S (mM) dans les conditions suivantes :
 ▩ = % croissance + nitrite, ■ = Production H₂S + nitrite, ▪ = % croissance + nitrate, ▫ = Production H₂S + nitrate.
- 20 - La figure 3 représente l'effet de l'ajout de bactérie exogène de type *Shewanella* sur la croissance d'une souche de bactérie sulfato-réductrice, DvH en présence de nitrate ou de nitrite (panneau A, % = quantité de biomasse exprimée en % de la densité optique (DO) à 600 nm, telle que 100% représente la DO à 600 nm pour la biomasse d'une culture de DvH sur milieu lactate sulfate en l'absence de traitement), et sur la production d'H₂S (panneau B, mM H₂S). Le contrôle (croissance et production d'H₂S) est réalisé sur la culture DvH avec ou sans ajout d'inhibiteur. L'effet de l'ajout de la bactérie *Shewanella* sur la croissance et la production H₂S est présentée en présence de nitrate (+ nitrate) et en présence de

25

30 nitrite (nitrite). La bactérie *Shewanella* seule, n'a pas d'effet significatif sur la production d'H₂S. Sur la figure 3, les différents

5 symboles représentent les expériences dans les conditions suivantes : ▨ = 5 mM de nitrate sur un consortium DvH + Shewanella, ▩ = consortium de bactéries DvH + Shewanella en présence de 5 mM de nitrite, □ = présence de bactéries DvH seules, ■ = présence de bactéries DvH seules + nitrite.

10 - La figure 4 représente le suivi des espèces bactériennes par PCR avec des sondes spécifiques sur gels d'agarose révélés par BET après électrophorèse, le panneau de gauche représentant le contrôle de la spécificité des sondes, le panneau de droite représentant : A = culture DvH seules, B = culture Shewanella, C = co-culture DvH et Shewanella, à des concentrations cellulaires croissantes pour les colonnes 1 à 4.

15 - La figure 5 représente le suivi de la production de H₂S (panneau B : 100% représente la production d'H₂S en l'absence de traitement) et de la biomasse (panneau A : 100% représente la DO de la biomasse pour une croissance sur un milieu lactate/sulfate) sur des prélèvements en présence de différentes concentrations de nitrite ou de nitrate dans lesquels :

20 ▨ = le prélèvement seul, ▩ = prélèvement + 3 mM de nitrite, □ = prélèvement + 5 mM de nitrite, ■ = prélèvement + 10 mM de nitrite, ▨ = prélèvement + Shewanella, ▩ = prélèvement + Shewanella + 3 mM de nitrite, ▨ = prélèvement + Shewanella + 5 mM de nitrite, et ▨ = prélèvement + Shewanella + 10 mM de nitrite.

25 - La figure 6 représente un schéma d'une installation de traitement selon l'invention.

La présente invention a consisté à étudier la faisabilité de la mise en place d'un contrôle des écosystèmes présents dans les réseaux d'assainissement dans un objectif de prévention ou limitation des risques environnementaux de pollution à l'H₂S, par l'étude des métabolismes et du

processus de symbiose bactérienne. On entend ici par « H₂S » aussi bien « H₂S » que « HS⁻ » dissout.

Deux modes d'inhibition contrôlée de la production d'H₂S ont été étudiés conjointement, à savoir :

- 5 1) le contrôle de la biomasse par ajout de bactéries symbiotiques et
- 2) l'ajout d'inhibiteurs métaboliques.

1) – Essais en laboratoires :

1.1) Les expériences ont été réalisées dans un premier temps sur des modèles bactériens de laboratoire connus et maîtrisés.

- 10 On a réalisé des expériences avec la bactérie BSR *Desulfovibrio vulgaris* Hindelborough (DvH) dont le génome est séquencé et qui est le système modèle pour l'étude des bactéries sulfato-réductrices.

- 15 Une large gamme de bactéries non pathogènes aérobies et anaérobies connues comme décontaminantes compatibles avec un environnement toxique, a été testée incluant des bactéries aérobies Gram- : *Shewanella oneidensis*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodobacter denitrificans*, *R. velkampi*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas zobell* et *Rhosseudomonas palustri*, ainsi que des bactéries anaérobies Gram+ : *Bacillus mojavensis* et *Bacillus amiloliquefaciens*.

- 20 Les bactéries BSR se développaient pour des concentrations en sulfate d'au moins 4 mM.

Le milieu de culture était un milieu lactate/sulfate comprenant : Sulfate de sodium 28 mM, Sulfate de Magnésium 8mM, Lactate 45mM et oligoéléments (fer, Zn, Mn, Cu, Co, Mo, Ni, Se, W, Mg).

- 25 Ces différentes souches ont été co-cultivées avec DvH et testées dans différents ratio pour le suivi de la production d'H₂S. De l'ensemble des systèmes synthétiques mis en place, aucun des consortia synthétiques testés ne montre une différence dans la production d'H₂S, l'ajout de bactéries exogènes, bien que se développant dans la culture de DvH ne

semble avoir un effet sur la production d' H_2S après 24 ou 48 heures de croissance.

On a testé différents inhibiteurs métaboliques à différentes concentrations, tel que l'ajout de fer, d'oxygène ou encore de détergent.

5 Dans le cas de l'oxygène, la production de H_2S repartait dès que le potentiel redox du milieu redevenait négatif. Dans le cas du fer, celui induisait un stress oxydant drastique et entraînait la mort bactérienne. Les détergents, enfin, agissent sur la formation du biofilm et les membranes bactériennes. Mais les différents essais avec les détergents

10 n'ont donné aucun résultat tangible. On a poursuivi en étudiant l'effet de l'ajout de quantités faibles et définies de nitrite et de nitrate sur la production d' H_2S par les BSR. Le nitrite et le nitrate sont accepteurs alternatifs d'électrons pouvant conduire potentiellement à une diminution de la production de H_2S , mais le nitrite est surtout un inhibiteur d'une

15 enzyme clé de la production d' H_2S , la sulfite réductase des BSR. Toutefois, cette inhibition est réversible. L'ajout de nitrite et de nitrate dans le milieu de culture conduisait à une diminution très significative (environ 90% de la production d' H_2S) comme montré sur la figure 1. On voit que l'effet du nitrite est supérieur, puisque visible et très important dès 5 mM

20 alors que 15 mM de nitrate sont nécessaires pour obtenir une inhibition similaire dans les mêmes conditions de culture.

Sur la figure 2, la survie bactérienne a été suivie. Il apparaît clairement qu'il existe une corrélation entre la diminution de la production d' H_2S et la diminution de la survie bactérienne en présence de nitrite avec

25 un effet négatif supérieur pour le nitrite que pour le nitrate.

On a toutefois découvert qu'il était possible de palier ce problème d'effet bactéricide en ajoutant des bactéries exogènes. Ainsi, la mise en oeuvre de bactéries *Schewanella* en combinaison à la bactérie BSR, avec un ajout de nitrite induit une diminution de la production d' H_2S tout en maintenant la biomasse, comme montré sur la figure 3, contrairement à

30 ce qui se passe pour l'ajout de nitrate pour lequel on n'observe pas une

réduction significative de production d'H₂S en présence du même consortium bactérien.

Par PCR, on a vérifié que les deux espèces bactériennes étaient toujours présentes après plusieurs jours de co-culture en présence de nitrite. Pour cela, un marqueur spécifique de chacune des souches a été
5 choisi : une sonde tirée du gène de la desulfovirdine, codant pour une enzyme de la réduction des sulfates pour DvH (« sonde DvH ») et une sonde tirée du gène torF pour la bactérie Shewanella (« sonde Shewan »). Ces sondes spécifiques ont été synthétisées et chaque gène a été
10 recherché par PCR dans les co-cultures, la détection du gène indiquant la présence de la bactérie, comme représenté sur les gels de la figure 4.

Après contrôle sur les souches isolées (A et B), les sondes permettent de mettre en évidence la présence des deux souches bactériennes dans la co-culture C et ceci à différents temps de croissance.

15 En conclusion, on a démontré que le nitrite a un effet négatif très net sur la production d'H₂S, c'est-à-dire un effet de réduction de la production d'H₂S, mais induit la mort bactérienne, tandis que la présence de bactérie exogène en consortium a un effet symbiotique, n'a pas d'effet
20 amplificateur sur l'inhibition, mais présente un effet positif sur la survie cellulaire, puisqu'il n'y a plus de mort cellulaire comme montré sur la figure 5.

1.2) Le même protocole a été appliqué sur des prélèvements d'égout effectués dans un réseau d'assainissement. Deux échantillons prélevés sur ce réseau révélaient une production d'H₂S importante en
25 phase stationnaire de croissance (partie basse des effluents) et les bactéries de l'échantillon « boue » (partie basse) appartenait majoritairement aux trois grandes familles bactériennes suivantes :

- des protéobactéries (Gram-) du type Shigella/Escherichia coli/Salmonella,
- 30 - des bactéries Gram+ anaérobies du type Clostridium, et
- des bactéries sulfatoréductrices du type Desulfovibrio, à raison

d'environ 30% en nombre pour ces dernières.

La boue prélevée a été testée quant à la production d'H₂S et l'effet du nitrite et des bactéries exogènes (*Shewanella*) et de la combinaison nitrite + *Shewanella*. Il ressort des différents essais réalisés que :

- 5 - le nitrite induit une chute de production d'H₂S dès 3 mM.

Cet effet inhibiteur n'induit pas de mort cellulaire, même en l'absence de *Shewanella*, sous réserve d'une concentration d'H₂S inférieure ou égale à 5 mM,

10 Des bactéries exogènes *Shewanella* n'augmentent pas l'effet inhibiteur.

Ces deux derniers résultats suggèrent que les bactéries présentes dans le prélèvement suffisent à générer un consortium bactérien symbiotique stable empêchant la mort bactérienne.

15 Des concentrations en nitrite inférieures à 5 mM permettent une consommation totale du nitrite par les bactéries.

A partir de 5 mM de nitrite, on observe que l'effet inhibiteur sur la production d'H₂S diminue et que la biomasse est légèrement affectée (effet bactéricide).

20 En fait, il a été démontré que le nitrite est consommé au cours du temps, mais que le traitement mis en place a un effet durable ou un effet rémanent sur les bactéries suggérant que ce procédé de traitement modifie momentanément le comportement métabolique du consortium bactérien.

2) Essais sur site

Des expérimentations ont été réalisées sur un réseau d'assainissement schématisé sur la figure 6, comprenant une fosse de relevage 3 alimentée en effluent 1 à partir d'une conduite 11, une pompe de relevage 4 permettant d'alimenter une conduite de refoulement 2 à partir de la fosse de relevage 3 vers une fosse de décharge 8 coopérant avec une conduite de transfert gravitaire 9 vers une station d'épuration non représentée. La conduite ascendante de refoulement 2 étant pleine est dite « en charge » et la fosse de décharge 8 constitue un point de rupture de charge.

La conduite de refoulement 2 présentait une longueur de 1 170 m pour un diamètre nominal de 250 mm, présentant un volume de 57,5 m³. La pompe de relevage présentait un débit de 150 m³/heure. Une cuve de nitrite 12 coopérait avec une pompe doseuse 7 d'injection de nitrite dans les effluents entrant la conduite de refoulement 2.

La concentration en sulfures selon les plages horaires telles que mesurées dans l'effluent en sortie de conduite de refoulement variait en fonction de la période horaire dans la journée. Dans les périodes de 6h30 à 8h30 du matin, les mesures de sulfures dissous correspondaient aux tranches d'eaux ayant subi des temps de séjour les plus longs dans la conduite de refoulement, à savoir environ 5,5 h, c'est-à-dire les tranches d'eau entrées dans la conduite dans la période nocturne.

Ces tranches d'eaux se chargeaient au maximum en sulfures, à savoir en l'espèce avec une production maximale en l'absence de traitement de 7,5 mg/l de sulfure, correspondant à un flux horaire maximal de sulfure H₂S en l'absence de traitement de 1 125 g par heure de pompage.

Les périodes de pompage les plus fréquentes (c'est-à-dire dans la journée), voyaient la concentration en sulfures diminuer à une valeur de 2 à 4 mg/l en l'absence de traitement.

Le temps moyen de pompage intermittent des eaux brutes était de 2,7 h/jour, correspondant à un volume moyen journalier pompé de 435 à 480 m³, à raison d'un débit de pompage de 150 m³/h.

On a testé du nitrite de sodium NaNO₂ en solution à 40% en masse d'une densité de 1,3. Ce réactif a été injecté directement dans la fosse de pompage des effluents pratiquement au droit de l'arrivée de ces derniers à l'entrée de la conduite de refoulement via une pompe doseuse dédiée 7 pouvant afficher un débit allant jusqu'à 14l/h. Le démarrage de la pompe doseuse 7 était asservi à celui de relevage 4 avec arrêt des deux pompes déclenché par un niveau bas des effluents dans la fosse de relevage 3.

Différentes mesures de concentration de sulfure dans l'eau en sortie de la conduite de refoulement ont été réalisées. La concentration en sulfure dans l'eau a été déterminée à l'aide d'un kit de dosage utilisant la réaction de l'H₂S avec l'aniline formant un intermédiaire incolore qui est oxydé à l'aide d'ions ferriques en un composé coloré : le bleu de méthylène, un comparateur optique à disque présentant un gradient de couleurs permettant de déterminer la concentration en sulfure de la solution en fonction de sa couleur. Les températures de l'effluent et potentiel redox ont été mesurés au niveau du tampon de décharge ou fosse de refoulement 8 à l'aide d'un appareil de terrain standard.

Des différents essais réalisés sur une période de 1 mois, il ressort qu'avec des concentrations en nitrite de sodium de 2,5 à 6g/m³ injectées de manière synchronisée avec le fonctionnement des pompes de relevage un jour sur deux ou seulement de nuit entre 22 h et 5h du matin, périodes dans lesquelles le temps de séjour des eaux d'égout est le plus long dans les canalisations, soit environ 5,5 h, on arrivait à réduire la concentration maximale en sulfures dissous dans l'effluent en sortie de conduite de refoulement. On pouvait ainsi avec des taux de traitement journalier de 2,5 à 6g/m³ de NaNO₂ obtenir une réduction de 1g/m³ de sulfure dissous produit par la conduite. On arrivait ainsi à limiter la teneur maximale en sulfure H₂S dissous en sortie de la conduite à un taux de 1,5 mg/l.

Avec des concentrations en nitrite de sodium de 4 à 5g par gramme de sulfure dissous produit en l'absence de traitement, on arrivait à limiter la teneur en sulfures dissous en sortie de conduite à 1 mg/l.

5 Pour des valeurs de concentration en nitrite de sodium supérieures à 5-6 g de NaNO_2 par gramme de sulfure H_2S dissous produit en l'absence de traitement, on observait des traces résiduelles de nitrite de sodium dans les effluents en sortie de conduite.

10 En particulier, il a été observé de façon tout à fait avantageuse que la remontée des concentrations en sulfure après arrêt du traitement au nitrite n'est que d'environ 10%, et de pas plus de 25% après 24h, ce qui est encore acceptable.

15 Ces essais démontrent que l'on peut effectuer le traitement un jour sur deux, voire uniquement pendant la période nocturne de manière quotidienne sans induire d'augmentation du taux de sulfure dissout supérieur à 10% par rapport au taux atteint à l'issue de la période de traitement de 24h ou tous les deux jours ou à l'issue de la période de traitement nocturne quotidienne.

20 Différentes mesures de concentration de sulfure dans l'eau en sortie de conduite de refoulement ont également été réalisées pendant une même période d'un mois, avec du chlorure ferrique à la place de nitrite de sodium.

Les différentes études réalisées ont confirmé les résultats suivants :

- le réactif n'a pas d'effet curatif, mais un effet préventif, c'est-à-dire qu'il empêche ou diminue la production d' H_2S ,
- 25 - le réactif de traitement est consommé,
- en cas d'excès de nitrite, on a constaté dans le regard de décharge la mise en flottation de matières grasses en surface de l'effluent au niveau du bac de décharge quand la pompe est à l'arrêt au repos,

- le nitrite de sodium présente un effet rémanent dans son activité inhibitrice permettant de traiter les effluents de manière transitoire et par intermittence,
- on observe un ratio avantageux du nitrite (NO_2), par rapport au chlorure ferrique (FeCl_3), d'environ 2,5, en termes de rapport des quantités $\text{FeCl}_3/\text{NO}_2$, en traitement quotidien continu, mais un ratio encore plus avantageux d'environ 4 en traitement alterné, c'est-à-dire tous les deux jours ou toutes les nuits seulement.

En dépit du coût plus élevé du nitrite de sodium, le traitement selon l'invention reste économiquement plus avantageux que le traitement actuellement le plus performant au FeCl_3 .

Ainsi, la présence de nitrite de métal alcalin permet d'inhiber la production d' H_2S sans dégradation de l'écosystème bactérien présent au préalable dans le biofilm de la conduite et dans l'effluent aqueux y circulant. Ceci est notamment, un facteur favorable à la préservation du bon fonctionnement des stations d'épurations biologiques généralement situées en aval des réseaux d'assainissement, en particulier celles productrices d'énergie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement pour la diminution ou la prévention de la production de composé de sulfure d'hydrogène tels H_2S dissous dans des effluents aqueux (1) transitant dans un ouvrage d'art, tel qu'un bassin
5 ou une conduite (2) contenant des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des composés organiques ou minéraux contenant du soufre, caractérisé en ce que l'on injecte du nitrite de métal alcalino-terreux ou alcalin, dans ledit effluent entrant dans ledit ouvrage d'art, ledit effluent et/ou le
10 biofilm bactérien recouvrant la paroi interne dudit ouvrage d'art contenant ou étant complétement par une combinaison de bactéries aérobies et de bactéries anaérobies autres que des bactéries BSR, de préférence au moins des bactéries anaérobies hydrolytiques aptes à dégrader la matière organique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on
15 injecte du nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans une dite conduite en pleine charge à raison d'une concentration de 2,5 à 6 g/m^3 , de préférence de 4 à 6 g/m^3 de nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans la conduite pour diminuer de 1 g/m^3 la concentration de dit composé H_2S dissous dans l'effluent en sortie de ladite conduite, qui serait produite en
20 l'absence de nitrite.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on traite des eaux d'égout (1) dans une dite conduite en pleine charge consistant dans une conduite de refoulement ascendante (2) alimentée en eau d'égout par une pompe de relevage (4) à partir d'une fosse de
25 relevage (3) en contrebas de ladite conduite de refoulement d'un réseau d'assainissement.

4. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on injecte du nitrite de sodium jusqu'à diminuer la concentration en sulfure H_2S dissous en sortie de conduite à une

concentration inférieure à $1,5 \text{ g/m}^3$, de préférence inférieure ou égale à 1 g/m^3 .

5. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on diminue de 5 à 15 g/m^3 la concentration de dit composé H_2S produit par lesdits effluents en circulation dans ladite conduite par rapport à la valeur de la concentration de dit composé H_2S dans les effluents en sortie de la conduite en l'absence de traitement.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'on injecte ledit nitrite de sodium avec une pompe doseuse d'injection (7) dont le fonctionnement est synchronisé avec celui de ladite pompe de relevage (4).

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que sur une période de traitement de la conduite d'au moins 48h, de préférence pas plus de 72h, on interrompt la possibilité d'injection de nitrite de sodium dans les effluents entrant dans la conduite pendant des périodes dont la durée cumulée est égale à au moins la moitié de ladite période de traitement d'au moins 48h.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on autorise l'injection du nitrite de sodium dans les effluents entrant dans la conduite un jour sur deux.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on injecte du nitrite de sodium dans l'effluent entrant dans la conduite quotidiennement, mais pendant une partie seulement de la journée correspondant à la période de temps de séjour le plus long des effluents dans la conduite, de préférence la nuit, toute possibilité de traitement étant interrompue pendant l'autre partie de la journée.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite combinaison de bactéries comprend des bactéries aérobies pathogènes ou pas choisies parmi les bactéries des genres *Shigella*,

Salmonella, Escherichia, de préférence E.coli et de dites bactéries anaérobies hydrolytiques du genre Clostridium et au moins une dite bactérie BSR choisie parmi les genres Desulfovibrio et Desulfomonas.

5 11. Installation de traitement utile dans un procédé selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant :

- une fosse de relevage (3),
- une conduite de refoulement ascendante (2) dont l'entrée débouche en amont dans ladite fosse de relevage (3) et dont la sortie débouche en aval à une altitude supérieure à celle de ladite fosse de relevage (3), et
- 10 - une pompe de relevage (4) apte à alimenter en effluent ladite conduite de refoulement à partir de ladite fosse de relevage (3),

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- une cuve de stockage de nitrite de sodium (12), et
- 15 - une pompe doseuse (7) d'injection de nitrite de sodium à l'entrée de ladite conduite de refoulement à partir de ladite cuve (12),
- le fonctionnement de ladite pompe doseuse (7) étant apte à être synchronisé avec le fonctionnement de ladite pompe de relevage et pouvant fonctionner de manière continue.

20 12. Installation selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'elle comprend un bac de décharge (8) comprenant un regard de passage (10) et coopérant avec une conduite de transfert par écoulement gravitaire libre (9) conduisant vers une station d'épuration d'eau d'égout ou vers un deuxième poste de relevage en aval, la sortie de ladite

25 conduite de refoulement débouchant dans ledit bac de décharge, dans lequel sont déversés lesdits effluents (1).

1/3

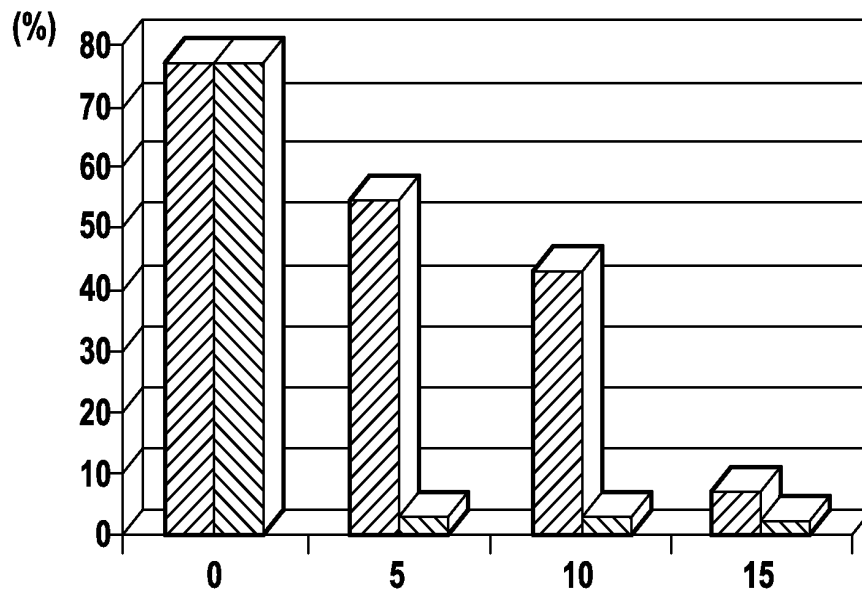


FIG.1

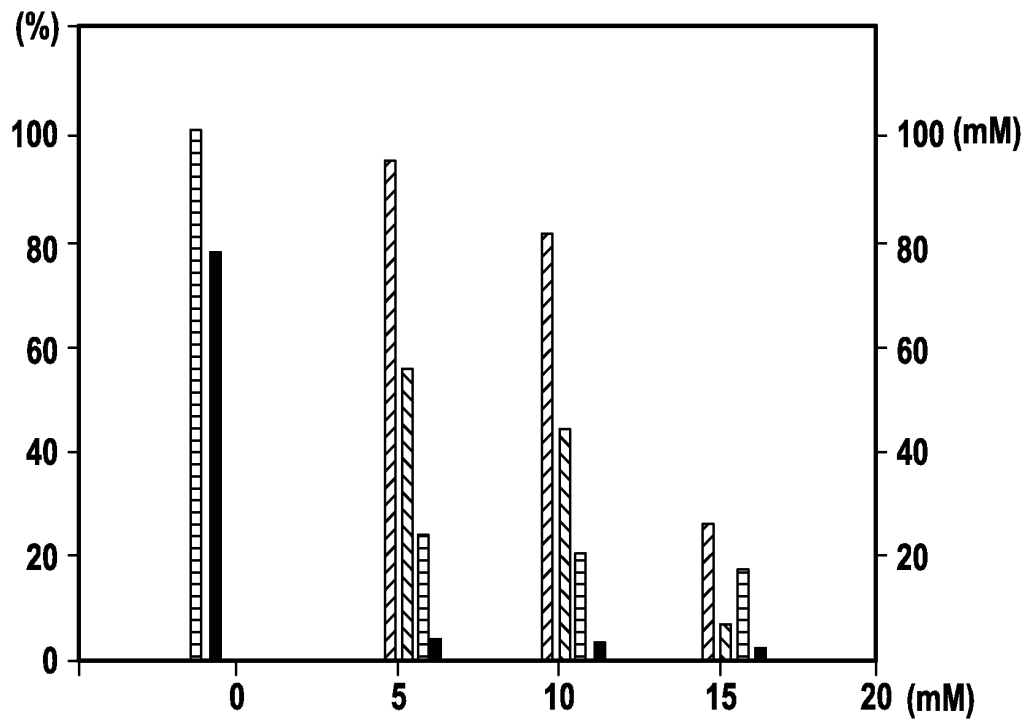


FIG.2

2/3

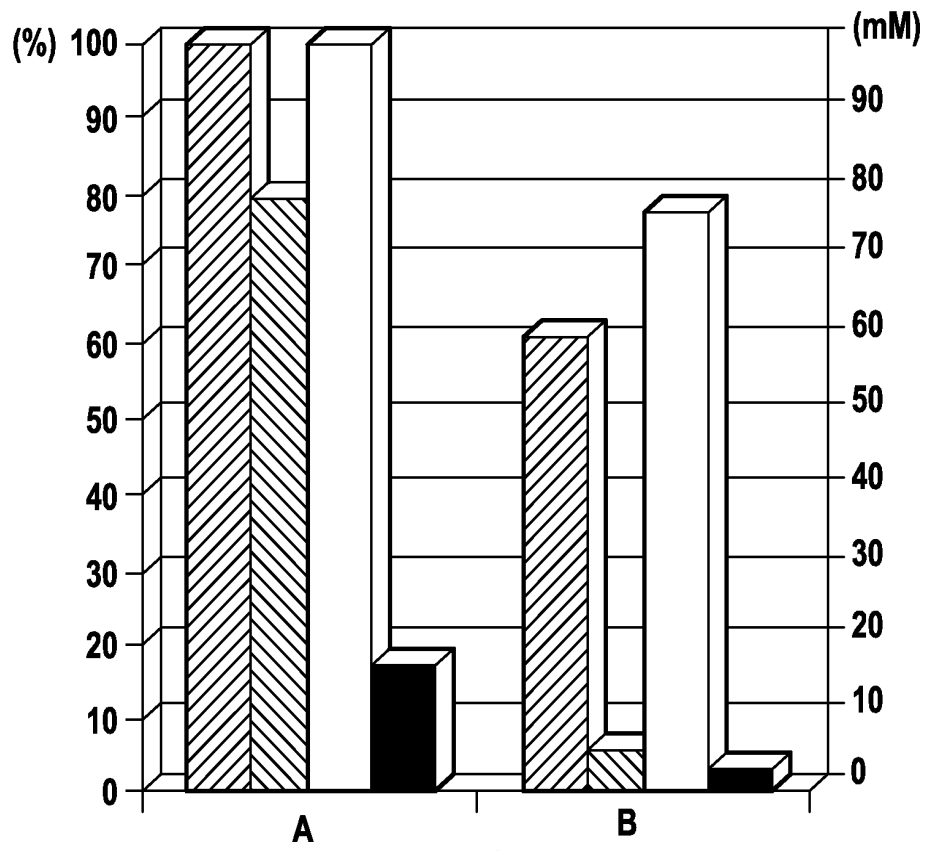


FIG. 3

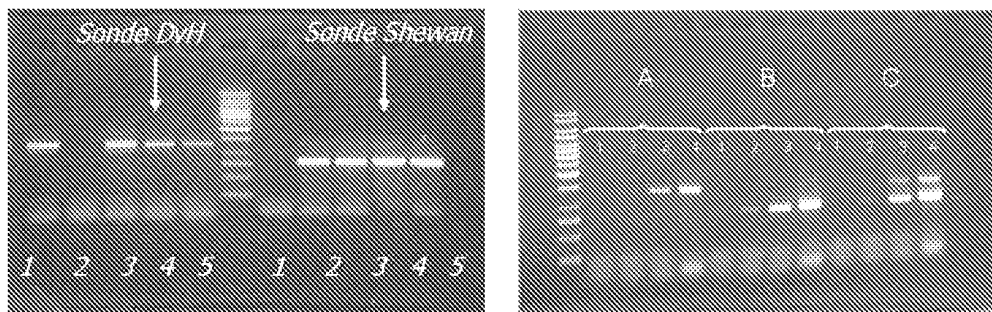


FIG. 4

3/3

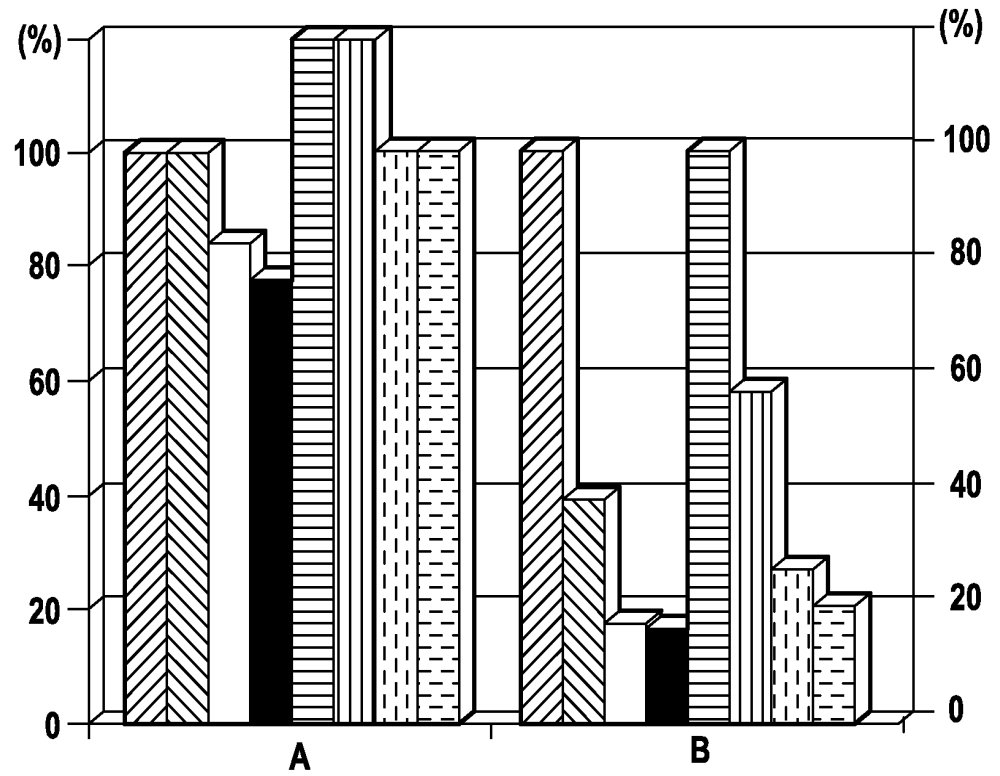


FIG. 5

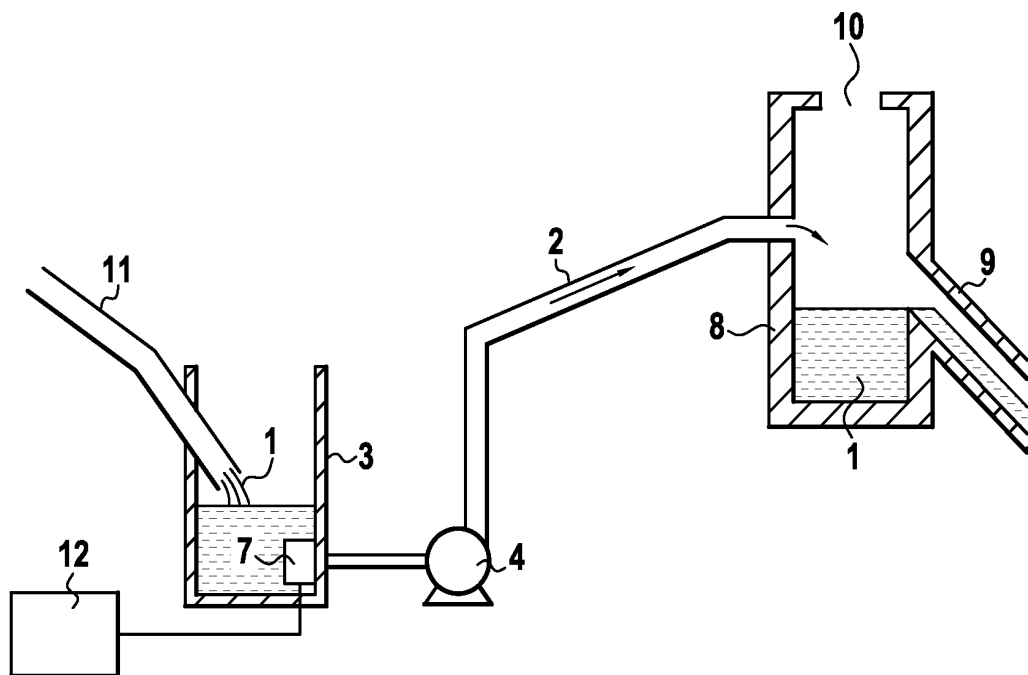


FIG. 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 733519
FR 1050745

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 5 750 392 A (HITZMAN DONALD O [US] ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) * colonne 2, ligne 48 - colonne 4, ligne 13; revendications * -----	1-12	C02F1/50 C02F3/34 C02F1/58
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C02F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 septembre 2010	Serra, Renato
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1050745 FA 733519**

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 **21-09-2010**

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 5750392 A	12-05-1998	US 5405531 A	11-04-1995
		WO 9419287 A1	01-09-1994
