

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 01.02.02.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 08.08.03 Bulletin 03/32.

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)** : *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR.*

⑦2 **Inventeur(s)** : *KARPEL VEL LEITNER NATHALIE, LEGUBE BERNARD et PONTLEVOY DELANOE FLORENCE.*

⑦3 **Titulaire(s)** :

⑦4 **Mandataire(s)** : *CABINET SUEUR ET L'HEL-GOUALCH.*

⑤4 **PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS INDUSTRIELS.**

⑤7 L'invention concerne un procédé pour le traitement d'effluents industriels contenant des polluants organiques.

Le procédé consiste à traiter l'effluent par ozonation en présence d'un catalyseur constitué par des grains formés d'un métal déposé sur un support oxyde. Il est caractérisé en ce qu'il consiste à introduire en continu dans un réacteur contenant le catalyseur, d'une part l'effluent à traiter, et d'autre part l'ozone, le catalyseur étant maintenu en suspension dans le réacteur; faire passer l'effluent traité par l'ozone et le catalyseur en continu à travers au moins une membrane filtrante en vue de séparer le catalyseur; récupérer une partie de l'effluent traité débarrassé du catalyseur, et recycler l'autre partie avec le catalyseur dans le réacteur.



La présente invention concerne un procédé de traitement d'effluents en vue de réduire la teneur en polluants organiques.

Le traitement des effluents est un problème majeur pour de très nombreux secteurs de l'industrie, notamment l'électronique, l'agroalimentaire, le traitement de surface, le textile, la papeterie. Dans une industrie donnée, les effluents peuvent être traités sur place avec rejet d'eaux usées dans le réseau collectif, traités sur place avec rejet isolé ou recyclage, ou envoyés en vue de leur traitement dans des entreprises spécialisées. Les techniques utilisées reposent généralement sur un procédé physico-chimique, un procédé biologique, une filtration sur membrane, ou la combinaison de ces techniques.

Parmi les procédés physico-chimiques catalysés, on peut citer notamment le traitement par l'oxygène en présence de Ru ou de Ir sur  $\text{CeO}_2$  ou sur  $\text{ZrO}_2$ , sous pression de 1 à 50 bars à une température entre 100 et 400°C. On peut également citer l'utilisation d'ozone à température ambiante, en présence de Ru/ $\text{CeO}_2$  pour le traitement d'une solution aqueuse d'acide succinique ("B. Legube, et al., Catalysis Today, 53 (1999) 61-72" ou "N. Karpel Vel Leitner, et al, New J. Chem. 2000, 229-233"). Ces procédés ont cependant été testés uniquement à l'échelle du laboratoire sur des solutions de composés organiques.

Il est également connu de combiner diverses techniques. Ainsi, WO-00/40514 propose un procédé industriel associant une ozonation sur catalyseur hétérogène, une adsorption sur charbon actif en grain accueillant une biomasse épuratoire, et une filtration sur membrane.

Les procédés physico-chimiques et biologiques ne permettent pas l'obtention d'eau ayant une qualité suffisante pour sa réutilisation dans des secteurs nécessitant de l'eau très pure. Le développement des procédés membranaires est limité par des problèmes technologiques tels que le colmatage et la durée de vie des membranes. Plusieurs étapes de prétraitement sont nécessaires pour résoudre ces problèmes.

La présente invention a pour but de fournir un procédé de traitement des effluents industriels contenant des polluants organiques par catalyse hétérogène, permettant d'obtenir une transformation totale du carbone en CO<sub>2</sub> ou une  
5 dégradation partielle qui rend le carbone organique biodégradable, tout en maintenant le catalyseur dans le circuit réactionnel.

Le procédé selon l'invention pour le traitement d'un effluent contenant des polluants organiques consiste à  
10 traiter ledit effluent par ozonation en présence d'un catalyseur constitué par des grains formés d'un métal déposé sur un support oxyde, et il est caractérisé en ce qu'il consiste à :

- introduire en continu dans un réacteur contenant le  
15 catalyseur d'une part l'effluent à traiter, et d'autre part l'ozone, le catalyseur étant maintenu en suspension dans le réacteur ;
- faire passer l'effluent traité par l'ozone et le catalyseur en continu à travers au moins une membrane  
20 filtrante en vue de séparer le catalyseur ;
- récupérer une partie de l'effluent traité débarrassé du catalyseur, et recycler l'autre partie avec le catalyseur dans le réacteur.

L'ozone est introduit de préférence sous forme d'air  
25 ozoné ou sous forme d'oxygène ozoné, désignés ci-après par "gaz ozoné".

Le catalyseur peut être maintenu en suspension à l'aide d'une agitation mécanique ou par d'autres systèmes tels que par exemple la technique de courant ascensionnel. La  
30 réintroduction dans le réacteur de l'effluent chargé en catalyseur et constituant le condensat de la membrane contribue au maintien en suspension du catalyseur.

Les débits respectifs de l'effluent et du gaz ozoné sont réglés de telle sorte que le rapport de la masse d'ozone à la  
35 masse de C correspondant aux polluants soit inférieur à 40, ce qui assure une durée de contact suffisante entre l'effluent, l'ozone et le catalyseur. Ce rapport dépend notamment de la nature des polluants.

L'ozonation peut être effectuée à des températures relativement basses, comparées aux températures utilisées dans le procédé de l'art antérieur utilisant l'oxygène comme oxydant et Ru/CeO<sub>2</sub> comme catalyseur. Il est particulièrement préféré d'effectuer l'ozonation à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

La concentration en catalyseur dans le réacteur d'ozonation est comprise entre 0,2 et 10 g/l. Une concentration entre 0,4 et 0,8 g/l est particulièrement préférée. A titre d'exemple de catalyseur, on peut citer un catalyseur constitué par des grains formés de Ru déposé sur CeO<sub>2</sub>.

La filtration en vue de récupérer et recycler le catalyseur est effectuée sur une membrane filtrante en mode tangentiel en céramique. L'utilisation de plusieurs membranes montées en parallèle dans le dispositif de filtration permet d'augmenter les quantités traitées. Le montage d'un réfrigérant à la place d'une membrane, ou en plus des membranes, permet de diminuer la température de l'effluent qui circule dans l'installation, lorsque cette température a été élevée de façon significative par les diverses pompes placées sur les conduites.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans une installation dans laquelle la membrane filtrante est immergée dans le réacteur. L'effluent à traiter est introduit dans le réacteur. Le perméat de la membrane constitue l'effluent traité et il est extrait du réacteur. Le catalyseur est retenu par la membrane dans le réacteur.

Le procédé de l'invention peut en outre être mis en œuvre dans une installation qui comprend d'une part un réacteur dans lequel l'effluent à traiter est soumis à l'ozonation, et d'autre part un dispositif de filtration comprenant une ou plusieurs membranes, ledit dispositif de filtration étant relié au réacteur par une première conduite pour le transfert de l'effluent du réacteur vers le dispositif de filtration et par une seconde conduite pour le transfert du concentrat contenant le catalyseur vers le réacteur.

La figure 1 représente une telle installation dans laquelle le réacteur et le dispositif de filtration sont

séparés. Une telle installation comprend un réservoir (1) pour le stockage de l'effluent à traiter, un réacteur de traitement par l'ozone (2), un dispositif de filtration (14). Dans le cas particulier représenté, le dispositif de filtration comprend deux membranes (3) et (4), ainsi qu'une pompe (10). Le réservoir (1) et le réacteur (2) sont reliés par une conduite (5) munie d'une pompe d'alimentation (13) reliée à des capteurs (12) du niveau de liquide dans le réacteur (2). Le réacteur (2) est muni d'un agitateur mécanique (15). Dans le cas représenté, le gaz ozoné est introduit par l'axe de cet agitateur. D'autres systèmes d'introduction du gaz ozoné peuvent être mis en œuvre, notamment un diffuseur dans le réacteur ou un mélangeur statique sur une conduite reliant le réacteur au système de filtration. D'autres systèmes d'agitation et de diffusion de gaz peuvent être utilisés, notamment les systèmes à courant ascensionnel. Le gaz appauvri en ozone est évacué par une conduite (9). Le réacteur (2) et le dispositif de filtration (14) sont reliés d'une part par une conduite (6) comprenant une pompe d'alimentation (7) pour le transfert du réacteur (2) vers le dispositif de filtration, et d'autre part par une conduite (8) pour le transfert du dispositif de filtration vers le réacteur (2). La membrane (3) d'une part, la membrane (4) d'autre part sont munies respectivement de conduites (11) et (11') pour le transfert de l'effluent traité vers une cuve de récupération (non représentée). Lors du fonctionnement de l'installation, l'effluent à traiter est pompé par la pompe (13) du réservoir (1) vers le réacteur (2). Le niveau dans le réacteur (2) est maintenu constant grâce aux capteurs de niveau (12) qui agissent par l'intermédiaire de la pompe (13) sur le débit à la sortie du réservoir (1). Le catalyseur est introduit dans le réacteur par un accès dans le couvercle. Le gaz ozoné est introduit dans le réacteur par l'axe de l'agitateur (15) sous forme de bulles de gaz. Le gaz appauvri en ozone est évacué par la conduite (9). La solution est agitée à raison de 100 à 1500 tr/min. L'effluent circule dans le dispositif de filtration à une pression maximale de 7 bar imposée par la pompe de circulation (10). Lors du passage de

l'effluent traité par ozonation à travers les membranes, le catalyseur est retenu par les membranes, et l'effluent est évacué par les conduites (11) et (11') en continu avec un débit de 10 à 200 l/h.

5 L'invention est décrite ci-après plus en détail à l'aide d'exemples auxquels elle n'est cependant pas limitée.

#### Exemple 1

Un effluent issu d'un procédé de traitement de surface, qui contenait des détergents, des hydrocarbures et de  
10 l'hydrate d'hydrazine, correspondant à une demande chimique en oxygène (DCO) initiale de 1550 mg/l (déterminée par la méthode normalisée NFT90-101, équivalente à la norme internationale ISO 6060:1986) a été traité selon le procédé de l'invention, dans une installation analogue à celle  
15 décrite ci-dessus. La membrane était une membrane CÉRAM INSIDE® commercialisée par la société TAMI INDUSTRIES.

On a introduit dans le réacteur 20 g de catalyseur Ru/CeO<sub>2</sub> et l'effluent à un débit de 38 l/h, correspondant à un temps de contact de 40 minutes. On a fait passer un  
20 courant d'oxygène ozoné correspondant à un débit d'ozone pur de 1 g/h. On a ainsi constaté 85% d'élimination de la DCO sur l'effluent récupéré à la sortie de la membrane. Le rapport DCO / DBO<sub>5</sub> (DBO: demande biochimique en oxygène après 5 jours, déterminé par la méthode normalisée NF EN1899-1), qui  
25 était de 9 dans l'effluent initial, est de 3 dans l'effluent traité, ce qui confirme une très forte amélioration de la biodégradabilité de l'effluent. Lorsque l'installation fonctionne sans membrane et donc sans catalyseur une telle amélioration n'est pas observée.

#### 30 Exemple 2

Un effluent issu d'un procédé de sidérurgie et métallurgie, qui contenait des glycols, du glycérol, de l'éthanol et de l'acide acétique, correspondant à une demande chimique en oxygène (DCO) initiale de 3 000 mg/l, a été  
35 traité selon le procédé de l'invention dans une installation analogue à celle utilisée dans l'exemple 1.

On a introduit dans le réacteur 20 g de catalyseur Ru/CeO<sub>2</sub> et l'effluent à un débit de 38 l/h, correspondant à un temps de contact de 40 minutes. On a fait passer un courant d'oxygène ozoné correspondant à un débit d'ozone pur de 0,5 g/h. On a ainsi constaté une transformation de l'effluent en effluent totalement biodégradable, le rapport DCO / DBO<sub>5</sub> étant égal à 1, pour une quantité d'ozone introduite correspondant à 3 g par g de C oxydé.

L'effluent s'est révélé totalement insensible à l'action de l'ozone lorsque le procédé a été mis en œuvre dans l'installation sans membrane et donc sans catalyseur.

### Exemple 3

Un effluent issu d'un procédé de fabrication de produits phytosanitaires dilué au 20<sup>ème</sup>, qui contenait des détergents, des pesticides et des solvants, correspondant à une demande chimique en oxygène (DCO) initiale de 650 mg/l a été traité selon le procédé de l'invention.

On a introduit dans le réacteur 20 g de catalyseur Ru/CeO<sub>2</sub> et l'effluent à un débit de 38 l/h, correspondant à un temps de contact de 40 minutes. On a fait passer un courant d'oxygène ozoné correspondant à un débit d'ozone pur de 30 g/h. On a ainsi constaté une transformation de 40% des polluants organiques en CO<sub>2</sub>, pour une quantité d'ozone introduite correspondant à 6 g par g de C oxydé.

A titre comparatif, on a effectué sur un effluent de même origine, un traitement analogue à celui décrit ci-dessus, mais sans utiliser de membrane et donc sans catalyseur. Il apparaît que le taux de transformation est diminué de moitié pour une consommation 3 fois plus importante d'ozone.

### Revendications

1. Procédé pour le traitement d'un effluent contenant des polluants organiques, consistant à traiter ledit effluent par ozonation en présence d'un catalyseur constitué par des grains formés d'un métal déposé sur un support oxyde, caractérisé en ce qu'il consiste à :
- introduire en continu dans un réacteur contenant le catalyseur d'une part l'effluent à traiter, et d'autre part l'ozone, le catalyseur étant maintenu en suspension dans le réacteur ;
  - faire passer l'effluent traité par l'ozone et le catalyseur en continu à travers au moins une membrane filtrante en vue de séparer le catalyseur ;
  - récupérer une partie de l'effluent traité débarrassé du catalyseur, et recycler l'autre partie avec le catalyseur dans le réacteur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ozone est introduit sous forme de gaz enrichi en ozone, le gaz étant l'air ou l'oxygène.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on règle les débits respectifs de l'effluent et du gaz ozoné de telle sorte que le rapport de la masse d'ozone à la masse de C correspondant aux polluants soit inférieur à 40.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à la température ambiante et à la pression atmosphérique.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur dans le réacteur d'ozonation est comprise entre 0,2 et 10 g/l.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué par des grains formés de Ru déposé sur  $CeO_2$ .
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la filtration en vue de récupérer et recycler le catalyseur est effectuée sur une membrane filtrante en mode tangentiel en céramique.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une installation dans laquelle la membrane filtrante est immergée dans le réacteur.

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'effluent à traiter est introduit dans le réacteur, le perméat de la membrane constitue l'effluent traité et il est extrait du réacteur, le catalyseur est retenu par la membrane dans le réacteur.

10 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une installation qui comprend d'une part un réacteur dans lequel l'effluent à traiter est soumis à l'ozonation, et d'autre part un dispositif de filtration comprenant une ou plusieurs membranes, ledit dispositif de filtration étant relié au réacteur par une  
15 première conduite pour le transfert de l'effluent du réacteur vers le dispositif de filtration et par une seconde conduite pour le transfert du concentrat contenant le catalyseur vers le réacteur.

1 / 1

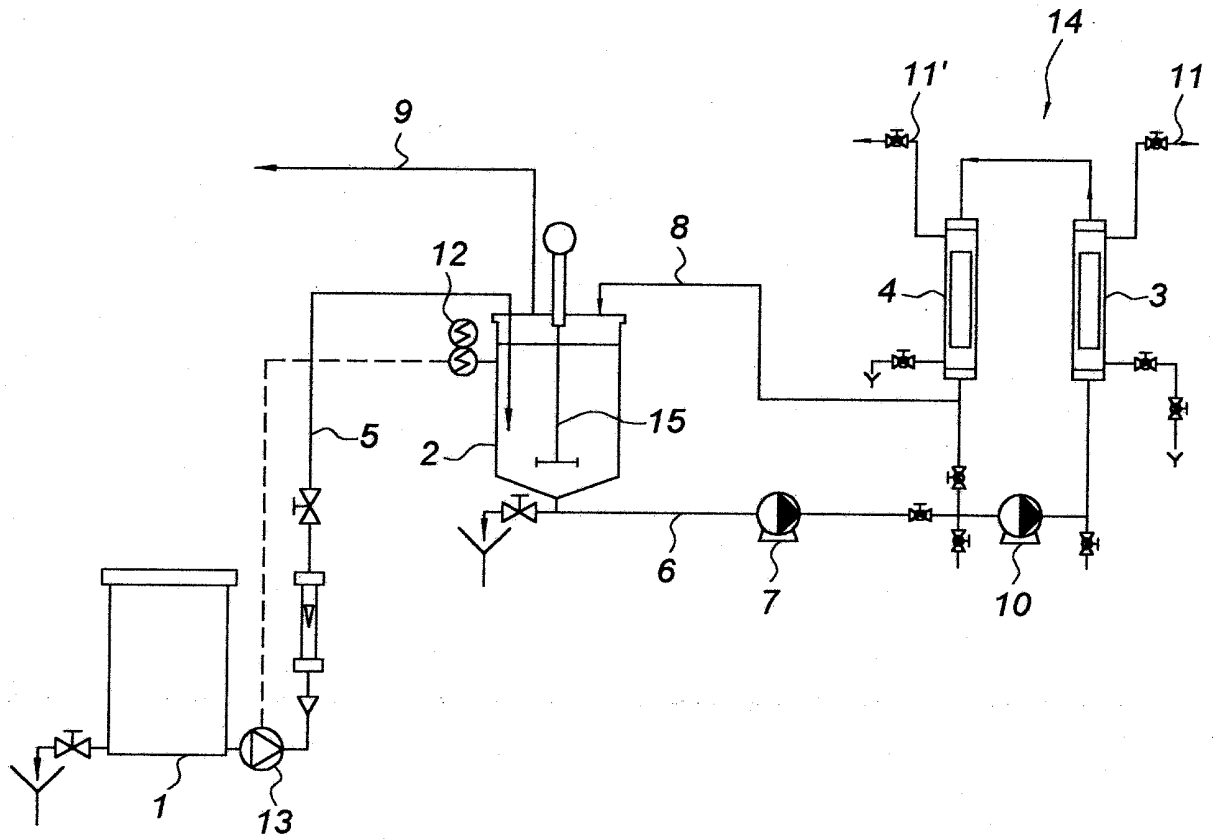


Fig. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 614265  
FR 0201224

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	EP 1 018 489 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 12 juillet 2000 (2000-07-12) * alinéa '0068!; revendications; figures; exemples * -----	1,2,4,10	C02F9/02
A	WO 01 38235 A (BAIG SYLVIE ;DEGREMONT (FR); CORDIER MICHEL (FR); TRUC ALAIN (FR)) 31 mai 2001 (2001-05-31) * le document en entier * -----	1	
A	EP 0 561 458 A (E M ENGINEERING F T S B V) 22 septembre 1993 (1993-09-22) * le document en entier * -----	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 novembre 2002		Serra, R	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201224 FA 614265**

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 13-11-2002

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
EP 1018489 A	12-07-2000	EP 1018489 A2	12-07-2000
		JP 2000254644 A	19-09-2000
		JP 2000254669 A	19-09-2000
		US 6423236 B1	23-07-2002
WO 0138235 A	31-05-2001	FR 2801581 A1	01-06-2001
		AU 1033701 A	04-06-2001
		EP 1232122 A1	21-08-2002
		WO 0138235 A1	31-05-2001
EP 0561458 A	22-09-1993	NL 9200508 A	18-10-1993
		AU 3532593 A	23-09-1993
		CA 2091315 A1	20-09-1993
		DE 69311752 D1	31-07-1997
		DE 69311752 T2	08-01-1998
		DK 561458 T3	02-02-1998
		EP 0561458 A1	22-09-1993
		ES 2105073 T3	16-10-1997
		HU 66489 A2	28-11-1994
		JP 6023379 A	01-02-1994
		US 5336413 A	09-08-1994