

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 février 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 4 août 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Patrick SEPULCRE*. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : *Patrick Sepulcre*.

⑦3 Titulaire(s) :

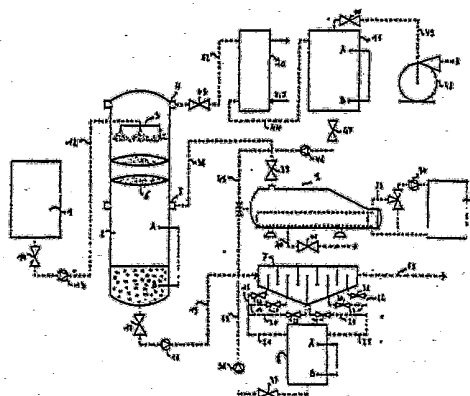
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de régénération d'huiles minérales et de fluides diélectriques au silicone souillés par des polychlorobiphényles et dispositif de décontamination.

⑤7 Régénération d'huiles minérales et de fluides diélectriques au silicone, souillés par des polychlorobiphényles.

Ce procédé consiste à mélanger le fluide à traiter par condensation des vapeurs d'un solvant d'extraction des polychlorobiphényles au contact de fines gouttelettes de ce fluide.

Le dispositif est essentiellement constitué d'une colonne de mélange 2 équipée de moyens d'alimentation 13 en fluide liquide à traiter et de moyens d'alimentation 39 en vapeurs de solvant reliés à des moyens de chauffage et de refroidissement disposés en dehors de la colonne de mélange et prévus pour assurer le maintien à température constante des vapeurs de solvant et du fluide liquide à traiter lors de leur introduction dans la colonne de mélange.



PROCEDE DE REGENERATION D'HUILES MINERALES  
ET DE FLUIDES DIELECTRIQUES AU SILICONE  
SOUILLES PAR DES POLYCHLOROBIPHENYLS  
ET DISPOSITIF DE DECONTAMINATION

5 La présente invention concerne un procédé de régénération  
d'huiles minérales et de fluides diélectriques au silicone souillés  
par des Polychlorobiphényles ainsi que le dispositif pour sa mise en  
oeuvre.

Les Polychlorobiphényles (PCB) sont utilisés depuis un demi-  
10 siècle dans des domaines industriels aussi variés que les liants  
ou plastifiants, les huiles, les vernis, les peintures, les encres,  
les papiers d'emballage, etc...  
Leurs propriétés ininflammables, associés à une grande stabilité et  
à un coefficient d'isolation élevé leur ont également permis de con-  
15 quérir le marché des appareils électriques.

Les Polychlorobiphényles sont, en effet, d'excellents liquides  
diélectriques dont la stabilité thermique et chimique est remarqua-  
ble.

Ces produits présentent pourtant un certain nombre d'inconvé-  
20 nients.

On sait, par exemple, depuis longtemps déjà, que leur stabi-  
lité va de pair avec une faible biodégradabilité d'où un risque impor-  
tant de pollution de l'environnement.

On a, d'autre part, découvert récemment que les PCB pouvaient,  
25 dans certaines conditions, donner naissance à des molécules toxiques  
(furanes et dioxines).

La production de molécules toxiques par pyrolyse peut se pro-  
duire dès lors qu'une température de 300°C est atteinte et que les  
PCB se trouvent en contact avec de l'oxygène.

30 Bien que des normes législatives internationales et nationales  
toujours plus restrictives aient été introduites dans le but de con-  
trôler et limiter le problème des PCB, les applications industrielles  
des composés organiques polyhalogénés sont encore nombreuses.

C'est ainsi que l'on a limité l'utilisation des PCB aux systè-  
35 mes clos, du type transformateurs et condensateurs.

Cependant, on note qu'un pourcentage élevé d'appareillages  
contenant normalement de l'huile minérale sont contaminés par des PCB.

La contamination accidentelle de ces appareils est un phénomène inattendu et préoccupant à cause de sa grande extension : 40 % en France selon un organisme spécialisé, sur un parc de 300 000 appareils contenant de l'huile minérale.

5           Ce genre de contamination est provoquée par des procédés technologiques de récupération et régénération chimique des huiles usées qui conduisent à leur réutilisation comme base pour des huiles neuves de transformateurs, des procédés de traitement et séchage des huiles et des noyaux des transformateurs neufs chez les constructeurs  
10 qui prévoient l'utilisation des mêmes circuits pour l'huile minérale et le pyralène (mélange de Polychlorobiphényles et de Trichlorobenzène), la gestion incorrecte de l'appareil par son utilisateur qui comporte des erreurs de manipulation (exemple : rajouts) commises par le personnel mal formé.

15           Il faut préciser que les huiles polluées par des PCB doivent être détruites par incinération dans des fours spéciaux existant en France, en Allemagne et en Angleterre et que ce coût de destruction est très élevé.

20           A partir du moment où ces huiles seraient régénérées, elles pourraient être vendues comme huiles recyclées au prix du marché. Le PCB enlevé et les autres polluants devant être détruits par incinération, mais il ne s'agit alors que de faibles quantités.

On a proposé par ailleurs, d'éliminer les PCB des huiles minérales à partir de solvants sélectifs.

25           C'est ainsi que le brevet US-4 387 018 décrit un procédé d'élimination des PCB à l'aide d'un solvant polaire qui peut être choisi parmi le méthanol, l'alcool propylique et l'alcool éthylique ; la température de contact se situant entre 20 et 40°C.

30           Le brevet US-4 405 448 traite de l'extraction des PCB par un solvant polaire qui est choisi parmi le diméthyle formamide et le furfural. Il n'est pas fait mention de la température de traitement.

Le brevet FR-A 88 678 qui divulgue l'usage des N - alkyl - pyrrolidones comme solvants destinés à l'extraction des composés chlorés des hydrocarbures paraffiniques.

35           La demande de brevet européen N° 0 109 366 (83 830 204 0) décrit l'utilisation du 1 méthyl -2- pyrrolidone ou 2 - pyrrolidone pour extraire le PCB des huiles minérales ou des fluides diélectriques au silicone.

Selon ces procédés, les fluides à décontaminer sont mélangés à un solvant en phase liquide, le mélange est porté ou non à une température suffisante pour dissoudre les PCB's et les composés oxydés, le solvant et le fluide sont séparés par décantation ou centrifugation, le solvant et les polluants sont séparés par distillation.

Il s'agit là de procédés mettant en oeuvre des moyens importants et onéreux, notamment pour mélanger le fluide à décontaminer avec le solvant liquide et pour porter le mélange à une température suffisante pour permettre une dissolution des PCB's ou autres polluants.

La présente invention s'est donnée pour but de proposer un nouveau procédé de régénération d'huiles minérales ou de fluides diélectriques au silicone pollués par des PCB's qui, tout en ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-avant, permet de réaliser de façon économique, une action de décontamination (seuil de décontamination inférieur à 10 parties par million) rapide et efficace et ceci de manière simple, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des équipements coûteux et sophistiqués.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé pouvant être utilisé "in situ" avec une unité mobile ou en atelier fixe.

Tous ces buts et d'autres qui ressortiront bien de la description qui va suivre, sont atteints par le procédé de régénération des huiles minérales et des fluides diélectriques au silicone souillés par des PCB's à l'aide d'un solvant d'extraction des PCB's, qui est caractérisé en ce que l'on mélange les huiles à traiter par pulvérisation en phase liquide, au solvant utilisé en phase vapeur ; le mélange étant obtenu par condensation des vapeurs de solvant au contact des fines gouttelettes d'huile.

Le solvant est choisi parmi les solvants destinés à l'extraction des composés chlorés des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques tel que 1 - méthyl -2- pyrrolidone.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, des moyens de chauffage et de refroidissement, disposés en dehors du dispositif où a lieu le mélange, assurent le maintien à température constante des vapeurs de solvant et de l'huile lors de leur introduction dans le dispositif de traitement.

Les vapeurs du solvant sont avantageusement engendrées dans un distillateur équipé d'une chaudière et d'une circulation d'huile

thermique et introduites en partie centrale du dispositif de traitement, à une température constante de l'ordre de 80°C.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, le fluide diélectrique à décontaminer, est introduit en phase liquide dans le dispositif de traitement par la partie supérieure de ce  
5 dernier à l'aide d'une rampe de pulvérisateurs, à une température constante de l'ordre de 20°C.

Le mélange liquide est avantageusement récupéré dans le fond du dispositif par condensation des vapeurs de solvant au contact des  
10 gouttelettes de fluides diélectriques à décontaminer.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, des organes de réglage des débits d'entrée du fluide diélectrique à traiter et des vapeurs de solvant, disposés en dehors du dispositif de traitement assurent la composition du mélange liquide récupéré  
15 dans le fond du dispositif, en fonction du degré de contamination du fluide à traiter.

La température du mélange obtenu dépend de sa composition et se situera de préférence entre 30 et 50°C.

Le dispositif de traitement est maintenu sous un vide constant d'environ  $0,67 \times 10^5$  Pa pendant le traitement ; ce vide relatif  
20 permet un meilleur mélange dans le fond du dispositif de traitement entre le fluide à traiter et le solvant condensé.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages ressortiront bien de la description qui suit, en référence au dessin  
25 schématique annexé dans lequel :

- Figure 1, est un schéma de principe de l'installation prévue pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'installation permettant la mise en oeuvre du procédé de régénération va maintenant être décrite en détail en référence à la  
30 figure 1 dans laquelle le fluide diélectrique à traiter est désigné par 1 et le dispositif de traitement par 2.

Le dispositif de traitement ou colonne de mélange 2 est équipé à sa partie supérieure d'une rampe de pulvérisation 3 ainsi qu'un collecteur de vapeur de solvant 4 et, à sa partie centrale d'un  
35 répartiteur de vapeur de solvant 5.

Il est prévu, entre la partie supérieure et la partie centrale de la colonne de mélange 2, une superposition de plateaux percés de petits trous 6, afin de permettre une meilleure diffusion de la vapeur

de solvant et un ralentissement de l'écoulement du fluide à traiter.

Un décanteur compartimenté 7 assure la séparation du fluide diélectrique et du solvant chargé en PCB et permet, comme il sera expliqué par la suite, le recyclage du solvant.

5 Le stockage du solvant chargé en PCB est effectué dans le réservoir 8 relié au décanteur 7 par un réseau de tuyauterie commandé par des vannes comme il sera également expliqué par la suite.

Un distillateur 9 assure la récupération du solvant chargé en PCB et permet son recyclage en phase vapeur dans la colonne de  
10 mélange.

L'installation comporte également un condenseur 10 relié d'une part au collecteur de vapeur de solvant 4 de la colonne 2 et d'autre part au réservoir de stockage du solvant liquide 11.

15 Les schémas de raccordement et de commande de ces différents appareils vont maintenant être décrits de façon plus précise.

Le réservoir de stockage du fluide à traiter 1 est relié à la rampe de pulvérisation 3 de la colonne de mélange 2 par la tuyauterie 12, la pompe doseuse 13 et la vanne 14.

20 La colonne de mélange 2 est reliée au décanteur compartimenté 7 par la tuyauterie 15, la pompe 16 et la vanne 17.

Le décanteur 7 est relié au réservoir de stockage 8 de solvant chargé en PCB par les tuyauteries 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 et les vannes 26, 27, 28, 29, 30, 31.

25 Le distillateur 9, relié par ailleurs à la chaudière 32 et équipé d'un dispositif de circulation de thermofluide 33, est relié d'une part à la colonne de mélange 2 pour l'introduction des vapeurs de solvant par la tuyauterie 38 et la vanne 39, d'autre au réservoir 8 pour la récupération du solvant liquide chargé en PCB par la tuyauterie 35, la pompe 36 et la vanne 37.

30 Le fond du distillateur 9 est équipé d'une tuyauterie 40 et d'une vanne 41 ce qui permet de soutirer le PCB en fin de distillation.

Le condenseur 10, relié par ailleurs à un circuit de refroidissement par eau, est relié au collecteur de vapeur de solvant 4 de la  
35 colonne de mélange 2 par la tuyauterie 42 et la vanne 43 ; il est relié au réservoir de stockage de solvant 11 par la tuyauterie 44.

Le réservoir 11 relié au distillateur 9 par la tuyauterie 45, la pompe 46 et la vanne 47 permet d'alimenter celui-ci en solvant

liquide d'appoint.

Une pompe à vide 48, reliée au réservoir 11 permet de maintenir l'ensemble du circuit de traitement en légère dépression : vide de  $0,80 \times 10^5$  Pa dans le réservoir 11, vide de  $0,67 \times 10^5$  Pa dans la  
5 colonne de mélange 2, vide de  $0,53 \times 10^5$  Pa dans le distillateur 9.

Cette pompe à vide 48 est reliée au réservoir 11 par la tuyauterie 49 et la vanne 50.

Le fonctionnement de l'installation va maintenant être décrit en détail.

10 Un vide est créé par l'intermédiaire de la pompe à vide dans les différents appareils.

Les vannes 50, 43 et 39 sont ouvertes jusqu'à ce que l'on ait un vide de  $0,53 \times 10^5$  Pa dans le distillateur 9, de  $0,67 \times 10^5$  Pa dans la colonne de mélange 2 et de  $0,80 \times 10^5$  Pa dans le réservoir 11.

15 La chaudière 32 ainsi que la pompe 34 de circulation d'huile thermique sont mises en fonctionnement.

La vanne 39 est ouverte. Les vapeurs de solvant issues du distillateur 9 sont envoyées dans la colonne de mélange 2, en partie centrale, par le répartiteur 5 et la tuyauterie 38.

20 La vanne 14 est également ouverte. Le fluide à traiter issu du réservoir 1 est pulvérisé dans la colonne de mélange 2, en partie supérieure, par la rampe de pulvérisateurs 3, la tuyauterie 12 et la pompe doseuse 13.

25 Le débit de la pompe 13 ainsi que l'amplitude de l'ouverture de la vanne 39 sont fonction du degré de contamination du fluide à traiter.

Les vapeurs de solvant s'élevant dans la colonne 2 se condensent au contact des fines gouttelettes du fluide à traiter.

30 Cette condensation est accentuée par la superposition 6 des plateaux percés de petits trous qui augmentent la surface d'échange entre le fluide et les vapeurs de solvant, permettent une meilleure répartition des vapeurs de solvant et ralentissent l'écoulement du fluide.

35 Le mélange fluide souillé par du PCB + solvant liquide est recueilli dans le fond de la colonne de mélange 2.

Afin de maintenir un vide constant dans la colonne 2 durant le traitement pour favoriser le mélange du fluide et du solvant liquide dans le fond de la colonne, les vapeurs de solvant non condensées et

atteignant le sommet de la colonne 2 sont soutirées par le collecteur 4 après ouverture de la vanne 43 et dirigées vers le condenseur 10 par la tuyauterie 42.

Les condensats sont dirigés vers le réservoir 11 par l'intermédiaire de la tuyauterie 44.

Lorsque ces vapeurs ont été prélevées, la vanne 43 est refermée.

Lorsque le mélange liquide atteint le niveau A dans le fond de la colonne 2 la vanne 17 est ouverte.

Le mélange est dirigé vers le décanteur compartimenté 7, où a lieu la séparation entre le fluide et le solvant liquide chargé en PCB et en composés oxydés à la pression atmosphérique, par l'intermédiaire de la pompe 16 et de la tuyauterie 15.

Le solvant chargé en PCB récupéré dans le fond de chaque compartiment du décanteur 7 est dirigé par gravité après ouverture des vannes 26, 27, 28, 29, 30, 31 vers le réservoir de stockage 8 par l'intermédiaire des tuyauteries 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 et 25.

Lorsque ce solvant a été prélevé, les vannes 26, 27, 28, 29, 30 et 31 sont refermées.

Le fluide épuré par surverses successives d'un compartiment à l'autre du décanteur 7 est récupéré en sortie de celui-ci dans la tuyauterie 51.

Le fluide épuré sera recyclé soit en tête du traitement dans le réservoir 1 si le traitement n'est pas suffisant, soit dans les circuits de récupération des fluides diélectriques après élimination des quantités de solvant restantes.

Lorsque le solvant liquide chargé en PCB atteint le niveau A dans le réservoir 8, la vanne 37 est ouverte.

Le solvant liquide chargé en PCB est dirigé vers le distillateur 9 par l'intermédiaire de la pompe 36 et de la tuyauterie 35.

Lorsque le solvant liquide chargé en PCB atteint le niveau B dans le réservoir 8 la vanne 37 est fermée.

De la même façon lorsque le solvant liquide exempt de PCB, récupéré après prélèvement de la colonne 2 et condensation dans le condenseur 10, atteint le niveau A dans le réservoir 11, la vanne 47 est ouverte.

Ce solvant est dirigé vers le distillateur 9 par l'intermédiaire de la pompe 46 et de la tuyauterie 45.

Lorsque le solvant atteint le niveau B dans le réservoir 11, la vanne 47 est fermée.

La description qui précède permet de se rendre compte des nombreux avantages que présente le procédé selon l'invention par rapport aux procédés de la technique antérieure.

Outre la rapidité et l'efficacité de la décontamination obtenue, il faut noter que la mise en oeuvre de ce procédé élimine pratiquement tout problème de pollution de l'environnement, que ce soit au niveau des rejets gazeux qu'au niveau des rejets liquides.

## REVENDEICATIONS

1- Procédé de régénération des huiles minérales et des fluides diélectriques au silicone souillés par des polychlorobiphényles caractérisé en ce que l'on mélange les fluides à traiter par pulvérisation en phase liquide, à un solvant d'extraction des polychlorobiphényles utilisé en phase vapeur ; le mélange étant obtenu par condensation des vapeurs de solvant au contact des fines gouttelettes de fluide.

2- Dispositif de régénération des huiles minérales et des fluides diélectriques au silicone souillés par des polychlorobiphényles caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué d'une colonne de mélange (2) équipée de moyens d'alimentation (13) en fluide liquide à traiter et de moyens d'alimentation (39) en vapeur de solvant reliés à des moyens de chauffage et de refroidissement disposés en dehors de la colonne de mélange et prévus pour assurer le maintien à température constante des vapeurs de solvant et du fluide liquide à traiter lors de leur introduction dans la colonne de mélange.

3- Dispositif selon la revendication 2 caractérisé en ce que les organes de réglage des débits d'entrée du fluide à traiter et des vapeurs de solvant, assurent la composition du mélange liquide récupéré dans le fond de la colonne (2), en fonction du degré de contamination du fluide à traiter.

4- Dispositif selon la revendication 2 caractérisé en ce que le fluide à traiter est introduit en phase liquide dans la colonne de mélange par la partie supérieure de cette dernière à l'aide d'une rampe de pulvérisation (3), à une température constante de l'ordre de 20°C.

5- Dispositif selon la revendication 2 caractérisé en ce que les vapeurs de solvant engendrées dans un distillateur (9) relié à une chaudière et équipé d'un circuit de thermofluide, sont introduites en partie centrale de la colonne de mélange par un répartiteur de vapeur (5), à une température constante de l'ordre de 80°C.

6- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 caractérisé en ce qu'il est maintenu sous un vide constant d'environ  $0,67 \times 10^5$  Pa pendant le traitement.

FIG. 1

