

19



ORGANISATION AFRICAINE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE

51

Inter. Cl. 9

C02 F9/00  
C02F 1/32

11

N° 17315

## FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21

Numéro de dépôt : 1201500217  
(PCT/FR13/053016)

22

Date de dépôt : 10/12/2013

30

Priorité (s) :

FR n° 1261944 du 12/12/2012

24

Délivré le : 30/10/2015

45

Publié le : 29.04.2016

73

Titulaire (s) :

Total S.A.,  
2 place Jean Millier, La Défense 6,  
F-92400 COURBEVOIE (FR)

72

Inventeur (s) :

LESAGE Nicolas (FR)  
PEDENAUD Pierre (FR)  
JACOB Matthieu (FR).

74

Mandataire : Cabinet ÉKÉMÉ LYSAGHT SARL,  
B.P. 6370, YAOUNDE (CM).

54

Titre : Procédé d'oxydation d'eaux de production.

57

Abrégé :

L'invention a pour objet un procédé de dépollution d'une eau de production comprenant les étapes consistant à introduire ladite eau de production et de l'ozone dans un réacteur contenant des zéolithes, à soumettre l'eau de production dans le réacteur à une irradiation par une lumière UV, puis à séparer l'eau de production des zéolithes grâce à un moyen de séparation, pour obtenir une eau de production dépolluée. L'invention a également pour objet un dispositif de dépollution d'une eau de production.

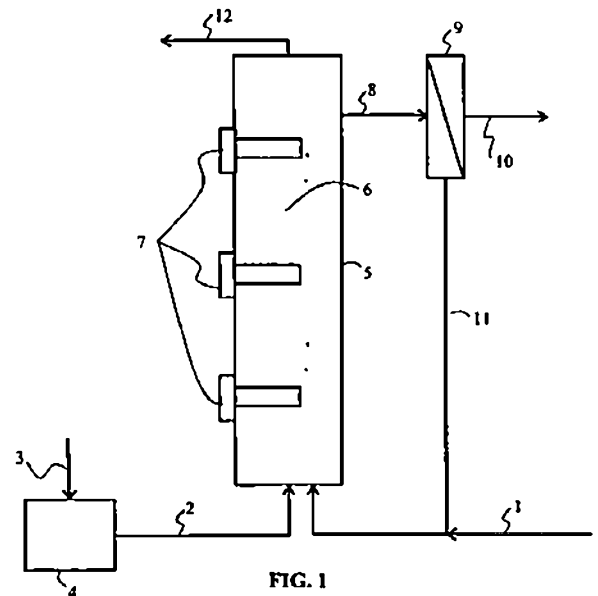


FIG. 1

**PROCEDE D'OXYDATION D'EAUX DE PRODUCTION****DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

La présente invention s'inscrit dans le contexte général de la gestion de l'eau dans  
5 l'extraction d'hydrocarbures. Plus spécifiquement, la présente invention concerne un  
procédé de dépollution d'une eau de production, ainsi qu'un dispositif de dépollution  
correspondant.

**ART ANTERIEUR**

- 10 Lors de la production d'hydrocarbures par forage, le flux extrait de la formation  
souterraine est typiquement un mélange d'hydrocarbures, d'eau et de particules solides. Ce  
flux, appelé flux de production, est généralement traité par décantation puis, entre autres,  
par hydrocyclonage ou par une unité de flottation, de façon à le séparer en au moins une  
fraction hydrocarbonée valorisable et une fraction aqueuse appelée eau de production.
- 15 De façon alternative, certains hydrocarbures peuvent être produits par des techniques  
d'extraction minière. Les sables bitumineux peuvent être extraits de carrières à ciel ouvert,  
et la fraction de type bitume est séparée du sable par des procédés de lavage. On obtient à  
l'issue du procédé de lavage une phase solide constituée essentiellement de sable, une  
phase bitume et une phase aqueuse comprenant essentiellement de l'eau, les additifs  
20 utilisés pour le lavage et des résidus d'hydrocarbures, essentiellement des bitumes.

Dans la présente demande, on appelle « eau de production » la fraction ou phase aqueuse  
obtenue à l'issue d'un procédé d'extraction d'hydrocarbures, qu'il s'agisse d'un procédé  
d'extraction par forage ou d'un procédé d'extraction minière.

- 25 Dans tous les cas, l'eau de production est un sous-produit de l'extraction d'hydrocarbures  
dont la gestion peut être problématique. En effet, l'eau de production contient  
essentiellement de l'eau, mais également de nombreux composés polluants pour  
l'environnement qui ne peuvent pas être rejetés sans traitements préalables. L'eau de  
production peut en particulier contenir : ✓

- des hydrocarbures dispersés, c'est-à-dire des particules d'hydrocarbures en suspension, dont le diamètre peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres suivant les traitements utilisés,
- 5 - des composés organiques dissous ou dispersés, en particulier des hydrocarbures et des dérivés d'hydrocarbures, typiquement des acides naphténiques lorsque l'eau de production est obtenue lors de la production d'hydrocarbures par extraction minière,
- des microorganismes,
- des sels dissous,
- 10 - des métaux lourds,
- des gaz dissous.

La concentration en hydrocarbures dispersés et en particules en suspension dans l'eau de production est typiquement comprise entre 0 et 500 mg/L selon le lieu d'extraction.

Des réglementations imposent des normes de rejets pour les eaux de production. Actuellement, les normes concernant les rejets en mer (« offshore » selon la terminologie 15 anglo-saxonne) sont moins strictes celles concernant les rejets à terre (« onshore » selon la terminologie anglo-saxonne). Typiquement, les normes de rejets en mer ne concernent que les hydrocarbures dispersés. Le seuil de rejet en mer généralement autorisé est de 30 mg/L d'hydrocarbures dispersés (voir par exemple la recommandation de l'OSPAR 2001/1 pour 20 la zone Atlantique Nord-Est).

Toutefois, de nouvelles normes devraient dans le futur entrer en application et imposer également des limitations sur d'autres composants polluants, et en particulier sur les composés organiques dissous ou dispersés.

On souhaite donc disposer d'un procédé permettant de réduire la quantité de composés 25 organiques rejetés dans les eaux de production. Avantageusement, ce procédé doit permettre de traiter tous les types de composés organiques de façon suffisamment efficace pour atteindre des concentrations acceptables avant rejet dans l'environnement.

Il existe déjà des procédés physiques, chimiques et/ou biologiques permettant des traitements poussés. Cependant, les procédés existants présentent l'inconvénient d'être 30 volumineux. En effet, pour pouvoir traiter de façon poussée tous les types de composés organiques, il est généralement nécessaire, soit d'enchaîner plusieurs opérations unitaires ✓

successives de traitement, soit de prolonger le temps de mise en contact de l'eau traitée dans le dispositif de traitement, ce qui revient à augmenter la surface de mise en contact pour un débit donné.

Or, il serait préférable de disposer d'un procédé faiblement encombrant, en particulier pour  
5 pouvoir être mis en œuvre sur une plateforme offshore.

Par ailleurs, la demande de brevet européen EP 0 625 482 décrit un procédé et une installation d'épuration d'un effluent aqueux contenant une matière organique. Cependant, ce document ne concerne pas le traitement spécifique des eaux de production.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un procédé permettant de réduire la quantité de  
10 composés organiques dans des eaux de production qui présente les avantages suivants, a priori incompatibles :

- permettre la réduction importante et non sélective de tous les types de composés organiques, et
- avoir un faible encombrement.

15

### **RESUME DE L'INVENTION**

L'invention a pour objet un procédé de dépollution d'une eau de production comprenant les étapes consistant à :

- introduire ladite eau de production et de l'ozone dans un réacteur contenant des  
20 zéolithes,
- soumettre l'eau de production dans le réacteur à une irradiation par une lumière UV, et
- séparer l'eau de production des zéolithes grâce à un moyen de séparation, pour obtenir une eau de production dépolluée.

25 Il s'agit dans la présente invention d'un procédé de dépollution d'une eau de production par l'utilisation combinée et simultanée d'ozone, de lumière UV et de zéolithes.

L'invention a également pour objet un dispositif de dépollution d'une eau de production comprenant : ✓

- un réacteur contenant des zéolithes, disposant d'une ou de plusieurs ouvertures d'entrée pour introduire ladite eau de production et de l'ozone, et d'au moins une ouverture de sortie ;
- une ou plusieurs source(s) de lumière UV disposée(s) de manière à irradier l'eau de production dans le réacteur ;
- un moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes permettant la récupération d'une eau de production dépolluée sans zéolithes.

### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- 10 La figure 1 représente un mode de réalisation d'un dispositif de dépollution d'une eau de production selon l'invention.

La figure 2 représente l'évolution du COT (Carbone Organique Total) (en milligramme de carbone par litre d'eau) en fonction du temps (en minutes) pour différents traitements décrits dans l'exemple 1.

- 15 La figure 3 représente l'abattement du COT (en pourcent) en fonction du temps de séjour de l'eau de production (en minutes) pour différents traitements décrits dans l'exemple 4.

### DESCRIPTION DETAILLEE

- Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... »  
20 doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Dans la présente invention, l'eau de production peut être obtenue à l'issue d'un procédé d'extraction d'hydrocarbures par forage ou d'un procédé d'extraction minière.

- Dans le cas d'un procédé d'extraction par forage, on appelle « flux de production » le flux issu d'une formation souterraine contenant des hydrocarbures. Le flux de production est un  
25 mélange d'hydrocarbures, d'eau et éventuellement de particules solides et de gaz. Ce flux de production est séparé en plusieurs fractions dans une unité de séparation qui peut typiquement être un décanteur, un hydrocyclone, une unité de flottation, une unité de filtration membranaire ou toute autre unité de traitement appropriée. Au moins une fraction hydrocarbonnée est récupérée dans une ligne de collecte d'hydrocarbures et une fraction

aqueuse est soutirée. On appelle « eau de production » la fraction aqueuse obtenue après séparation du flux de production.

Dans le cas d'un procédé d'extraction minière, on peut extraire de carrières des sables bitumineux qui doivent être traités par des procédés de lavages. On obtient à l'issue du  
5 procédé de lavage une phase solide constituée essentiellement de sable, une phase bitumineuse et une phase aqueuse comprenant essentiellement de l'eau, les additifs utilisés pour le lavage et des résidus d'hydrocarbures, essentiellement des bitumes. On appelle « eau de production » la phase aqueuse obtenue après lavage.

L'eau de production peut contenir des impuretés, par exemple :

- 10 - des hydrocarbures dispersés, c'est-à-dire des particules d'hydrocarbures en suspension, dont le diamètre peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres suivant les traitements utilisés,
- des composés organiques dissous ou dispersés, en particulier des hydrocarbures et des dérivés d'hydrocarbures, typiquement des acides naphthéniques,
- 15 - des microorganismes,
- des sels dissous,
- des métaux lourds,
- des gaz dissous,
- des additifs chimiques pouvant avoir été ajoutés au cours du procédé d'extraction  
20 des hydrocarbures.

La concentration en hydrocarbures dispersés et en particules en suspension dans l'eau de production est typiquement comprise entre 0 et 500 mg/L selon le lieu d'extraction.

Parmi les composés organiques dissous ou dispersés présents dans l'eau de production, certains sont considérés comme polluants car ils sont susceptibles de porter atteinte à la  
25 santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques.

Dans la présente description, les termes « dépollution » et « dépolluer » désignent l'action permettant de réduire la quantité de composés considérés comme polluants dans un flux les contenant.

Parmi les composés polluants, on peut citer en particulier les hydrocarbures aromatiques  
30 polycycliques, les BTEX, les composés phénoliques, les acides naphthéniques et l'acide acétique. √

Dans la présente description, le terme « hydrocarbures aromatiques polycycliques », ou HAP, désigne les composés hydrocarbonés comprenant au moins deux cycles aromatiques fusionnés. Parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques, on peut citer en particulier le naphthalène et le pyrène.

- 5 Dans la présente description, le terme « BTEX » désigne les composés choisis parmi le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l'orthoxyène, le métaxyène, le paraxyène et leurs mélanges.

- 10 Dans la présente description, le terme « composés phénoliques » désigne les composés hydrocarbonés comprenant au moins un cycle benzénique substitué au moins une fois par une fonction hydroxyle. Parmi les composés phénoliques, on peut citer en particulier le phénol.

- 15 Dans la présente description, le terme « acides naphténiques » désigne les composés et les mélanges de composés hydrocarbonés comprenant au moins un cycle saturé à 5 ou 6 carbones substitué au moins une fois par une fonction acide carboxylique. Les acides naphténiques ont généralement une masse moléculaire comprise entre 180 et 350.

- 20 Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'eau de production à dépolluer dans le procédé objet de l'invention contient des composés polluants. En particulier, l'eau de production peut contenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des BTEX, des composés phénoliques, des acides naphténiques, de l'acide acétique, ou un mélange de ces composés. L'eau de production peut contenir :

- au moins 0,1 mg/L, de préférence au moins 1 mg/L, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, et/ou
- au moins 0,5 mg/L, de préférence au moins 1 mg/L, de BTEX, et/ou
- au moins 0,5 mg/L, de préférence au moins 1 mg/L, de composés phénoliques, et/ou
- au moins 0,1 mg/L, de préférence au moins 1 mg/L, d'acides naphténiques, et/ou
- au moins 0,1 mg/L, de préférence au moins 1 mg/L, d'acide acétique.

- 30 De préférence, l'eau de production introduite dans le réacteur a une concentration en matière en suspension inférieure ou égale à 50 mg/L, préférentiellement inférieure ou égale à 10 mg/L, et encore plus préférentiellement comprise entre 0 mg/L et 5 mg/L. La mesure ✓

de la teneur en matière en suspension est typiquement faite selon la norme ISO 11923:1997.

Dans la présente invention, l'expression « matière en suspension », ou en abrégé « MES », désigne les particules solides en suspension ayant une taille supérieure à 0,45 µm (micromètres).

Le procédé selon la présente invention peut en outre comprendre une étape préliminaire consistant à diminuer la concentration en MES de l'eau de production jusqu'à une concentration inférieure ou égale à 50 mg/L, préférentiellement inférieure ou égale à 10 mg/L, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5 mg/L. Cette étape peut être réalisée par dilution, par filtration ou par centrifugation. De manière préférée, le procédé selon la présente invention comprend en outre une étape préliminaire consistant à éliminer les matières en suspension présentes l'eau de production avant d'introduire ladite eau de production dans le réacteur, de préférence par centrifugation.

L'eau de production introduite dans le réacteur a de préférence une température comprise entre 5°C et 60°C, plus préférentiellement entre 10°C et 35°C, et plus préférentiellement encore entre 10°C et 20°C. Cette température peut éventuellement être maintenue constante durant toute la durée du traitement de l'eau de production dans le réacteur à l'aide d'un moyen de maintien de la température, tels que ceux connus de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'un échangeur de chaleur.

En outre, l'eau de production introduite dans le réacteur a de préférence un pH compris entre 6 et 10, plus préférentiellement entre 7 et 10, et plus préférentiellement encore entre 7 et 9. La valeur du pH peut éventuellement être ajustée à l'aide d'un tampon.

Dans le procédé objet de l'invention, on introduit, dans un réacteur contenant des zéolithes, l'eau de production et de l'ozone.

Le réacteur peut être alimenté par l'eau de production de façon continue ou séquentielle, l'alimentation continue étant préférée. Le réacteur peut prendre la forme d'une colonne disposée verticalement. L'eau de production est de préférence introduite dans le réacteur par le bas. L'injection peut être faite en un point ou en une multitude de points dans le réacteur. ✓

L'ozone (O<sub>3</sub>) introduit dans le réacteur peut être sous forme gazeuse pure, sous forme gazeuse en mélange avec d'autres gaz, en particulier en mélange avec de l'oxygène, ou sous forme dissoute dans de l'eau. L'ozone peut être généré à l'aide d'un ozoneur à partir d'oxygène. Un ozoneur produit généralement un mélange gazeux d'oxygène (O<sub>2</sub>) et d'ozone (O<sub>3</sub>).

La mise en contact de l'ozone avec l'eau de production peut être faite dans le réacteur ou hors du réacteur. Selon un premier mode de réalisation, l'ozone, et de préférence le mélange gazeux d'oxygène (O<sub>2</sub>) et d'ozone (O<sub>3</sub>), est introduit dans le réacteur, de préférence par le bas du réacteur, par une voie d'injection différente de celle de l'eau de production. Selon un second mode de réalisation, l'ozone, et de préférence le mélange gazeux d'oxygène (O<sub>2</sub>) et d'ozone (O<sub>3</sub>), est dans un premier temps dissous dans tout ou partie de l'eau de production à dépolluer, avant que le mélange eau de production/ozone soit introduit dans le réacteur.

Les débits de l'eau de production et de l'ozone introduits dans le réacteur dépendent du dimensionnement du réacteur. Toutefois, le ratio (flux de l'eau de production/flux d'ozone) peut de préférence être compris entre 0,01 et 11, et de façon plus préférée compris entre 0,02 et 0,5 et plus préférentiellement encore entre 0,03 et 0,2. Si l'ozone est introduit en excès dans le réacteur, l'excès d'ozone peut être extrait du réacteur pour être détruit et/ou être partiellement ou totalement réinjecté dans le réacteur.

Le réacteur dans lequel l'eau de production et l'ozone sont introduits contient des zéolithes.

Les zéolithes sont des composés aluminosilicatés cristallins et poreux bien connus. La composition des zéolithes est très variable et respecte le squelette suivant : Na<sub>x1</sub>Ca<sub>x2</sub>Mg<sub>x3</sub>Ba<sub>x4</sub>K<sub>x5</sub>[Al<sub>x6</sub>Si<sub>x7</sub>O<sub>x8</sub>], x9 H<sub>2</sub>O, où X1 à X9 représentent des nombres entiers positifs ou nuls.

Le ratio Si/Al a un impact sur le caractère hydrophile/hydrophobe de la zéolithe. Dans la présente invention, on considère que

- une zéolithe hydrophile est une zéolithe pour laquelle le rapport x7/x6 est inférieur ou égal à 50, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 ;
- une zéolithe hydrophobe est une zéolithe pour laquelle le rapport x7/x6 est supérieur ou égal à 100, plus préférentiellement supérieur ou égal à 200. ✓

Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, les zéolithes présentes dans le réacteur sont des zéolithes hydrophiles.

Selon un second mode de réalisation de la présente invention, les zéolithes présentes dans le réacteur sont des zéolithes hydrophobes.

5 Selon un troisième mode de réalisation de la présente invention, les zéolithes présentes dans le réacteur sont un mélange de zéolithes hydrophiles et de zéolithes hydrophobes. Selon ce mode de réalisation, le rapport massique des zéolithes hydrophiles sur les zéolithes hydrophobes est de préférence compris entre 1/99 et 99/1, plus préférentiellement entre 20/80 et 80/20, et encore plus préférentiellement entre 40/60 et 60/40.

10 Les zéolithes contenues dans le réacteur peuvent de préférence être sous forme de poudre et peuvent être caractérisées par un profil granulométrique et une surface spécifique. De préférence, les zéolithes de la présente invention ont une surface spécifique supérieure ou égale à 200 m<sup>2</sup>/g, et plus préférentiellement supérieure à 400 m<sup>2</sup>/g.

Des zéolithes sont actuellement disponibles dans le commerce et peuvent convenir à la  
15 présente application. On peut citer par exemple comme zéolithes hydrophiles et hydrophobes les zéolithes fournies par la société ZEOCHEM®.

La masse de zéolithes présentes dans le réacteur dépend du dimensionnement du réacteur. La masse de zéolithes, donnée en gramme par litre de réacteur, est de préférence comprise entre 0,5 g/L et 10 g/L, plus préférentiellement entre 1 g/L et 8 g/L et encore plus  
20 préférentiellement entre 3 g/L et 6 g/L.

Selon le procédé objet de la présente invention, l'eau de production dans le réacteur est soumise à une irradiation par une lumière UV.

Au sens de la présente invention, le terme « lumière UV » désigne un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde est comprise entre 10 nm et 400 nm. De préférence, la  
25 longueur d'onde de la lumière UV utilisée dans le procédé est comprise entre 50 nm et 350 nm, et plus préférentiellement entre 150 nm et 300 nm.

La lumière UV peut être générée à l'aide d'une ou de plusieurs lampes UV. Dans la présente description, le terme « lampe UV » désigne une lampe permettant de produire une lumière UV ayant la longueur d'onde désirée. De nombreuses lampes UV sont disponibles  
30 dans le commerce. La lampe UV peut être disposée de n'importe quelle manière dans le

réacteur, dans la mesure où la lumière UV produite vient irradier l'eau de production dans le réacteur. De préférence, on dispose la lampe UV de manière à ce que la surface d'eau de production irradiée soit maximale. Selon un mode de réalisation, le réacteur a une forme de colonne et la lampe UV est une unique lampe de forme cylindrique, et celle-ci est disposée  
5 au centre du réacteur. Selon un autre mode de réalisation, le réacteur peut être disposé horizontalement, et plusieurs lampes UV sont disposées en plusieurs endroits à l'intérieur du réacteur. Des chicanes peuvent être aménagées à l'intérieur du réacteur pour optimiser la circulation des flux. Quelle que soit la disposition de la ou des lampe(s) UV dans le réacteur, celle(s)-ci est (sont) de préférence disposée(s) à l'intérieur d'une enveloppe  
10 protectrice constituée d'un matériau transparent aux UV, par exemple du quartz, de manière à protéger la lampe UV de l'eau de production.

Dans un mode de réalisation particulier, l'irradiation se fait par intermittence, avec des cycles irradiation/interruption dont la durée est comprise préférentiellement entre 10 minutes et 4 heures, les durées de cycle étant ajustées en fonction de l'eau de  
15 production, notamment en fonction du type et de la concentration de polluants à traiter. L'irradiation par intermittence peut avantageusement permettre d'optimiser la régénération des zéolithes.

Après son irradiation, l'eau de production est séparée des zéolithes grâce à un moyen de séparation.

20 Ledit moyen de séparation peut être constitué de tout dispositif connu de l'homme du métier, permettant d'obtenir une séparation de l'eau de production et des zéolithes. Ce moyen de séparation peut avantageusement être choisi parmi une membrane de filtration, un cyclone et un décanteur. De préférence, le moyen de séparation est une membrane de filtration en céramique poreuse.

25 Le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes peut être disposé dans le réacteur ou hors du réacteur.

Selon un premier mode de réalisation, le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes est disposé dans le réacteur. Ce mode de réalisation permet avantageusement de diminuer l'encombrement du dispositif de dépollution. Toutefois, le moyen de séparation  
30 doit dans ce cas résister à l'action de l'ozone et des UV à l'intérieur du réacteur. Le moyen de séparation peut être une membrane céramique. ✓

Selon un second mode de réalisation, le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes est disposé hors du réacteur. Ce mode de réalisation est avantageux puisqu'il permet de faciliter les opérations de maintenance. Le moyen de séparation est par exemple un hydrocyclone. Selon ce mode de réalisation, un flux contenant l'eau de production et des zéolithes est sorti du réacteur et est conduit jusqu'audit moyen de séparation. Ce flux est alors séparé en deux parties : une partie contenant l'eau de production dépolluée sans zéolithes, et une seconde partie contenant l'eau de production dépolluée avec les zéolithes. Avantageusement, la seconde partie contenant l'eau de production dépolluée avec les zéolithes est réintroduite dans le réacteur. Ainsi, la masse de zéolithes dans le réacteur ne varie pas.

Le procédé objet de l'invention permet avantageusement de récupérer une eau de production dépolluée. De préférence, l'eau de production dépolluée obtenue contient :

- moins de 100 µg/L (microgrammes par litre), de préférence moins de 10 µg/L, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, et /ou
- moins de 10 µg/L (microgrammes par litre), de préférence moins de 5 µg/L, de BTEX, et/ou
- moins de 100 µg/L (microgrammes par litre), de préférence moins de 10 µg/L, de composés phénoliques, et/ou
- moins de 100 µg /L (microgrammes par litre), de préférence moins de 10 µg/L, d'acides naphthéniques, et/ou
- moins de 100 µg /L (microgrammes par litre), de préférence moins de 10 µg/L, d'acide acétique.

Sans toutefois vouloir être liés par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que le procédé selon la présente invention est particulièrement avantageux car il y a un effet synergique entre les zéolithes, l'ozone et la lumière UV.

L'ozone est connu comme étant un puissant oxydant et l'ozonation est une technique connue d'oxydation de la matière organique. On pense que l'oxydation de la matière organique à l'ozone se déroule selon deux mécanismes : une action directe et une action indirecte. L'action directe qualifie l'action d'oxydation de l'ozone moléculaire. L'action indirecte se caractérise par une première étape de décomposition de l'ozone en espèces radicalaires, en particulier en radicaux hydroxyles, puis par action de ces espèces radicalaires sur les composés organiques. ✓

D'autre part, les rayonnements UV sont utilisés en dépollution des eaux. En effet, la lumière UV possède un pouvoir bactéricide du fait de la désactivation ou dénaturation de l'ADN des micro-organismes par les rayonnements émis. Par ailleurs, l'irradiation UV a un rôle de catalyseur pour la production de radicaux hydroxyles à partir d'ozone.

5 Enfin, les zéolithes sont des matériaux poreux connus pour leurs propriétés d'adsorption. Les zéolithes de type hydrophobe sont classiquement utilisées pour adsorber des composés organiques polluants dans les eaux à traiter. Une fois séparées, les zéolithes doivent être traitées pour éliminer les composés adsorbés et être réutilisables.

Les inventeurs ont constaté que l'utilisation simultanée d'ozone, de lumière UV et de zéolithes permettait d'obtenir, non pas une addition des actions de chaque élément, mais un  
10 procédé d'oxydation hybride à l'efficacité renforcée.

En conséquence, l'utilisation combinée d'ozone, de lumière UV et de zéolithes permet de diminuer le besoin en ozone par rapport à un procédé n'utilisant que de l'ozone. Les moyens de production d'ozone, par exemple les ozoneurs, peuvent donc être de dimension  
15 plus petite, ce qui permet un gain de place et une diminution des coûts de l'installation. La diminution de la taille de l'équipement est particulièrement avantageuse lorsque l'équipement est destiné à être installé sur un support flottant.

En outre, si la zéolithe hydrophobe semble avoir pour fonction d'absorber les composés organiques polluants, les inventeurs pensent que la zéolithe hydrophile remplit une  
20 fonction technique différente en jouant un rôle de catalyseur pour la décomposition de l'ozone.

L'invention concerne également un dispositif de dépollution d'une eau de production permettant de mettre en œuvre le procédé décrit ci-avant.

En particulier, l'invention a pour objet un dispositif de dépollution d'une eau de production  
25 comprenant :

- un réacteur contenant des zéolithes, disposant d'une ou de plusieurs ouvertures d'entrée pour introduire ladite eau de production et de l'ozone, et d'au moins une ouverture de sortie ;
- une ou plusieurs source(s) de lumière UV disposée(s) de manière à irradier l'eau de  
30 production dans le réacteur ; ✓

- un moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes permettant la récupération d'une eau de production dépolluée sans zéolithes.

Ce dispositif peut présenter les caractéristiques techniques décrites ci-avant pour le procédé.

- 5 Ainsi, le réacteur peut prendre la forme d'une colonne disposée verticalement ou horizontalement, de préférence verticalement.

Selon un mode de réalisation, le réacteur dispose d'au moins une première ouverture d'entrée pour introduire d'eau de production et d'au moins une seconde ouverture d'entrée pour introduire d'ozone. La première ouverture peut être située sur la partie inférieure du réacteur. Cette première ouverture peut être constituée d'un seul point d'injection ou d'une multitude de points d'injection. La deuxième ouverture peut être également située sur la partie inférieure du réacteur. Cette deuxième ouverture peut être constituée d'un seul point d'injection ou d'une multitude de points d'injection.

15 Selon un autre mode de réalisation, le réacteur dispose d'une ouverture d'entrée pour introduire un mélange eau de production/ozone. Cette ouverture peut être située sur la partie inférieure du réacteur et peut être constituée d'un seul point d'injection ou d'une multitude de points d'injection.

20 Le réacteur contient des zéolithes. Les zéolithes présentes dans le réacteur sont choisies dans le groupe constitué par les zéolithes hydrophiles, les zéolithes hydrophobes et un mélange de zéolithes hydrophiles et de zéolithes hydrophobes.

L'ouverture de sortie du réacteur peut être située sur la partie supérieure dudit réacteur. Une ou plusieurs autres ouvertures peuvent également être ménagées dans le réacteur, par exemple pour le dégagement de gaz.

25 La source de lumière UV est de préférence une ou plusieurs lampes UV. La lampe UV peut être disposée de n'importe quelle manière dans le réacteur, dans la mesure où la lumière UV produite vient irradier l'eau de production dans le réacteur. De préférence, on dispose la lampe UV de manière à ce que la surface d'eau de production irradiée soit maximale. Selon un mode de réalisation, le réacteur a une forme de colonne et la lampe UV est une unique lampe de forme cylindrique, et celle-ci est disposée au centre du réacteur. Selon un autre mode de réalisation, plusieurs lampes UV sont disposées en

plusieurs endroits à l'intérieur du réacteur. Quelle que soit la disposition de la ou des lampe(s) UV dans le réacteur, celle(s)-ci est (sont) de préférence disposée(s) à l'intérieur d'une enveloppe protectrice constituée d'un matériau transparent aux UV, par exemple du quartz, de manière à protéger la lampe UV de l'eau de production.

- 5 Ledit moyen de séparation peut être choisi comme décrit ci-avant, en particulier parmi une membrane de filtration, un cyclone et un décanteur. De préférence, le moyen de séparation est une membrane de filtration en céramique poreuse.

Ce moyen de séparation peut être situé dans le réacteur. Il peut par exemple former une paroi dans le réacteur, laissant passer l'eau de production après son irradiation, mais pas les  
 10 zéolithes. La paroi peut définir deux compartiments dans le réacteur : un compartiment réactionnel dans lequel l'eau de production, en contact avec les zéolithes, est irradiée, et un compartiment de sortie dans lequel se trouve l'eau de production après traitement sans zéolithes. Les zéolithes sont ainsi maintenues dans le réacteur, dans le compartiment réactionnel, et l'eau de production dépolluée peut être récupérée en sortie du réacteur, dans  
 15 le compartiment de sortie.

Ce moyen de séparation peut également être situé hors du réacteur. Dans ce cas, le moyen de séparation peut avoir une ouverture d'entrée en communication avec la sortie du réacteur, une première ouverture de sortie pour l'eau de production et une deuxième ouverture de sortie pour les zéolithes. Ladite deuxième ouverture de sortie du moyen de  
 20 séparation est en communication fluidique avec le réacteur. Cette communication fluidique peut être établie directement dans le réacteur. Alternativement, la communication fluidique peut être établie avec une conduite communiquant elle-même avec le réacteur. De préférence, ladite deuxième ouverture de sortie du moyen de séparation est en communication fluidique avec une conduite reliée à au moins une ouverture d'entrée du  
 25 réacteur.

Un mode de réalisation avantageux du procédé et du dispositif de dépollution selon l'invention est représenté sur la figure 1.

Un flux d'eau de production 1 et un flux d'ozone 2 sont introduits dans un réacteur 5 selon l'invention. Le flux d'ozone 2 est produit par un ozoneur 4 à partir d'un flux d'oxygène 3.  
 30 Dans le réacteur 5 sont présentes en suspension des zéolithes 6. Des lampes UV 7 sont disposées à plusieurs endroits dans le réacteur 5, et permettent l'irradiation de l'eau de

production dans le réacteur 5. Après irradiation, l'eau de production sort du réacteur 5 par le conduit 8. Cette eau, qui contient des zéolithes en suspension, est acheminée jusqu'à un moyen de séparation 9. Ce moyen de séparation 9 permet de récupérer d'une part un flux 10 d'eau de production dépolluée sans zéolithes, et d'autre part un flux 11 d'eau de production avec les zéolithes. Ce flux 11 est relié au flux d'eau de production 1, de façon à être réintroduit dans le réacteur 5. Le réacteur 5 est également équipé d'une sortie de gaz 12.

### EXEMPLES

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Les essais ont été réalisés sur un dispositif pilote d'ozonation.

Le pilote d'ozonation se composait d'un réacteur en verre possédant une double paroi afin de contrôler la température de l'effluent. Un ozoneur BMT 803N a permis de générer de l'ozone par décharge électrique dans de l'oxygène pur. Le gaz obtenu (mélange d'O<sub>3</sub> et d'O<sub>2</sub>) était alors dirigé vers un fritté positionné en bas d'une colonne constituant le réacteur.

Le gaz récupéré en tête de colonne a été passé par un séparateur de phase afin de retenir le trop plein de liquide pouvant être entraîné, puis est entré dans un analyseur BMT 964 BT indiquant la concentration en ozone dans le gaz en sortie.

20 Dans le réacteur a été insérée une gaine en quartz dans laquelle se positionnait une lampe UV-C basse pression de 35 W générant une longueur d'onde de 254 nm.

L'effluent était introduit dans le réacteur et circulait ensuite dans une boucle de recirculation et un Erlenmeyer de 500 mL permettant d'augmenter le volume réactionnel (muni d'un agitateur magnétique rotatif et placé sur un bloc chauffant pour ne pas descendre en température). Deux cellules placées dans la boucle de recirculation était dotées l'une d'une sonde de température, l'autre d'une sonde pH. Une pompe péristaltique Masterflex assure la circulation du liquide, pompé en haut de la colonne et réinjecté en bas de celle-ci. Le volume réactionnel total était de 1,2 L.

7,2 g de zéolithes ont été introduits dans le réacteur. Les zéolithes ont été choisies parmi 30 celles décrites dans le tableau 1 ci-dessous. ✓

Composé	Zéolithes 1	Zéolithes 2
Nom commercial	Purmol®4ST	ZEOflair®100
Société	Zeochem	Zeochem
Caractère hydrophile/hydrophobe	hydrophile	hydrophobe
taille des grains (µm)	2 -> 30	4
Diamètre des pores (Å)	4	5,6
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)		400
Rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<10	400

Tableau 1

La mesure du COT (Carbone Organique Total) a été réalisée l'aide d'un COT-mètre Shimadzu. Le COT est un indicateur global de la pollution puisqu'il représente la concentration de carbone organique dans l'eau (en mg/L).

- 5 La DCO (Demande Chimique en Oxygène) représente la quantité d'oxygène équivalente pour oxyder les molécules présentes dans une eau et est mesurée à l'aide d'un bloc chauffant HACH LANGE et Spectrophotomètre DR 2800.

Exemple 1 : Etude comparée de la dégradation du COT par différents procédés d'oxydation avancée

10

Un effluent synthétique a été préparé de façon à simuler une eau de production.

	Formule	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Concentration (mg/L)
phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94	182	200
acides naphtériques	Mélange de divers composés		132	25
acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	117,87	200
pyrène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	404	0,05
naphthalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	217,7	0,95

Tableau 2

Cet effluent synthétique a été introduit dans le dispositif pilote décrit ci-dessus et a été soumis à différents traitements :

- traitement à l'ozone seulement,
- traitement aux UV seulement,
- 5 - traitement combiné UV/zéolithes 1,
- traitement combiné ozone/zéolithes 1,
- traitement combiné ozone/UV/zéolithes 1 et ozone/UV/zéolithes 2.

L'évolution du COT a été suivie au cours du temps pour ces différents traitements et est représentée sur la **figure 2**.

- 10 On peut constater que l'utilisation combinée d'UV, d'ozone et de zéolithes permet d'obtenir des cinétiques d'oxydation élevées.

#### Exemple 2 : Etude de l'influence du type de zéolithes

- 15 Dans le dispositif pilote décrit ci-dessus, l'effluent synthétique décrit dans le tableau 2 a été soumis à :

- un traitement combiné A : ozone/UV/zéolithes 1
- un traitement combiné B : ozone/UV/zéolithes 2

La température des eaux a été maintenue à 35 °C.

Ces essais ont permis de mesurer les paramètres suivants, représentés dans le tableau 3 :

- 20
- la constante cinétique de dégradation du premier ordre (en  $s^{-1}$ )
  - le coefficient linéaire de régression de cette modélisation,
  - le rapport massique du COT abattu sur l'ozone consommé, et
  - l'abattement du COT en fin de manipulation.

	k COT ( $s^{-1}$ ) (modélisation 1 <sup>er</sup> ordre)	$r^2$ COT (modélisation 1 <sup>er</sup> ordre)	g C <sub>organique</sub> abattu / g O <sub>3</sub> consommé	Abattement COT (%)
A	4,12E-04	0,9473	2,1	> 97
B	5,80E-04	0,9618	2,1	> 98

Tableau 3

On a pu constater que l'abattement final en COT est supérieur à 95%, ce qui prouve l'efficacité des traitements A et B.

Exemple 3 : Traitement de différentes eaux de production

5 L'effluent synthétique décrit dans le tableau 2 et deux eaux de production provenant de différents sites de production pétrolière ont été soumis à un traitement combiné ozone/UV/zéolithes 1 dans le dispositif pilote décrit ci-dessus. La température des eaux a été maintenue à 35 °C.

10 Les eaux de production avaient les caractéristiques présentées dans le tableau 4 ci-dessous :

	COT (mg/L)	DCO (mg O <sub>2</sub> /L)	[NaCl] (g/L)	pH
Eau de production 1	158	910	8	6,9
Eau de production 2	196	688	80	6,9

Tableau 4

15 L'eau de production 2 présentait initialement une turbidité importante. L'eau de production 2 a donc été soumise à un traitement préliminaire : soit une dilution par un facteur 5, soit une centrifugation.

Ces essais ont permis de mesurer les paramètres suivants, représentés dans le tableau 5 :

- la constante cinétique de dégradation du premier ordre (en s<sup>-1</sup>)
- le coefficient linéaire de régression de cette modélisation,
- le rapport massique du COT abattu sur l'ozone consommé, et
- 20 - l'abattement du COT en fin de manipulation. ✓

	k COT (s <sup>-1</sup> ) (modélisation 1 <sup>er</sup> ordre)	r <sup>2</sup> COT (modélisation 1 <sup>er</sup> ordre)	g C <sub>organique</sub> abattu / g O <sub>3</sub> consommé	Abattement COT (%)
Matrice synthétique	4,9E-04	0,9641	2,48	> 98
Eau de prod. 1	3,2E-04	0,8337	0,88	98,5
Eau de prod. 2 dilué 5 fois	2,5E-04	0,8950	0,60	96,0
Eau de prod. 2 centrifugée	2,4E-04	0,8294	3,04	98,6

Tableau 5

On a pu constater que l'abattement final en COT est supérieur à 95%, ce qui prouve l'efficacité du procédé non seulement sur un effluent synthétique, mais aussi sur des eaux de production réelles. Le procédé de dépollution permet donc de traiter, de façon non  
5 spécifique, tout type de composés polluants organiques, quel que soit le type de molécules.

#### Exemple 4 : Traitement continu

L'effluent synthétique (tableau 2) a été traité en continu sur une unité pilote. Il a été soumis à différents traitements :


- 10
- traitement combiné UV/ozone, et
  - traitement combiné UV/ozone/zéolithes 1.

L'abattement du COT a été mesuré après stabilisation de l'unité pour différents temps de passage dans le réacteur et sont représentées sur la figure 3.

15 Les résultats indiquent une amélioration des performances avec le procédé combiné UV/ozone/zéolithes par rapport au procédé UV/ozone, en particulier pour un temps de séjour de 42,2 min. ✓

09 JUN 2015  
EKEME IYAGHIT Sarl  
B.P. 6370  
YAOUNDE CAMEROUN  
Tel.- Fax.: 22 31 67 53

## REVENDICATIONS

1. Procédé de dépollution d'une eau de production comprenant les étapes consistant à :
- introduire ladite eau de production et de l'ozone dans un réacteur contenant des zéolithes,
  - soumettre l'eau de production dans le réacteur à une irradiation par une lumière UV, et
  - séparer l'eau de production des zéolithes grâce à un moyen de séparation, pour obtenir une eau de production dépolluée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau de production contient des composés polluants, de préférence :
- au moins 0,1 mg/L d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, et /ou
  - au moins 0,5 mg/L de BTEX, et/ou
  - au moins 0,5 mg/L de composés phénoliques, et/ou
  - au moins 0,1 mg/L d'acides naphténiques, et/ou
  - au moins 0,1 mg/L d'acide acétique.
3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les zéolithes sont des zéolithes hydrophiles.
4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les zéolithes sont des zéolithes hydrophobes.
5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les zéolithes sont un mélange de zéolithes hydrophiles et de zéolithes hydrophobes.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes est une membrane de filtration en céramique poreuse.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes est disposé hors du réacteur. 

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes est disposé dans le réacteur.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape préliminaire consistant à éliminer les matières en suspension dans l'eau de production avant d'introduire l'eau de production dans le réacteur.
10. Dispositif de dépollution d'une eau de production comprenant :
- 10 - un réacteur contenant des zéolithes, disposant d'une ou de plusieurs ouvertures d'entrée pour introduire ladite eau de production et de l'ozone, et d'au moins une ouverture de sortie ;
- une ou plusieurs source(s) de lumière UV disposée(s) de manière à irradier l'eau de production dans le réacteur ;
- 15 - un moyen de séparation de l'eau de production des zéolithes permettant la récupération d'une eau de production dépolluée sans zéolithes. ✓

09 JUN 2015  
EKEME LYSAGHT Sarl  
D.P. 6370  
YAOUNDE - CAMEROON  
Tél. - Fax. (237) 31 67 53

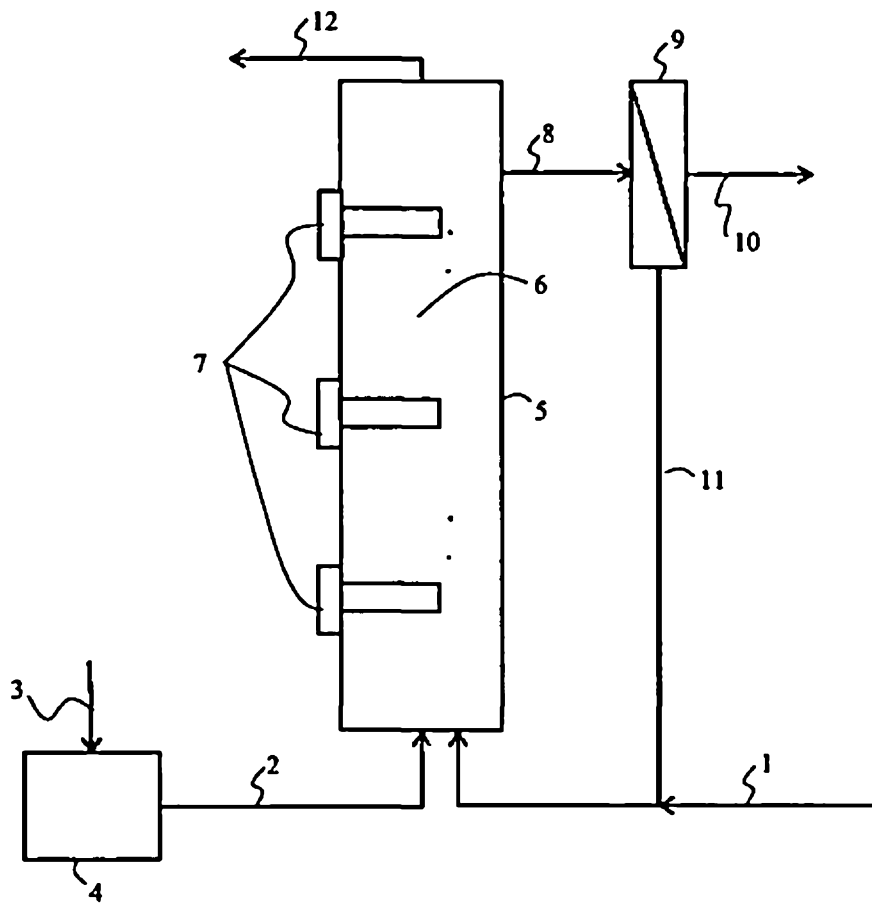


FIG. 1 *w*

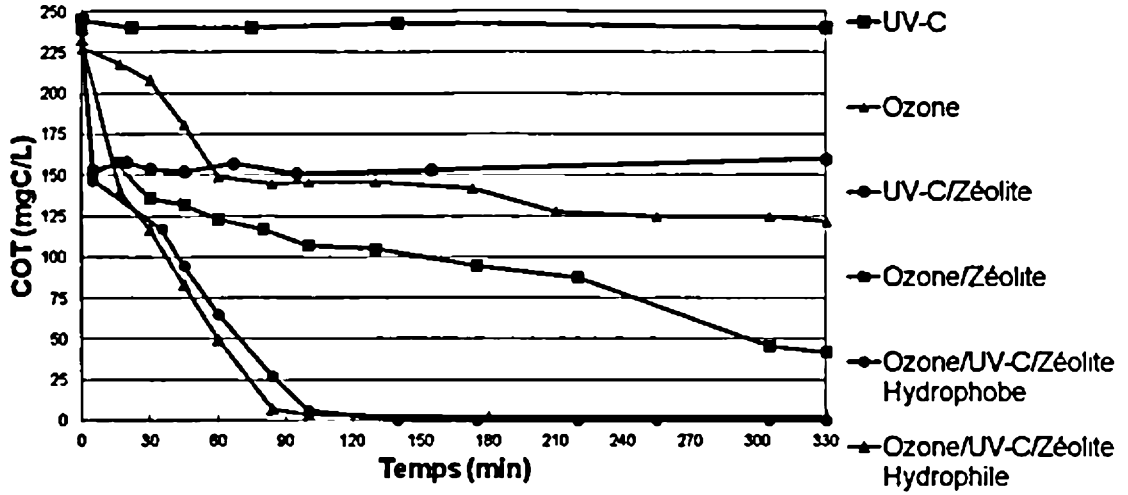


FIG. 2

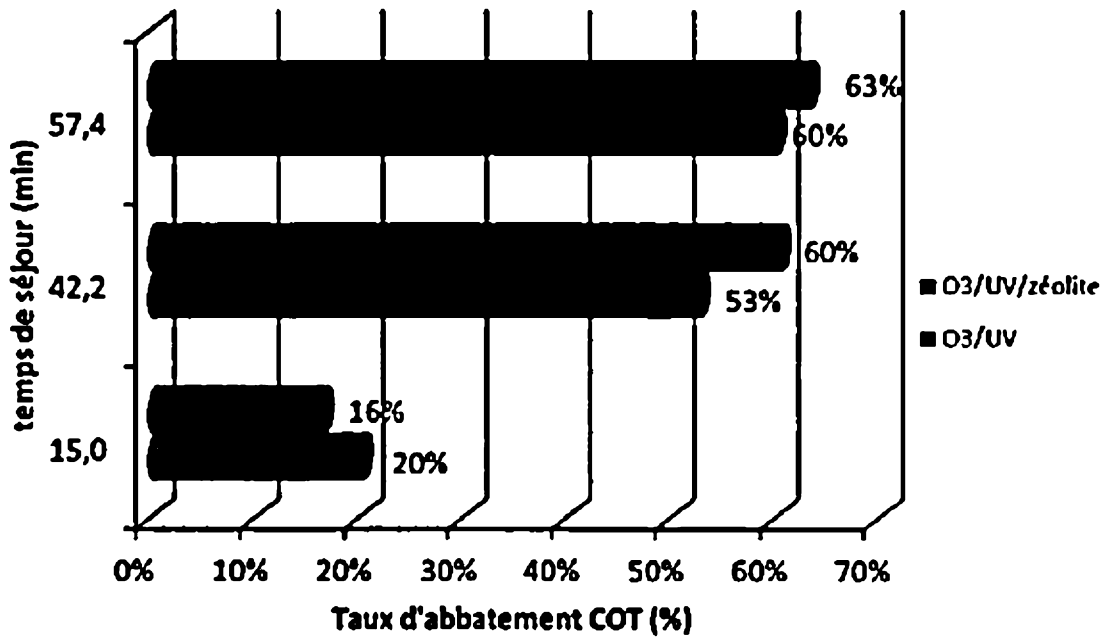


FIG. 3

09 JIUN 2015  
 EKEME LYSAGHT Sarl  
 B.P. 6370  
 YAOUNDE CAMEROUN  
 Tél.- Fax.: 22 31 67 53

## Planche de l'abrégé

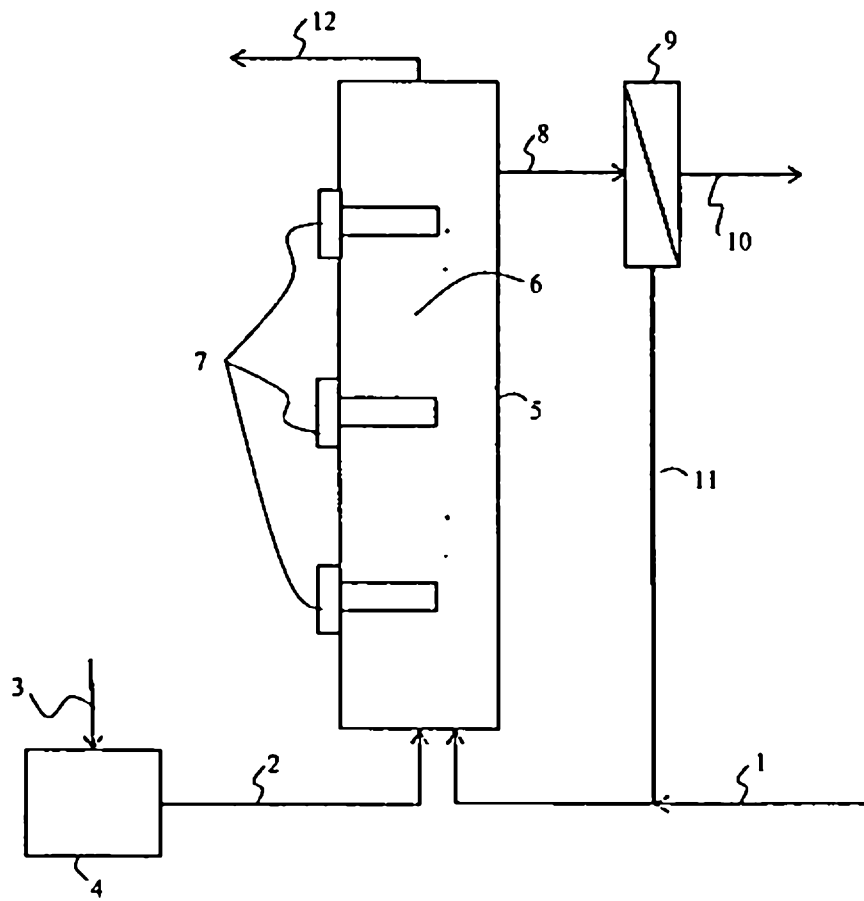


FIG. 1