

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/098533 A1

(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2013 (04.07.20 13)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :
C02F 1/461 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/053095

(22) Date de dépôt international :
28 décembre 2012 (28.12.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1162526 29 décembre 2011 (29.12.2011) FR

(71) Déposant : TOTAL RAFFINAGE MARKETING
[FR/FR]; 24 Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : BOLLINET, Christophe; 15 rue Jules Verne,
F-69003 Lyon (FR). BOLMONT, Guillaume; 30 rue Jean
Baptiste Eyriès, F-76600 Le Havre (FR).

(74) Mandataires : MACHTALERE, Georges et al; c/o. Ca-
binet Jolly, 38, Avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(54) Title : METHOD OF TREATING SODIUM-BEARING WASTE EFFLUENTS ORIGINATING FROM PETROLEUM-FRACTION PROCESSING

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS DE SOUDES USEES ISSUS DE TRAITEMENT DE COUPES PE-
TROLIERES.

(57) Abstract : The invention relates to a method of treating sodium-bearing waste effluents enriched with organic and/or inorganic sulphur compounds, originating from petroleum-fraction processing, comprising the steps of recirculating said effluent in at least one electrolysis reactor comprising boron-doped diamond electrodes, and of recovering an effluent depleted in said organic and/or inorganic sulphur compounds, when the contents obtained from said organic and/or inorganic sulphur compounds do not substantially affect a subsequent biological treatment.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'effluents de sodes usées enrichis en composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, issus de traitement de coupes pétrolières, comprenant les étapes de recirculation dudit effluent dans au moins un réacteur d'électrolyse comportant des électrodes au diamant dopé bore, et de récupération d'un effluent appauvri en lesdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, lorsque les teneurs obtenues desdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques n'affectent substantiellement pas un traitement biologique ultérieur.



WO 2013/098533 A1

Procédé de traitement d'effluents de soudes usées issus de traitement de coupes pétrolières

L'invention concerne une utilisation d'électrodes spécifiques pour le traitement d'effluents de soudes usées, et notamment pour l'élimination de composés organiques et/ou inorganiques.

5 Le rôle principal des procédés d'oxydation à la soude mis en oeuvre en raffinerie de pétrole est d'éliminer les mercaptans présents à des teneurs élevées dans les essences ou à des teneurs plus faibles dans les GPL ou le kérosène (prédominance des sulfures).

10 Les teneurs en mercaptans peuvent atteindre 90 ppm dans les essences légères, 300 ppm dans les essences lourdes voire 1000 ppm dans les essences lourdes de craquage catalytique.

15 Dans les procédés d'adoucissement Merox, Kerox ou Merox extractif de lavage des GPL, l'oxydation ménagée de mercaptans (RSH) à froid en milieu alcalin est catalysée par un chélatant, tel que la phtalocyanine de cobalt. La soude est régénérée en présence d'air.

20 Plus précisément, le procédé d'adoucissement Merox est mis en oeuvre pour éliminer les produits sulfurés contenus dans le kérosène ou autres coupes dans une unité d'adoucissement (« sweetening »). Ce procédé n'est utilisé que pour des coupes contenant peu de produits sulfurés particulièrement des mercaptans. Dans ce procédé, contrairement à l'hydrotraitement, on n'élimine pas le soufre contenu dans la coupe mais on le rend complexe. En effet, on transforme les mercaptans corrosifs en disulfures non corrosifs par un effluent aqueux de soude à 5-10%. Ceux-ci ne sont pas éliminés et restent dans la coupe mais ne présentent plus d'agressivité. Le
25 procédé MEROX extractif, variante du procédé MEROX, permet d'éliminer les disulfures formés par l'utilisation de soude à des teneurs comprises entre 12% et 20%.

30 Le traitement des soudes usées en raffinerie est une problématique bien réelle en raison de la pollution importante générée par cet effluent sur les installations de traitements des eaux résiduelles avant rejet. En plus des teneurs en H_2S et mercaptans élevées, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) des soudes usées est fréquemment supérieure à 10 000 mg d' O_2/L .

D'une manière générale, les soudes usées sont déshuilées par décantation, puis neutralisées et reprises à faible débit sur les traitements biologiques des eaux résiduaires, en particulier sur les traitements par boue activée.

5 En cas d'excédents, les soudes usées sont généralement stockées dans des bacs puis traitées à l'extérieur avec des coûts de retraitement importants.

10 Le volume des effluents de soudes usées généré par les unités de traitement n'est pas trop important (0.2 à 4 m³/h), mais leur composition est problématique pour un traitement spécifique en raison de leurs teneurs très élevées en sels de sodium, phénols, aminés et sulfures, et l'amélioration de la biodégradabilité des soudes usées en vue d'un traitement biologique ultérieur revêt une importance de taille.

15 Les effluents de soudes usées générés peuvent être classés en trois catégories : effluents de soudes usées dits sulfureux (issues des unités de lavage des GPL de DA ou d'adoucissement d'essences), effluents de soudes usées dits naphthéniques (issus des unités d'adoucissement de kérosène) et effluents de soudes usées dits phénoliques (issus des unités d'adoucissement d'essences de craquage).

20 Les soudes usées peuvent ainsi être caractérisées par les paramètres physico-chimiques, tels que la DCO, les teneurs en dérivés phénoliques et aminés, le pH, la conductivité, la teneur en composés sulfurés organiques et/ou inorganiques et la teneur en acides organiques légers.

25 Les différentes compositions de ces effluents de soudes usées requièrent des traitements qui peuvent être de plusieurs sortes.

30 Ainsi, on peut envisager le traitement des soudes usées par extraction liquide-liquide avec du reformat, laquelle autorise un abattement de 35% de la DCO. En variante, on peut mettre en œuvre le traitement des soudes usées par séparation membranaire, qui permet un abattement moyen de 15 à 30% de la DCO des soudes, mais il est observé un colmatage des membranes.

35 Les effluents de soudes usées de raffineries subissent systématiquement un prétraitement avant d'être envoyés au traitement biologique des eaux résiduaires. Ce prétraitement peut être constitué des étapes suivantes :

Etape 1 : Acidification des soudes usées

Cette étape consiste à acidifier le effluent à un pH d'environ 5 afin d'éliminer la pollution non soluble ;

Etape 2 : Strippage des sodes usées acidifiées

5 L'étape de strippage est destinée soit à éliminer l' H_2S seul en sursaturation à la pression et à la température d'acidification, soit à éliminer la quasi-totalité du H_2S de façon à restituer un effluent avec une valeur résiduelle de S^{2-} compatible avec le rejet ou avec le traitement ultérieur des sodes usées ;

Etape 3 : Déshuilage des sodes usées acidifiées et strippées

10 Les sodes usées sont envoyées vers un ballon décanteur afin d'éliminer la pollution non soluble par trop plein :

Etape 4 : Neutralisation des sodes usées acidifiées

15 Il est nécessaire de neutraliser le pH des sodes usées avant envoi en charge du traitement biologique afin de ne pas inhiber la cinétique de la biomasse ; et

Etape 5 : Epuration biologique aérobie des sodes usées neutralisées

20 Les sodes usées neutralisées sont ensuite traitées par épuration biologique aérobie, laquelle peut être mise en œuvre par des boues activées, après avoir subi une désulfuration et un déshuilage. Une dilution avec l'intégralité de la charge du traitement biologique est généralement réalisée afin d'abaisser la pollution organique amenée par les sodes usées et diminuer la salinité globale au dessous de 15 à 20 g/L. En dessous de ces valeurs, la pression osmotique du milieu devient défavorable à la qualité du floc biologique.

25 Bien que cette combinaison d'étapes soit la plus appropriée, il subsiste des difficultés de traitements associées aux besoins spécifiques des différentes raffineries.

30 Ainsi, la mise en œuvre de ces étapes engendre, selon les unités de raffinage, une conductivité importante des eaux après traitement, limitant les possibilités de recyclage. En effet, la reprise des effluents de sodes usées en charge du traitement biologique engendre une augmentation de la conductivité des eaux au rejet.

35 Par ailleurs, il est à noter une augmentation de la DCO des eaux de rejet. En effet, la reprise des sodes usées sur le traitement des eaux peut conduire à une augmentation de la DCO des eaux de rejet. Des analyses réalisées sur le mélange des sodes usées issues notamment du Merox LPG FCC, du Merox Essence FCC et de la DEE mettent en évidence une charge

polluante très importante. La DCO des sodes usées peut aller jusqu'à 200 000 mgO₂/L, la conductivité être supérieure à 200 000 µS/cm pour un débit de sodes usées de l'ordre de 1,5 m³/h. Dans ce cas, le stockage de tels effluents reste problématique en cas de maintenance, d'arrêt ou de défaillance d'une des unités, en cas de sous-dimensionnement des unités et un recyclage pouvant également engendrer des encrassements des circuits de traitement.

Pour pallier au moins l'un des inconvénients ci-dessus, le Demandeur s'est fixé pour objectif la dépollution des effluents de sodes usées de raffinerie, surtout pour une réduction significative en composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, et également en termes de réduction de la DCO et des teneurs de dérivés phénoliques et aminés, de composés à base d'ions ammonium, et d'amélioration de la biodégradabilité, notamment en rendant cet effluent plus assimilable par un traitement biologique.

Dans ce but, un des moyens appropriés est l'utilisation de la méthode d'électrolyse qui par l'action des processus électrochimiques sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution, par exemple par génération *in situ* d'espèces oxydantes pouvant être de type radicalaire (radical hydroxyle OH[•]).

Selon Chiang *et al.* (1995), lors d'une oxydation directe, la matière organique est tout d'abord adsorbée sur l'anode puis transformée par une réaction de transfert d'électrons ou bien détruite par des espèces oxydantes adsorbées sur l'électrode. Murphy *et al.* (1992) précisent que ce processus n'est pas influencé par la densité de courant.

L'utilisation d'une électrode composée de plusieurs oxydes métalliques améliore l'oxydation directe de la matière organique (Mothéo & Pinhedo, 2000). Les anodes en oxydes métalliques (MeOx) présentent généralement une plus grande oxydabilité que les anodes solubles mais ne peuvent pas générer de cations coagulants. En revanche, les électrodes solubles en aluminium ou en fer présentent à leur surface une couche d'oxyde naturelle laissant supposer de possibles phénomènes d'oxydation directe.

Ainsi Comninellis (1994) suggère que les mécanismes d'oxydation de la matière organique passent par une électrolyse de l'eau à l'anode produisant des radicaux hydroxyles adsorbés (MeOx[OH[•]]).

Les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent former de l'oxygène actif chimiquement adsorbé (MeO_{x+1}). La matière organique est alors oxydée soit par les radicaux hydroxyles soit par l'oxygène actif en CO₂.

Selon Chen (2004), MeOx [OH[•]] conduit à une meilleure oxydation que MeOx+1. Tsai *et al.* (1997) relatent des phénomènes d'électrolyse directe sur un lixiviat d'ordures ménagères mais avec des électrodes consommables. Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique révèle en effet l'apparition de sous-produits d'oxydation non identifiés par les auteurs.

Néanmoins, ils précisent que les composés présentant des doubles liaisons peuvent s'oxyder à l'anode pour former des substances avec des fonctions carbonyles ou se réduire à la cathode pour donner des produits hydrogénés. Par analyse infra rouge, Tsai *et al.* (1997) démontrent qu'après une électrolyse avec des électrodes Al-Cu, des fonctions carboxyles (COOH) disparaissent au profit de fonctions cétones (C=O) et que les groupes hydroxyles peuvent s'oxyder en groupes carbonyles. De plus, lorsqu'ils utilisent des électrodes Fe-Cu, des groupes époxy apparaissent révélant une réaction d'addition d'oxygène dans les doubles liaisons comme suggérée par Comninellis (1994). Tsai *et al.* (1997) supposent également la présence de CO₂, de COV et/ou d'autres « petites molécules » en notant que les molécules de « taille moyenne » ne sont ni coagulées ni oxydées en COV ou en CO₂ sous des courtes durées d'électrolyse. Si la tension et l'intensité appliquées deviennent très élevées, d'autres espèces oxydantes comme des radicaux libres, tels que OH[•], O[•], et de l'eau oxygénée (H₂O₂) peuvent être formées mais elles conduisent alors à des phénomènes d'oxydation indirecte (Sun *et al.*, 2000).

La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte par des espèces oxydantes générées après la réaction aux électrodes de constituants de la solution (Chiang *et al.*, 1995). Cependant, le matériel de l'anode influence sensiblement les réactions électrochimiques possibles, en favorisant la formation de certains oxydants. Les anodes en oxydes métalliques (MeOx) se distinguent des anodes solubles par leur plus grande conductivité et leur plus grande oxydabilité. Selon Sun *et al.* (2000), si la tension et l'intensité appliquées deviennent très élevées, des espèces oxydantes non adsorbées comme des radicaux libres tel que OH[•], O[•], et de l'eau oxygéné (H₂O₂) peuvent être également formées en parallèle d'un fort champ électrique.

Murphy *et al.* (1992) montrent en effet que suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite de radicaux tels que O[•] et OH[•] qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du CO₂. Cette

oxydation apparaît être indépendante de la densité de courant mais dépend plutôt de la quantité de charge fournie (Ribordy *et al.*, 1997). Ces mêmes auteurs précisent qu'en milieu basique, la déprotonation des fonctions acides de la matière organique facilite l'attaque par les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et favorise ainsi la formation de CO_2 . La présence d'espèces minérales comme CO_3^{2-} et HCO_3^- connues comme des pièges à radicaux (Hoigné, 1997), et présentes en grandes quantités dans les lixiviats, peut cependant limiter l'action des radicaux.

Plusieurs travaux rapportent l'utilisation de peroxyde d'hydrogène (Brillas *et al.*, 1998) ou d'ozone (El-Shal *et al.*, 1991) électrochimiquement générés pour oxyder des polluants.

Les espèces du chlore conduisent également à une oxydation indirecte fréquemment rencontrée avec les électrodes solubles ou insolubles. En effet, pour un grand nombre d'effluents contenant des ions chlorure, l'oxydation anodique de ces ions peut conduire à la production d'hypochlorite, lequel est un oxydant puissant, il oxyde alors la matière organique.

Au sein d'un réacteur électrochimique, diverses réactions d'oxydoréduction (dites « redox ») sont également susceptibles de se produire avec des composés organiques.

Néanmoins, la seule connaissance du potentiel d'un couple redox (E_{eq}) et du potentiel appliqué aux électrodes (E_{app}) ne suffit pas à déterminer si une réaction peut exister puisque ces paramètres ne prennent pas en compte l'aspect cinétique des réactions (Vargel (1999)). Selon cette approche, la vitesse globale d'une réaction électrochimique est influencée par chaque étape du mécanisme réactionnel, c'est à dire :

- le transfert de masse ou transfert de matière lui même influencé par la migration (champ électrique), la diffusion (effet d'un gradient de potentiel chimique dû à la double couche) et la convection (effet d'un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique) des composés dans la solution,
- les réactions chimiques au sein de la solution (acido-basique, complexation, déshydratation),
- les réactions de surface (adsorption, désorption), et
- le transfert de charges.

Le document WO 2001/098213 (IFP) concerne un procédé et un dispositif de traitement d'effluents industriels en vue de l'élimination de la

pollution organique et/ou minérale (inorganique), et détaille les étapes successives d'un procédé de traitement, à savoir :

- acidification de l'effluent par introduction dans ce dernier d'un acide apte à rendre insoluble les matières organiques,

5 - filtration de l'effluent en vue de l'élimination des matières insolubles ,

- électrolyse de l'effluent en présence d'une solution catalytique pure de chlorure ou de sulfate renfermant des cations ayant au moins deux degrés d'oxydation stable,

10 - neutralisation de l'effluent par introduction dans ce dernier d'une base alcaline dans des quantités adaptées pour obtenir un pH sensiblement neutre.

Le document WO 02/100781 A1 (Idratec) propose une solution de traitement appelée « Na. Wa. Biotech ». Ce traitement est basé sur une extraction liquide-liquide et un traitement par boues activées dédié à l'effluent de sodes usées.

15 Le document WO201 1/1 31889 A1 concerne un procédé de traitement d'un effluent industriel de type soude usée phénolique par électrolyse utilisant des électrodes diamant dopé au Bore.

20 L'oxydation chimique permet d'offrir des performances élevées pour la transformation des matières organiques en composés inorganiques (minéraux) et présente l'avantage d'une production de déchets fortement réduite. En plus de cela, on peut compter sur la possibilité de rendre dégradables par voie biologique une pollution qui à l'origine ne l'était pas.

25 L'élimination des composés sulfurés organiques et/ou inorganiques dans les sodes usées revêt une importance capitale sur le plan de la sécurité car, si le milieu est acidifié, des quantités importantes de H_2S , gaz toxique à faibles concentrations, peuvent ainsi être libérées dans le milieu environnant et sont ainsi susceptibles de provoquer une mort instantanée à une concentration
30 voisine de 1000 ppm dans l'air.

Il y a par conséquent un besoin de procédés performants, de mise en œuvre simplifiée, engendrant une cinétique accrue de dégradation de ces composés sulfurés par rapport aux cinétiques de l'art antérieur, pour réduire la présence de composés sulfurés organiques et/ou inorganiques dans les
35 effluents.

Afin de rendre ces procédés plus performants, l'invention concerne un procédé de traitement d'effluents de soudes usées enrichis en composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, issus de traitement de coupes pétrolières, comprenant les étapes de :

- 5 a) recirculation dudit effluent dans au moins un réacteur d'électrolyse comportant des électrodes au diamant dopé au bore,
- b) récupération d'un effluent appauvri en lesdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques lorsque les teneurs
- 10 obtenues desdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques n'affectent substantiellement pas un traitement biologique ultérieur.

15 L'électrode de diamant dopé au bore comporte donc une couche fine habituellement en diamant synthétique déposée chimiquement en phase gazeuse à haute température sur un substrat, généralement du silicium. Le dégagement d'oxygène se produit à un potentiel voisin de + 2,5 V vs ESH sur ce type d'électrode. Cette surtension importante permet de réaliser des réactions anodiques qui ne sont pas possibles avec d'autres matériaux et en

20 particulier, d'oxyder avec des rendements faradiques très élevés les composés organiques.

 Le comportement électrochimique de ces électrodes est ainsi déterminé par celui du diamant qui présente une extrême stabilité vis-à-vis des substances agressives telles que les soudes usées. La principale propriété

25 des électrodes diamant est le type d'hydrolyse qu'elles provoquent. Alors qu'en règle générale l'électrolyse de l'eau aboutit à la production d'hydrogène et d'oxygène, la plage de fonctionnement de ces électrodes leur permet d'aboutir à la production d'ozone ou de radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$). Ces radicaux hydroxyles, instables et très réactifs, permettent d'oxyder

30 intégralement en CO_2 les composés organiques.

 Dans le contexte de l'invention, les composés sulfurés organiques et/ou inorganiques représentent très avantageusement les mercaptans de type RSR' , avec R et R' indépendamment choisis parmi H, alkyle, aryle, hétéroaryle

35 éventuellement condensé, et les composés soufrés aromatiques éventuellement substitués, comme le thiophène et ses dérivés, notamment benzo-condensés, par exemple le benzo[b]thiophène, le benzo[c]thiophène,

ou le dibenzothiophène, habituellement présents dans les effluents considérés.

La diminution de la teneur en composés sulfurés de l'invention s'accompagne d'une augmentation de la teneur en composés à base d'ions sulfate et thiosulfate.

Toutefois, ceci n'exclut pas d'avoir dans les soudes usées d'autres composés, tels que les dérivés ou composés phénoliques, azotés tels que les composés ou dérivés aminés et les composés à base d'ions ammonium.

Les teneurs acceptables sur le plan biologique, obtenues par le procédé, doivent être fixées de telle sorte que celles-ci n'affectent pas, ou à tout le moins n'impactent pratiquement pas, un traitement biologique classique ultérieur, en particulier par boues activées comme explicité plus haut.

Les teneurs initiales en ces composés sulfurés organiques et/ou inorganiques dans les effluents de soudes usées, et selon le type de soude considérée et la nature de la charge de la raffinerie au moment considéré, sont typiquement comprises entre 0,20 et 5,5 g/L, entre 0,560 et 13 g/L pour les dérivés phénoliques, et entre 50 et 70 mg/L pour les composés azotés. De manière moins restrictive, les concentrations en composés dégradables, tels que les composés sulfurés de l'invention, et, dans une moindre mesure, les composés azotés, phénoliques et les composés naphthéniques dans les soudes usées peuvent atteindre plusieurs g/L, et dans certains cas dépasser 10 g/L pour une seule espèce chimique.

La valeur de DCO initiale dans l'effluent à traiter peut être supérieure à 20 000 mgO₂/L avant dilution.

On met en œuvre de telles électrodes dans le procédé pendant des durées d'électrolyse telles que les teneurs obtenues en lesdits composés ci-dessus n'affectent pas substantiellement le traitement biologique ultérieur.

Selon l'invention, les effluents appauvris en ces composés sulfurés organiques et/ou inorganiques (étape b)), sont très avantageusement obtenus lorsqu'une réduction de la teneur en ces composés est comprise entre 45% et 85%, notamment pendant des durées de recirculation et de traitement des effluents dans un réacteur d'électrolyse comprises entre 3,5 et 4,5 h. On obtient des taux de réduction en ces composés voisins de 20%-30% pour 2 h de traitement de ces effluents. Les durées de mise en œuvre sont donc avantageusement comprises entre 3,5 h et 7 h.

La Demanderesse a observé que la cinétique de dégradation de tels composés sulfurés organiques et/ou inorganiques était plus rapide que pour les autres composés indésirables (phénols, dérivés azotés, dérivés aminés et les composés à base d'ions ammonium), et peut être d'un facteur compris entre 1,4 et 4, en fonction des composés considérés.

La réduction de la DCO peut varier, selon la nature des effluents, entre 8% et 60%, de préférence pendant les durées données ci-dessus.

Les dérivés phénoliques sont dans le contexte de l'invention le phénol en tant que tel, les crésols, les xylénols et les C3 phénols tels que les isomères de triméthylphénol ou d'isopropylphénol. On observe pour ces composés phénoliques une réduction de la teneur initiale pouvant varier selon la nature des effluents de sodes usées entre 10% et 60%, pour les durées ci-dessus.

Par ailleurs, les composés azotés, qui incluent notamment les composés à base d'ions ammonium et les composés aminés, se transforment en des ions nitrate et nitrite. Pour les composés à base d'ions ammonium, tel que l'ammoniaque, on observe une réduction de la teneur initiale susceptible de varier selon la nature des effluents de sodes usées entre 20% et 40%, pour les durées ci-dessus.

Les dérivés aminés sont habituellement des aminés utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans les opérations de raffinage, telles que la DEA, MDEA, DIPEA, qui peuvent être présentes à de concentrations de plusieurs g/L dans les sodes usées.

Par l'utilisation de ces électrodes, les espèces radicalaires oxydantes engendrées *in situ* transforment les dérivés phénoliques en des acides carboxyliques légers, typiquement l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique ou leurs mélanges, et/ou les acides butanoïque pentanoïque et/ou hexanoïque, pour ce qui est des composés identifiés dans le cadre de l'invention.

Les effluents à traiter selon l'invention ont en moyenne des pH initiaux de l'ordre de 12,5-13,7. La mise en œuvre du procédé, en particulier avec les sodes contenant, outre les composés sulfurés, des quantités significatives de composés phénoliques, s'accompagne d'une augmentation de la teneur en acides organiques à chaînes courtes, ce qui peut conduire à une acidification souhaitable du milieu réactionnel et donc une diminution du pH initial de 0,4-0,8 unités pH.

Par conséquent les teneurs résiduelles en polluants générateurs potentiels de DCO que l'on peut obtenir à l'issue de 3,5-4,5 h de recirculation des effluents au travers du réacteur d'électrolyse sont plus acceptables pour le traitement biologique ultérieur de ces effluents.

5 En outre, les essais d'évaluation de la biodégradabilité et de la toxicité des effluents de sodes usées, notamment par la méthode respirométrique, ont montré que le procédé de l'invention permettait une augmentation de la biodégradabilité des sodes usées traitées. L'augmentation de la biodégradabilité a été notamment mesurée en déterminant les valeurs de COD
10 (Carbone Organique Dissous) et de DCO avant et après traitement par le procédé de l'invention. Ainsi, les taux d'élimination de COD et de DCO pour des effluents de sodes usées avant le traitement par le procédé sont respectivement compris entre 5% et 55% et entre environ 5%-10%, et, après
15 le traitement par le procédé, entre 15% et 60% et entre 20% et 35%, avec un taux d'élimination toujours supérieur pour des effluents ayant été traités par le procédé de l'invention.

Avantageusement, les électrodes diamant dopé au bore sont constituées de silicium, en tant que support pour la fine couche de diamant,
20 dont l'épaisseur est comprise entre 1,5 et 3,5 mm, présentant une résistivité de l'ordre de 100 mQcm. Les diamètres et surfaces varient en fonction de l'usage. A l'échelle pilote, on peut avoir des surfaces typiquement comprises entre 50 et 100 cm², et des diamètres compris entre environ 5 et 12 cm. La couche de diamant dopé au bore a une épaisseur comprise entre 1 et 3 μm, présentant
25 une résistivité de 100 à 150 mQcm. Les électrodes peuvent être monopolaires dans lesquelles une seule face est revêtue du film de diamant ou bipolaires où les deux faces sont revêtues du film de diamant. L'espace inter-électrodes est habituellement compris entre 0,1 et 1 cm.

Le réacteur d'électrolyse est avantageusement inclus dans un dispositif réactionnel comprenant en outre un réservoir d'alimentation dudit réacteur,
30 lequel est alimenté notamment par l'intermédiaire d'une pompe de recirculation. Le réacteur d'électrolyse comprend de préférence au moins un compartiment, avantageusement entre 1 et 4 compartiments, chacun des compartiments étant avantageusement muni d'au moins un jeu d'électrodes au
35 diamant dopé au bore, de préférence de 1 à 3 jeu(x) d'électrodes.

Le réacteur d'électrolyse fonctionne donc en circuit fermé, et est muni d'au moins un tuyau permettant la circulation du liquide, connecté au réservoir d'alimentation.

5 Afin de mesurer les performances de traitement des effluents de sodes usées en termes d'appauvrissement desdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, le dispositif réactionnel comprend en outre au moins un compartiment ou cellule comportant des moyens de mesures en continu du débit de recirculation, de la température, de la conductivité, du pH et du potentiel Redox des effluents en cours de traitement. Le traitement des
10 données est assuré par un logiciel approprié.

La mesure du débit de recirculation est réalisée par l'intermédiaire d'un régulateur électronique, dont la gamme de fonctionnement est de préférence de 0,5 à 17 L/min à l'échelle pilote. Les radicaux libres générés dans le réacteur d'électrolyse ont une durée de vie très faible du fait de leur instabilité.
15 Il convient donc de quantifier l'impact du débit de recirculation sur la génération de radicaux libres et d'oxydants dans le dispositif.

Le débit de recirculation des effluents est généralement compris entre 100 L/h et 1000 L/h, avantageusement entre 400 L/h et 800 L/h.

20 La mesure de la température est assurée de manière classique par un thermocouple. Cette mesure de la température permet de réajuster la mesure de conductivité et de pH.

Sans être lié par une quelconque théorie, il apparaît que les performances de l'électrolyse augmentent avec la température, car l'élévation de température facilite le mélange des eaux avec les produits organiques (viscosité réduite) et accélère les réactions chimiques. La dépollution par électrolyse des effluents
25 de sodes usées est mesurée à une température du réacteur d'électrolyse de préférence comprise entre 5°C et 45°C.

La régulation de la température est mise en œuvre par une circulation d'eau dans un moyen de réfrigération présent dans le réservoir d'alimentation, tel qu'un serpentin. On tient habituellement compte de la chaleur apportée par la pompe de recirculation et par le réacteur d'électrolyse.
30

Un des avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique est de ne pas recourir à une acidification préalable des sodes usées avant l'étape a), par ajout d'acide inorganique, tel que l'acide sulfurique. Par ailleurs,
35 le fait d'acidifier les sodes usées, qui peuvent présenter des concentrations en sulfures pouvant aller jusqu'à plusieurs g/L, pose un problème majeur de sécurité en raison du risque de libération de H₂S gaz, dont une faible

concentration dans l'air, comme 200-700 ppm, est souvent suffisante pour provoquer instantanément la mort des êtres vivants se trouvant à proximité.

La quantité de radicaux hydroxyles générés dépend de l'intensité et donc de la densité de courant circulant dans le réacteur d'électrolyse. A haut ampérage, davantage de radicaux libres sont produits qu'à faible intensité. Les densités de courant imposées aux électrodes sont généralement comprises entre 150 A/m² et 230 A/m².

La fréquence d'inversion de polarité est habituellement comprise entre 2 et 10 minutes, afin d'éviter l'encrassement des électrodes.

Le réacteur d'électrolyse muni des électrodes peut être celui disponible dans le commerce sous la dénomination DiaCell® que l'on peut se procurer chez Adamant Technologies SA, Suisse. Un tel réacteur, outre les électrodes décrites plus haut, comporte deux réservoirs en polypropylène d'un diamètre extérieur de 200 mm, dans lesquelles se logent les électrodes (anode et cathode) et qui permettent l'entrée et l'évacuation des effluents, deux supports d'électrodes mobiles en aluminium permettant l'alimentation en courant et un montage/ajustage aisé, les électrodes étant connectées avec les supports d'électrodes à l'aide d'une pâte conductrice spécifique ou par tout autre moyen équivalent.

Un dispositif réactionnel comportant le réacteur d'électrolyse, disponible dans le commerce chez APSYTEC Equipments S.A.S (France), comporte les éléments suivants :

- Réservoir avec serpentin de refroidissement et capteur de niveau bas pour l'asservissement de la pompe,
- Pompe de recirculation de 3 m³/h avec un transmetteur de débit ;
- Cellule de mesure en continu de la conductivité, de la température et du pH,
- Réacteur de dépollution par électrolyse constituée de 2 compartiments comportant 2 jeux d'électrodes, de capacité de débit comprise entre 400 L/h et 1000 L/h en fonction de l'espacement entre les électrodes (0,1-1 cm).

Le potentiel et l'intensité du courant sont mesurés au cours du temps pour l'ensemble des essais.

Un système informatique de traitement de données est incorporé au dispositif avec un logiciel approprié.

Les effluents de soudes usées sont de préférences des effluents comprenant les composés sulfurés de l'invention, et sont typiquement issus

des unités de lavage des gaz de pétrole liquéfié (GPL), de distillation atmosphérique (DA) ou d'adoucissement d'essences, les effluents de sodes usées dits sulfuriques, et les effluents de sodes usées dits phénoliques, notamment issus des unités d'adoucissement d'essences de craquage, par exemple procédé MEROX.

L'invention concerne également une utilisation d'électrodes diamant dopé bore lors de l'électrolyse de sodes usées, lesdites sodes usées étant enrichies en composés organiques et/ou inorganiques issus de traitement de coupes pétrolières, lesdites sodes contenant des sulfures organiques et/ou inorganiques (minéraux), comprenant les étapes de :

a) circulation desdits effluents dans au moins un réacteur d'électrolyse comportant des électrodes au diamant dopé au bore,

b) récupération d'un effluent appauvri en lesdits composés organiques et/ou inorganiques lorsque les teneurs obtenues desdits composés organiques et/ou inorganiques n'affectent substantiellement pas un traitement biologique ultérieur,

pour diminuer la quantité de sulfures organiques et/ou inorganiques (minéraux).

Les sulfures sont les composés sulfurés organiques et/ou inorganiques définis précédemment.

L'invention est décrite plus en détail en référence à l'exemple qui suit et à l'unique figure, dans laquelle :

- la Figure 1 est vue schématique d'un dispositif de traitement d'effluents de sodes usées comportant une cellule d'électrolyse DIACELL® ;

- la Figure 2 est un respirogramme montrant l'évolution de l'activité respiratoire et de la concentration en COD et en DCO lors des différentes injections (échantillon B non traité) ;

- la Figure 3 est un respirogramme montrant l'évolution de l'activité respiratoire et de la concentration en COD et en DCO lors des différentes injections (échantillon B traité par le procédé) ;

- la Figure 4 est un respirogramme montrant l'évolution de l'activité respiratoire et de la concentration en COD et en DCO lors des différentes injections (échantillon C non traité) ;

- la Figure 5 est un respirogramme montrant l'évolution de l'activité respiratoire et de la concentration en COD et en DCO lors des différentes injections (échantillon C traité).

5 Exemples

Le réacteur d'électrolyse DIACELL® est caractérisé par les paramètres suivants :

- Densités de courant : 150 A/m² et 230 A/m²
- Espace inter-électrodes : 1 mm
- 10 - Nombre de compartiments : 2
- Inversion de polarité pour éviter un encrassement prématuré de la cellule.

Le dispositif réactionnel comporte un réservoir avec serpentin de refroidissement et capteur de niveau bas pour l'asservissement de la pompe, une pompe de recirculation de 3 m³/h avec un transmetteur de débit, une cellule de mesure en continu de la conductivité, de la température, du pH et du potentiel Redox de la solution et le réacteur d'électrolyse muni d'un système de tuyaux de circulation de liquide en entrée et en sortie pour la recirculation des effluents vers le réservoir d'alimentation.

20 Le volume d'effluent de soudes usées est de 12 L, avec un débit de 600 L/h, l'intensité de courant appliqué aux électrodes étant de 12 A. La température de traitement des effluents est de 45°C et l'inversement de la polarité est effectué toutes les 10 minutes.

25 La mesure de la DCO est effectuée selon la norme ISO15705, celle des composés sulfurés par potentiométrie à l'aide d'AgNO₃, selon des mises en œuvre classiques connues de l'homme du métier, celle des différents cations et anions, y compris ions ammonium et acides organiques, tels que les dérivés phénoliques, par HPLC ionique.

30 Exemple 1

L'effluent de soudes usées est un effluent phénolique issu du procédé Merox de traitement des essences de FCC (échantillon A), dilué d'un facteur deux par de l'eau.

35 Les teneurs moyennes initiales (avant dilution) en différents composés de cet effluent sont données au Tableau 1.

Tableau 1

Echantillon A	
μDCO (mg O_2/L)	3600
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S^{2-}) (mg/L)	175
Ions ammonium (mg/L)	28,5
Phénol (mg/L)	40
o-crésol (mg/L)	62
m- + p-crésol(mg/L)	74
Xylénols (mg/L)	91
C3 phénols (mg/L)	34
Somme dérivés phénoliques (mg/L)	301

Des prélèvements lors du traitement de l'échantillon A par électrolyse sont effectués toutes les 30 minutes, afin de déterminer les teneurs résiduelles en ces composés organiques et inorganiques.

Deux solutions de référence sont mises en œuvre selon un protocole spécifique :

Solution de référence 1 : 500 ppm de DCO apportée par de l'acide acétique et conductivité ajustée à 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ par ajout de soude (mélange eau déminéralisée, acide acétique et soude) ; et

Solution de référence 2 : 500 ppm de DCO apportée par des phénols et conductivité ajustée à 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ par ajout de soude (mélange eau déminéralisée, phénols et soude).

Ces solutions de référence sont régulièrement utilisées afin de vérifier l'encrassement et/ou la détérioration des électrodes.

Le Tableau 2 regroupe les résultats obtenus sur l'échantillon A pour trois essais qui ont donné des résultats quasiment identiques (Les valeurs moyennes données dans le tableau 2 sont proches des valeurs expérimentales obtenues pour chacun des essais).

Tableau 2

Echantillon A	Diminution Moyenne après 2h (%)	Diminution Moyenne après 4h (%)
μDCO	30	55,7
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S ²⁻) totaux	nd	58,2
Somme des composés phénoliques	28	57,5
Ions ammonium	20	38,3

nd : non déterminé

Les résultats du traitement de l'échantillon A montrent que l'on peut obtenir une réduction d'un facteur deux de la DCO, des composés sulfurés, des composés phénoliques, et une réduction d'environ 40% des composés à base d'ions ammonium après 4 h d'électrolyse, ce qui rend l'effluent plus compatible avec un traitement biologique subséquent par boues activées. La valeur de pH initial, variant entre 13,1 et 13,3 a été abaissée d'environ 0,5-0,8 unités de pH en fonction de l'échantillon considéré.

Exemple 2

Les conditions de l'exemple 1 sont reprises pour le traitement d'un échantillon B, qui est un effluent de soude usée dit sulfurique, dilué d'un facteur deux par de l'eau. De tels effluents contiennent une teneur très élevée en composés sulfurés et de faibles quantités de composés phénoliques.

Les teneurs moyennes initiales (avant dilution) en différents composés de cet effluent sont données au Tableau 3.

Tableau 3

Echantillon B	
μ DCO (mg O ₂ /L)	20500
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S ²⁻)(mg/L)	5050
Ions ammonium (mg/L)	12,1
Phénol (mg/L)	0,2
o-crésol (mg/L)	5,3
m- + p-crésol(mg/L)	3,8
Xylénols (mg/L)	28,6
C3 phénols (mg/L)	14,8
Somme dérivés phénoliques (mg/L)	52,5

5 Le Tableau 4 regroupe les résultats obtenus sur l'échantillon B pour trois essais qui ont donné des résultats quasiment identiques (Les valeurs moyennes données dans le tableau 4 sont proches des valeurs expérimentales obtenues pour chacun des essais).

Tableau 4

Echantillon B	Diminution Moyenne après 2h (%)	Diminution Moyenne après 4h (%)
μ DCO	11	29
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S ²⁻)	20	49
Somme des composés phénoliques	nd	nd
Ions ammonium	16	24

nd : non déterminé

Les résultats du traitement de l'échantillon B montrent que l'on peut obtenir une réduction d'environ 30% de la DCO, d'un facteur deux des composés sulfurés et une réduction d'environ 25% des composés à base d'ions ammonium après 4 h d'électrolyse, ce qui rend l'effluent plus compatible avec un traitement biologique subséquent par boues activées.

On observe également un abattement du pH initial (13,6 en moyenne) d'environ 0,4 unités pH après le traitement.

Exemple 3

Les conditions de l'exemple 1 sont reprises pour le traitement d'un échantillon C, dilué d'un facteur deux par de l'eau. De tels effluents contiennent une teneur élevée en composés phénoliques et très élevées de DCO.

Les teneurs moyennes initiales (avant dilution) en différents composés de cet effluent sont données au Tableau 5.

Tableau 5

Echantillon C	
μDCO (mg O ₂ /L	134000
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S ²⁻) (mg/L) (mg/L)	800
Ions ammonium (mg/L)	6
Phénol (mg/L)	805
o-crésol (mg/L)	630
m- + p-crésol(mg/L)	1040
Xylénols (mg/L)	1045
C3 phénols (mg/L)	500
Somme dérivés phénoliques (mg/L)	4020

Le Tableau 6 regroupe les résultats obtenus sur l'échantillon C pour trois essais qui ont donné des résultats quasiment identiques (Les valeurs

moyennes données dans le tableau 6 sont proches des valeurs expérimentales obtenues pour chacun des essais).

Tableau 6

5

Echantillon C	Diminution Moyenne après 2h (%)	Diminution Moyenne après 4h (%)
μ DCO	5	8
Composés sulfurés : teneur mesurée convertie en ions sulfures (S^{2-})	nd	80
Somme des composés phénoliques	10	20
Ions ammonium	nd	nd

nd : non déterminé

Les résultats du traitement de l'échantillon C montrent que l'on peut obtenir une réduction d'environ 10% de la DCO, de 80% des composés sulfurés et une réduction d'environ 20% des composés phénoliques après 4 h d'électrolyse, ce qui rend l'effluent plus compatible avec un traitement biologique subséquent par boues activées.

10

On observe également un abattement du pH initial (13,2-16,5 en moyenne) d'environ 0,7 unités de pH après le traitement.

15

Les différents traitements montrent également que la mise en œuvre du procédé de l'invention est en faveur d'une réduction plus importante des composés sulfurés que pour les autres composés considérés.

20

Les exemples suivants traitent de l'évaluation de la biodégradabilité des effluents de soudes usées avant et après la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Matériels et méthode

Méthode respirométrique

5 La méthode respirométrique consiste à mesurer l'activité respiratoire des microorganismes suite à une injection d'un substrat, ici des effluents de soudes usées (avant et après traitement par le procédé).

Matériel

10 Cette technique permet d'estimer une activité bactérienne grâce à un suivi continu de la consommation d'oxygène par les micro-organismes.

Pour effectuer la mesure, on utilise une cellule hermétique (empêchant la réoxygénation du milieu par l'atmosphère). Le dispositif de mise en œuvre est muni d'une sonde oxymétrique et présente une double enveloppe permettant de réguler la température de l'enceinte ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Une agitation importante (300 tr.min^{-1}) est maintenue dans l'enceinte afin d'éviter un appauvrissement en oxygène près de la sonde et une homogénéisation de la concentration en O_2 .

Quatre parties peuvent être distinguées au niveau du respiromètre :

- 20 - La cellule de mesure fermée et le bioréacteur aéré constituent une première partie. L'air est injecté dans le bioréacteur sous forme de fines bulles. L'agitation est assurée par un agitateur dans le réacteur et par un agitateur magnétique dans la cellule. Le réacteur est muni d'une sonde de pH afin de réguler celui-ci.
- 25 - La seconde partie est le boîtier d'acquisition. Il contrôle également la régulation du pH. Enfin, il permet le transfert de données mesurées vers l'ordinateur : température, oxygène et pH.
- La troisième partie est un ordinateur qui permet d'acquérir les données en continu grâce à un logiciel approprié. La programmation permet d'une part
30 de visualiser et de stocker les paramètres mesurés et, d'autre part, d'automatiser certaines tâches comme, par exemple, l'ajout de substrat ou le temps de recirculation. Le logiciel sert également à calculer la vitesse de consommation de l'oxygène ($r\text{O}_2$).
- Enfin la quatrième partie est un cryothermostat qui assure la régulation
35 de la température en faisant circuler une eau thermostatée dans les doubles enveloppes du réacteur et de la cellule disposées en série.

Protocole d'essai

Pour évaluer la biodégradabilité et la toxicité d'un effluent considéré, on applique les étapes suivantes :

- 5 a) Injection dans le bioréacteur d'une quantité définie d'un substrat aisément biodégradable, ici l'éthanol, afin de réaliser un point de référence ;
- b) Injection dans le réacteur de l'effluent à tester présentant un COD proche de celui du substrat de référence, ici l'éthanol ;
- 10 c) Injection dans le réacteur du substrat de référence (éthanol), afin de le comparer à la valeur de la première injection (étape a)), et d'apprécier l'impact de l'effluent testé.

Pour ces essais, on mesure les valeurs de COD selon la méthode dérivée NF EN 1484, après filtration sur des filtres 0,2 μm , et les valeurs de DCO selon ISO 15705.

Etant donné que les effluents testés sont très basiques, les analyses de COD et de DCO ont été effectuées après neutralisation (pH 7) par un acide fort (acide phosphorique).

Exemple 4

Le protocole d'injection est le suivant :

- a) Injection d'éthanol comme substrat de référence à 40 mg C/l ;
- 25 b) Injection de l'effluent à tester après neutralisation à l'acide phosphorique 30% (40 mg C/l) ;
- c) Injection d'éthanol comme substrat de référence à 40 mg C/l ;

1) Injection de l'échantillon B avant traitement par le procédé

Le respirogramme obtenu (Fig. 2) montre les phénomènes suivants.

30 La première injection d'éthanol induit une augmentation de l'activité respiratoire des bactéries, caractéristique d'une bonne affinité entre le l'éthanol et la biomasse. La réponse est rapide et n'induit pas diminution de l'activité endogène lors du retour à la ligne de base.

35 L'injection de l'échantillon B provoque une très faible augmentation de la consommation en oxygène puis une diminution rapide. On peut ensuite observer une augmentation et diminution lentes de l'activité respiratoire puis

elle se stabilise en-dessous de la ligne de base au bout de 24h. L'effluent semble légèrement toxique.

Le taux d'élimination du COD est d'environ 54%, et semble engendrer une toxicité vis-à-vis de la biomasse.

5 Le taux d'abattement de la DCO est d'environ 5%.

10 La 2^{ème} injection d'éthanol montre une augmentation progressive de l'activité respiratoire des bactéries plus élevée que lors de la première injection qui s'explique par une croissance bactérienne. Dans un deuxième temps, on observe une diminution rapide de l'activité qui se stabilise en-dessous de la ligne de base. Tout le carbone organique n'est pas consommé (40% d'abattement).

15 Cet effluent présente des effets toxiques sur la biomasse.

2) Injection de l'échantillon B après 4h de traitement par le procédé

Le respirogramme obtenu (Fig. 3) montre les phénomènes suivants.

20 La première injection d'éthanol induit une augmentation de l'activité respiratoire des bactéries, caractéristique d'une affinité entre l'éthanol et la biomasse. La réponse est rapide et n'induit pas diminution de l'activité endogène lors du retour à la ligne de base.

25 L'injection de l'échantillon B traité provoque une augmentation rapide de l'activité respiratoire de la biomasse plus élevée que celle induite par l'éthanol, ce qui peut être provoqué par des composés très facilement oxydables. On peut ensuite observer une diminution de l'activité respiratoire puis une stabilisation avant le retour à la ligne de base.

30 Le taux de biodégradation du COD est d'environ 60% et de la DCO est d'environ 23%, sans engendrer d'inhibition ou de toxicité vis-à-vis de la biomasse le temps de biodégradation est très lent.

35 La 2^{ème} injection d'éthanol montre une augmentation rapide de l'activité respiratoire des bactéries. Le temps de biodégradation et la quantité d'Ô₂ consommée sont similaires à la première injection.

Les paramètres respirométriques mesurés suite à la 2^{ème} injection d'éthanol ne présentent pas de différences significatives avec la première injection.

5 Cet effluent est donc partiellement biodégradable, sans engendrer d'inhibition ou de toxicité.

Exemple 5

On applique le même protocole d'injection qu'à celui de l'Exemple 4.

10 1) Injection de l'échantillon C avant traitement par le procédé

Le respirogramme obtenu (Fig. 4) permet d'observer les phénomènes suivants.

15 La première injection d'éthanol induit une forte augmentation de l'activité respiratoire des bactéries, caractéristique d'une bonne affinité entre le l'éthanol et la biomasse. La réponse est rapide et n'induit pas diminution de l'activité endogène lors du retour à la ligne de base.

20 L'injection de l'échantillon C provoque une augmentation de la consommation en oxygène, probablement due à la consommation de composés facilement oxydables, tels que les composés sulfurés organiques et/ou inorganiques.

Le taux d'élimination de la pollution carbonée organique est pratiquement d'environ 5%, mais n'engendre pas d'inhibition ou toxicité vis-à-vis de la biomasse.

25 La 2^{ème} injection d'éthanol montre une augmentation rapide de l'activité respiratoire des bactéries et la diminution se fait en deux temps, progressive et rapide, et, pour finir, le retour à la ligne de base est lent. Tout le carbone organique de substrat est consommé.

30 2) Injection de l'échantillon C après 4h de traitement par le procédé

Le respirogramme obtenu (Fig. 5) permet de montrer les faits suivants :

35 La première injection d'éthanol induit une faible augmentation de l'activité respiratoire des bactéries, caractéristique de l'affinité entre l'éthanol et la biomasse (l'augmentation de l'activité est légèrement plus faible que celles

mesurées précédemment). La réponse est rapide et n'induit pas diminution de l'activité endogène lors du retour à la ligne de base.

5 L'injection de l'échantillon C traité provoque une augmentation et une diminution rapide de l'augmentation de la consommation en oxygène. Une faible activité respiratoire est mesurée pendant environ 13h00 après l'injection.

10 Le taux de biodégradation est de d'environ 16% COD et 32% DCO, mais n'engendre pas d'inhibition ou de toxicité vis-à-vis de la biomasse.

15 La 2^{ème} injection d'éthanol montre une augmentation rapide de l'activité respiratoire des bactéries (supérieure à la première injection d'éthanol). Le temps de biodégradation est plus long que lors de la première injection (de 4h à 6h). Un phénomène de co-métabolisme peut être suspecté (la quantité de carbone organique est inférieure à celle mesurée avant l'injection d'éthanol).

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 7 suivant.

Tableau 7

20

Echantillon	Elimination COD (%)	Elimination DCO (%)	Toxicité	Inhibition
B non traité	54	5	Oui	Non
B traité	60	23	Non	Non
C non traité	5	nd	Non	Non
C traité	16	32	Non	Non

nd : non déterminé

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de traitement d'effluents de soudes usées enrichis en composés sulfurés organiques et/ou inorganiques, issus de traitement de coupes pétrolières, comprenant les étapes de :
- 5 a) recirculation dudit effluent dans au moins un réacteur d'électrolyse comportant des électrodes au diamant dopé au bore,
- 10 b) récupération d'un effluent appauvri en lesdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques lorsque les teneurs obtenues desdits composés sulfurés organiques et/ou inorganiques n'affectent substantiellement pas un traitement biologique ultérieur.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les teneurs initiales des composés sulfurés organiques et/ou inorganiques dans l'effluent à traiter sont comprises entre 0,20 et 5,5 g/L.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la valeur de DCO initiale dans l'effluent à traiter est supérieure à 20 000 mgO₂/L avant dilution.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le diamant dopé au bore est sous forme d'une couche d'épaisseur comprise entre 1 et 3 μm et présentant une résistivité de 100 à 150 mQcm.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le réacteur d'électrolyse est inclus dans un dispositif réactionnel comprenant en outre un réservoir d'alimentation dudit réacteur, lequel est alimenté par l'intermédiaire d'une pompe de recirculation.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le dispositif comprend en outre au moins un compartiment ou cellule comportant des moyens de mesures en continu du débit de recirculation, de la température, de la conductivité et du pH des effluents en cours de traitement.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le débit de recirculation des effluents est compris entre 100 L/h et 1000 L/h, avantageusement entre 400 L/h et 800 L/h, la température du réacteur d'électrolyse étant comprise entre 5°C et 45°C, et la fréquence d'inversion de polarité habituellement comprise entre 2 et 10 minutes.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on applique aux électrodes de diamant dopé des densités de courant comprises entre 150 et 230 A/m².

9. Utilisation d'électrodes diamant dopé bore lors de l'électrolyse de soudes usées, lesdites soudes usées étant enrichies en composés organiques et/ou inorganiques issus de traitement de coupes pétrolières, lesdites soudes contenant des sulfures organiques et/ou inorganiques (minéraux), comprenant les étapes de :

a) circulation desdits effluents dans au moins un réacteur d'électrolyse comportant des électrodes au diamant dopé au bore,

b) récupération d'un effluent appauvri en lesdits composés organiques et/ou inorganiques lorsque les teneurs obtenues desdits composés organiques et/ou inorganiques n'affectent substantiellement pas un traitement biologique ultérieur,

pour diminuer la quantité de sulfures organiques et/ou inorganiques (minéraux).

1/5

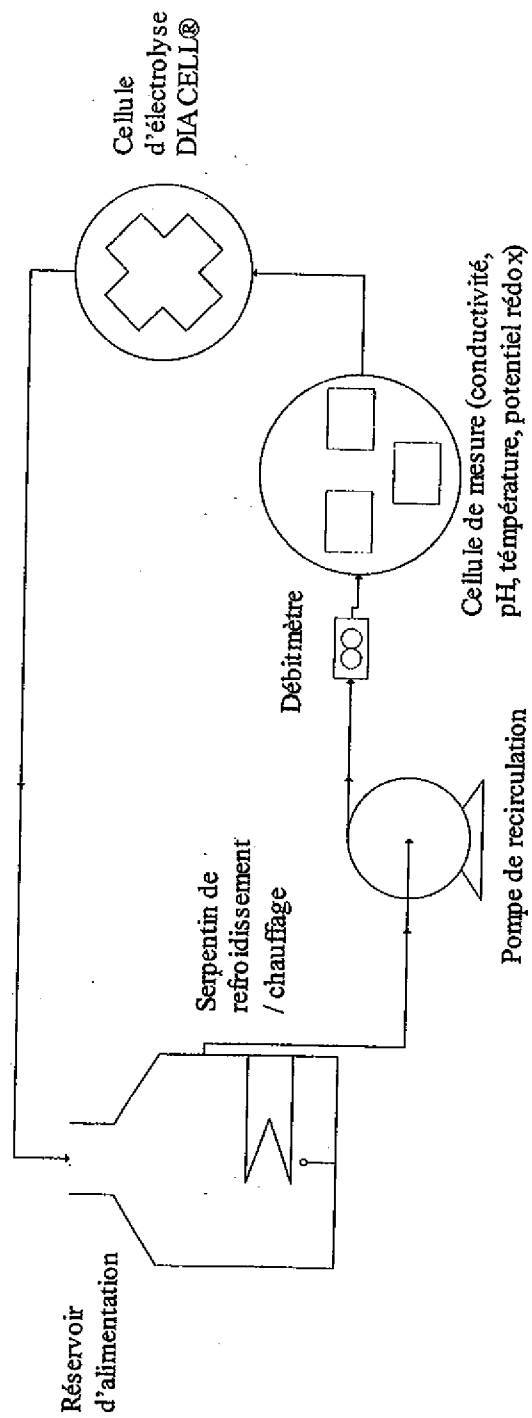


Fig. 1

2/5

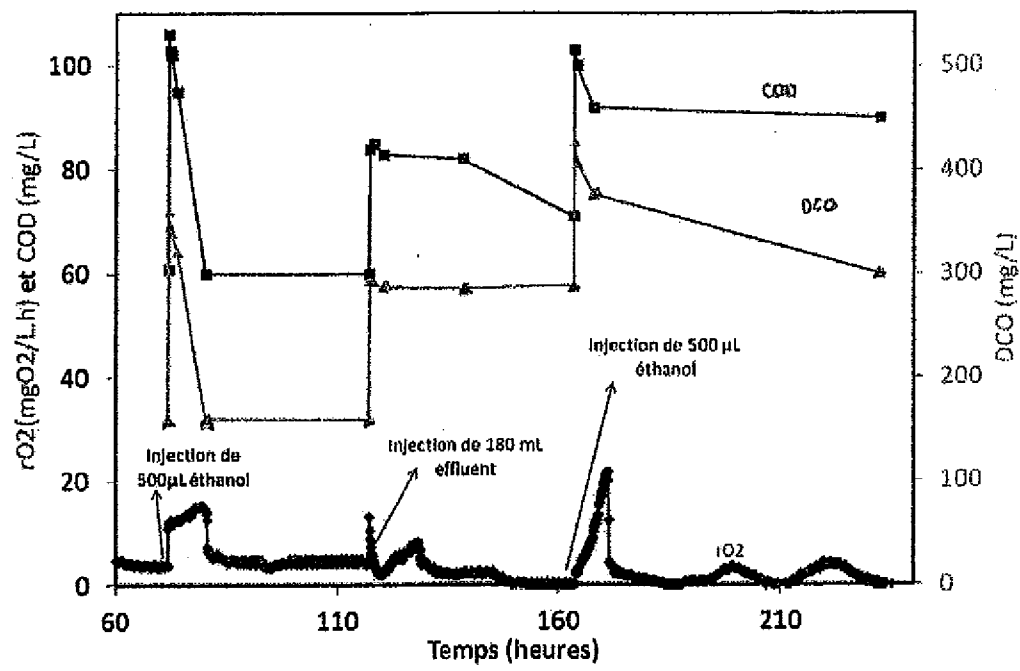


Fig. 2

3/5

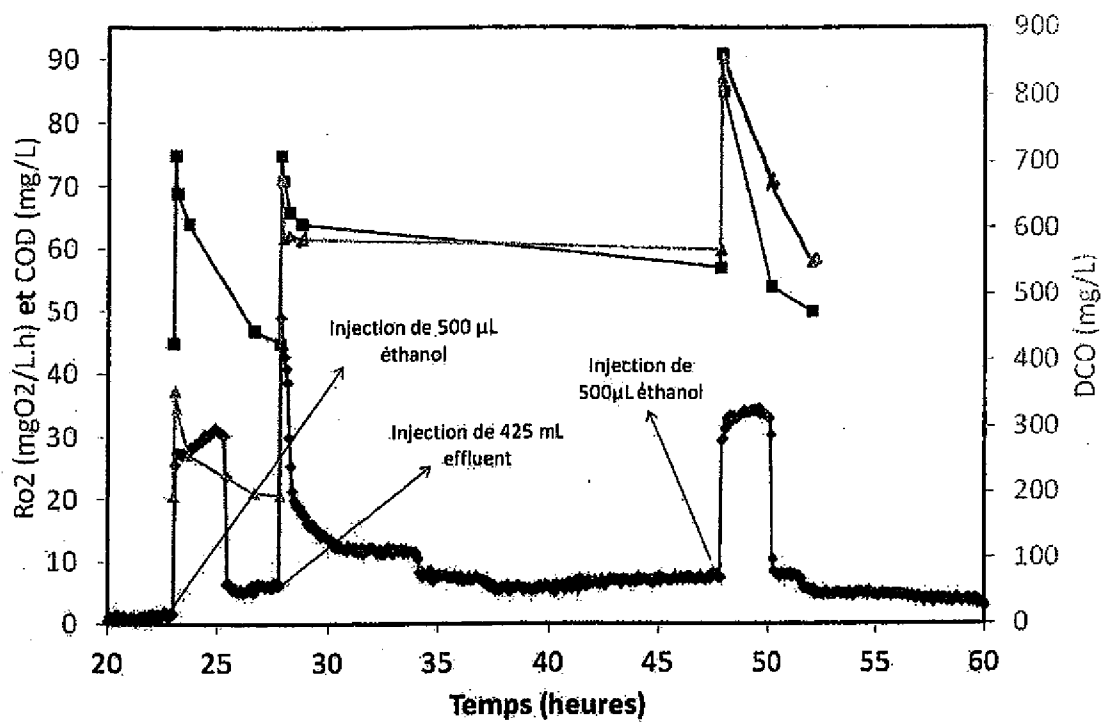


Fig. 3

4/5

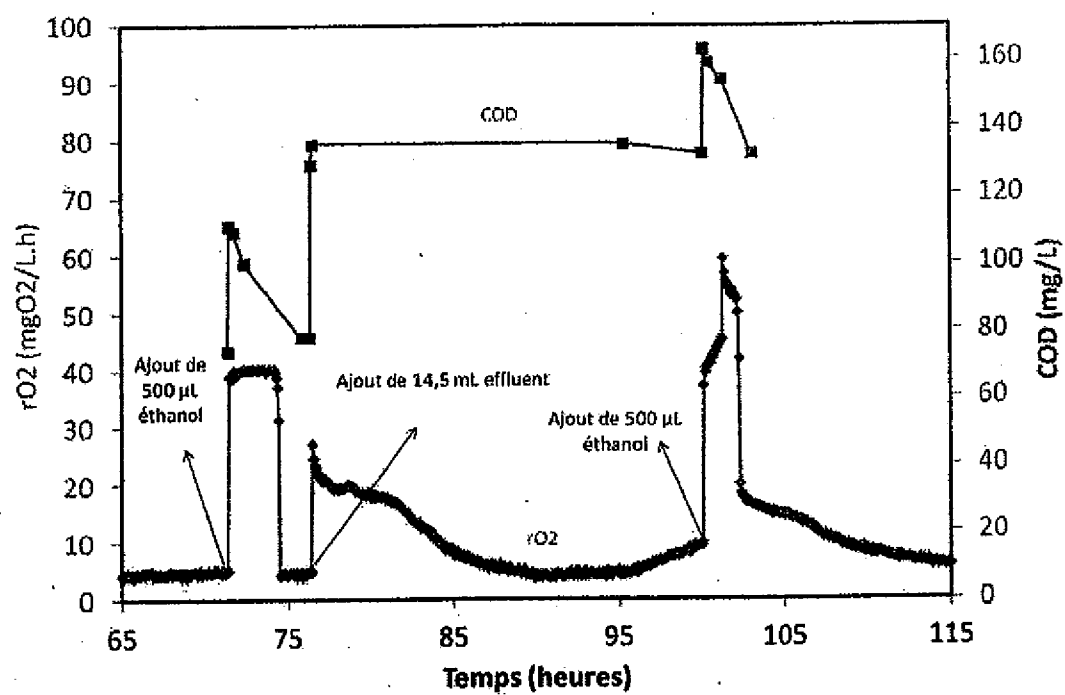


Fig. 4

5/5

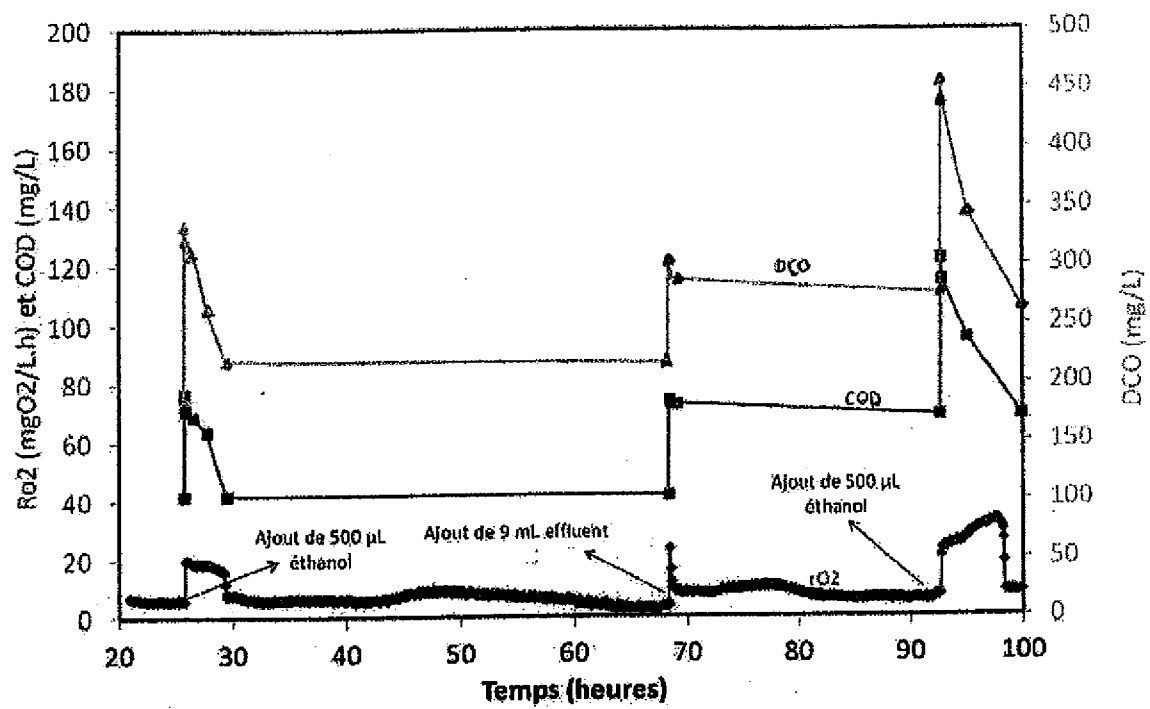


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/053095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/461

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)

C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 399 247 A (CAREY JAMES J [US] ET AL) 21 March 1995 (1995-03-21) column 1, line 15 - line 37; claims 1,2,3,4,5,8,15,16,19,22; example all column 4, line 56 - column 12, line 32 -----	1-9
X	US 2011/284391 A1 (FRITZ RUEDIGER [DE] ET AL) 24 November 2011 (2011-11-24) paragraphs [0001], [0006], [0007], [0008], [0009], [0024], [0028], [0029] - [0033] -----	1-9
A	US 6 267 866 B1 (GLESENER JOHN W [US] ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 2, line 19 - line 40; claims 1-4; example 3 ----- -/-	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2013

Date of mailing of the international search report

29/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Assogna, Rita

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/053095

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 229 149 A1 (SUISSE ELECTRONIQUE MICROTECH [CH]) 7 August 2002 (2002-08-07) paragraphs [0002], [0015], [0020], [0022] -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/053095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5399247	A	21-03-1995	DE 69410576 D1 02-07-1998
			DE 69410576 T2 04-02-1999
			EP 0659691 A1 28-06-1995
			JP 3442888 B2 02-09-2003
			JP H07299467 A 14-11-1995
			US 5399247 A 21-03-1995

US 2011284391	AI	24-11-2011	NONE

US 6267866	BI	31-07-2001	NONE

EP 1229149	AI	07-08-2002	EP 1229149 A1 07-08-2002
			EP 1356135 A2 29-10-2003
			W0 02061181 A2 08-08-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/053095

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C02F1/461 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C02F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal , WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 399 247 A (CAREY JAMES J [US] ET AL) 21 mars 1995 (1995-03-21) colonne 1, ligne 15 - ligne 37; revendications 1,2,3,4,5,8,15,16,19,22; exemple ail colonne 4, ligne 56 - colonne 12, ligne 32 -----	1-9
X	US 2011/284391 A1 (FRITZ RUEDIGER [DE] ET AL) 24 novembre 2011 (2011-11-24) alinéas [0001], [0006], [0007], [0008], [0009], [0024], [0028], [0029] - [0033] -----	1-9
A	US 6 267 866 B1 (GLESENER JOHN W [US] ET AL) 31 juillet 2001 (2001-07-31) colonne 2, ligne 19 - ligne 40; revendications 1-4; exemple 3 ----- -/- .	1-9
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 avril 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/04/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Assogna, Rita

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 229 149 A1 (SUISSE ELECTRONIQUE MICROTECH [CH]) 7 août 2002 (2002-08-07) alinéas [0002], [0015], [0020], [0022] -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/053095

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5399247	A	21-03-1995	DE 69410576 D1	02-07-1998
			DE 69410576 T2	04-02-1999
			EP 0659691 A1	28-06-1995
			JP 3442888 B2	02-09-2003
			JP H07299467 A	14-11-1995
			US 5399247 A	21-03-1995

US 2011284391	A1	24-11-2011	AUCUN	

US 6267866	B1	31-07-2001	AUCUN	

EP 1229149	A1	07-08-2002	EP 1229149 A1	07-08-2002
			EP 1356135 A2	29-10-2003
			WO 02061181 A2	08-08-2002
