RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 493 336**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 14318**

(54) **Système et appareils pour la destruction et l'extraction en continu, de diphényles polychlorés contenus dans les fluides.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 M 11/00; C 10 G 29/04.

(22) Date de dépôt..... 23 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 23 juillet 1980, n° 171.388; et 21 octobre 1980, n° 199.261.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

(71) Déposant : Société dite : SUNOHIO, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Otis D. Jordan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Albert Nogues, conseil en brevets,
8, rue Jean-Goujon, 75008 Paris.

L'invention se rapporte à une méthode et aux appareils correspondants, destinés à extraire et à détruire, en continu, des hydrocarbures halogénés contenus dans des fluides. Plus particulièrement l'invention se rapporte à une méthode et aux appareils correspondants, ainsi qu'à la disposition de ceux-ci, destinés à l'extraction et la destruction, en continu, de diphényles polychlorés toxiques contenus dans des huiles utilisées comme fluides de refroidissement pour transformateurs et comme matériau diélectrique pour condensateurs électriques.

Les diphényles polychlorés, désignés abréviativement ici par PCB, sont des composés très stables qui ne sont pas détruits par des processus naturels. Leur usage a été récemment interdit pour des raisons de protection de l'environnement en raison du danger qu'ils pouvaient faire courir à l'environnement et aux habitants.

Les PCB ne sont pas détruits par des processus naturels, ils ne sont pas biodégradables et les processus naturels ne les feront pas disparaître, ni ne les décomposeront dans quelque mesure que ce soit. Une fois formés, ils ne peuvent être détruits que par des modes opératoires particuliers et coûteux.

En raison de leur stabilité et de leur non-inflammabilité, les PCB ont été utilisés largement comme fluides isolants dans des transformateurs et comme matériaux diélectriques dans des condensateurs. Bien que l'usage des PCB à ces fins ait été définitivement interdit, des quantités importantes de ces produits chimiques se trouvent actuellement aux Etats-Unis, en particulier dans l'industrie électrique. Il existe aussi de grandes quantités de PCB stockés en attente d'une méthode permettant de les éliminer en sécurité, et à bas prix. On ne peut brûler les PCB qu'à une température très élevée et dans des conditions étroitement contrôlées. A l'heure actuelle, les programmes d'incinération n'ont pas obtenu de succés complet. On s'est également débarrassé de PCB par enfouissement, mais ce mode d'élimination présente des risques qui dissuadent d'enfouir une substance dangereuse quelle qu'elle soit. Actuellement on ne connaît, pour éliminer les PCB, que des méthodes et des moyens très coûteux et

inéfficaces.

Lorsque les PCB ont été reconnus comme faisant courir des risques à la santé et à l'environnement, ils étaient largement disséminés dans tous les compartiments de la biosphère. Sauf dans les cas où la concentration est élevée et la zone polluée peu étendue, on ne peut pas faire grand chose pour remédier à cette difficulté. Seul le temps peut agir, et l'extraordinaire stabilité de ces composés suggère qu'il faudra extrêmement longtemps pour qu'ils soient détruits par des processus naturels. Etant donné les grandes quantités de PCB que l'on utilise encore aujourd'hui, on ne peut empêcher ces matières de se mêler à l'environnement que par un programme et une méthode efficaces de destruction. On estime que les transformateurs isolés par une huile souillée par plus de 50 ppm de PCB correspondent à six cent mille gallons (2.271.000 litres) d'huile souillée. Si l'on y ajoute tous les PCB encore utilisés à l'état pur à d'autres fins, il est clair que tôt ou tard une partie importante de ces PCB parviendra à s'échapper dans l'environnement à moins que l'on ne mette au point des moyens satisfaisants d'élimination ou de destruction des PCB.

L'incinération des huiles pour transformateurs souillée par des PCB, telle que la pratiquent aujourd'hui certains secteurs industriels, entraine la destruction de quelque 12000 kg d'huile pour transformateurs pour l'élimination d'un kilogramme de PCB. Parallèlement, l'enfouissement ou l'incinération de PCB ou de matières souillées par des PCB exige un transport hasardeux vers des sites ou l'élimination est autorisée, avec tous les dangers que cela entraîne toujours.

La demande de Brevet des Etats-Unis déposée sous le numéro de série 99,341 le 30 novembre 1979 décrit une méthode permettant d'extraire chimiquement les PCB et hydrocarbures halogénés similaires contenus dans des huiles souillées par ces dangereux composés. La présente invention décrite ci-dessous constitue une méthode et un agencement d'équipement, de caractère original, destinés à appliquer cette méthode chimique en continu, à grande échelle, et sur une base industrielle rentable.

Il existe actuellement deux procédés connus pour séparer en continu des PCB de fluides qu'ils souillent, tels que des huiles de transformateurs. Toutefois les appareils et le matériel particuliers correspondant à ces systèmes sont, estime-t-on, plus compliqués et plus coûteux que ceux de la présente invention et il serait difficile de les installer dans un ensemble mobile autonome que l'on puisse transporter là où se trouve l'huile souillée. Ces deux procédés connus, et la description limitée de la méthode et du matériel correspondants se trouvent exposés dans les publications de l'art antérieur

Les buts de la présente invention consistent à :

- fournir un système destiné à détruire en continu, par voie chimique, des hydrocarbures aromatiques halogénés et en particulier des diphényles polychlorés (PCB) et à purifier des fluides contenant lesdits composés, et en particulier des huiles de transformateur contenant des PCB, ceci grâce à un arrangement et des relations réciproques de matériels variés de type original, qui assure une réaction continuellement contrôlée entre les PCB et un agent réactif tel qu'une dispersion de sodium à l'état métallique;
- fournir un tel système comportant des moyens destinés à séparer les produits de la réaction entre les PCB et l'agent réactif, grâce auxquels lesdits produits sont extraits en continu au sein d'un système fermé, efficace et sans danger;
- fournir un tel système qui comprend des moyens destinés à détruire les PCB après qu'ils sont éliminés et dans lequel l'huile purifiée puisse être renvoyée directement dans le transformateur qui contenait précédemment l'huile souillée;
- fournir un tel système dans lequel l'appareillage et les équipements destinés à cette fin peuvent être assemblés en un ensemble transportable tel qu'une grande remorque avec son tracteur, ce qui supprime le transport des fluides souillés vers un site destiné à leur purification, avec les risques inhérents audit transport, ledit ensemble autonome pouvant fonctionner avec une source externe d'énergie électrique disponible sur place ou un groupe générateur autonome prévu sur l'ensemble mobile;
- fournir un tel système qui utilise surtout des matériels,

des appareils et des composants usuels, réduisant ainsi la mise au point et la fabrication coûteuses de composants spécialement conçus;

- fournir un tel système n'engendrant, par la réaction chimique qui s'y déroule, que des sous-produits qui ne soulèvent, en soi, pas d'opposition;

- fournir un tel système, destiné à traiter des fluides isolants électriques de façon à ne pas détruire la portion de ces fluides qui n'est pas constituée de PCB et à ne pas détruire leurs précieuses propriétés électriques, de sorte que l'huile purifiée puisse être réutilisée, ledit système pouvant détruire les PCB au sein d'huiles électriques, mais aussi éventuellement des PCB non mélangés; fournir un tel système et un tel appareillage destinés à appliquer la méthode chimique de destruction des PCB et d'élimination de ces corps du sein d'huiles isolantes, telle qu'elle est exposée dans la demande de Brevet des Etats-Unis en cours d'examen portant le numéro 99, 341 et déposée le 30 novembre 1979; fournir un tel système qui n'exige pas d'investissement en capital important et qui soit extrêment peu coûteux à faire fonctionner et n'exige que relativement peu d'énergie tout en conservant le fluide précédemment souillé pour le réutiliser, ledit système pouvant traiter des fluides dont le niveau de souillure est très bas et ayant un domaine d'application étendu du fait qu'il peut être utilisé pour décontaminer certains autres fluides contenant des hydrocarbures halogénés nocifs; fournir un tel système combinant divers composants et appareils qui assurent que le fluide souillé sera intimement mélangé à un agent actif dans les conditions (quantité, température, progression dans l'appareil, temps de rétention, pression, vide, filtration et mise en réserve) nécessaires pour provoquer la réaction recherchée, nécessaire pour détruire les PCB, et pour séparer les produits indésirables de cette réaction et permettre de réutiliser le fluide ainsi décontaminé; fournir un tel système, et l'appareillage qu'il demande, qui élimine les difficultés rencontrées dans la technique, résolve les problèmes, réponde aux besoins et obtienne des résultats nouveaux.

Ces objectifs sont atteints, ces avantages obtenus, par un système pour détruire en continu des diphényles chlorés

dont on peut exposer la nature générale en disant qu'il comprend une zone de mélange; des moyens pour faire arriver une quantité prédéterminée de diphényles chlorés dans ladite zone de mélange; des moyens pour faire arriver une quantité prédéterminée d'une dispersion de sodium métallique dans ladite zone de mélange; des moyens pour maintenir le diphényle polychloré et la dispersion de sodium au-dessus d'une température prédéterminée; et un dispositif séparateur destiné à séparer les produits de la réaction effectuée entre le diphényle polychloré et la dispersion de sodium.

Un mode de réalisation préféré de l'invention, montrant la façon dont on a envisagé d'en appliquer les principes, est exposée dans la description ci-après et représentée sur le dessin; elle est particulièrement et nettement soulignée dans les revendications jointes.

La Fig. 1 est un shéma-blocs du système perfectionné et de l'appareillage correspondant;

La Fig. 2 est une représentation schématique générale plus détaillée de l'agencement du système et des appareils correspondants représentés sur la Fig. 1.

Des chiffres de repères semblables désignent, sur tout le dessin, des pièces semblables.

La Fig. 1 est un schéma-blocs du système perfectionné dont la Fig. 2 montre les caractéristiques avec plus de détail. Si l'on se réfère à la Fig. 1 un fluide souillé par des PCB, tel que de l'huile pour transformateurs, pénètre dans le système par une ligne d'arrivée 1. La ligne 1 peut être reliée directement à un transformateur de puissance ou appareil similaire dans lequel le fluide souillé est contenu. Lorsque le fluide souillé est amené au système à partir d'une source extérieure, on ouvre une vanne 2 sur la ligne 1 et on ferme une vanne 3 sur une ligne dérivée 4. Le fluide souillé s'écoule de la ligne 1 à la ligne 5 et continue en traversant une portion 6 d'un échangeur de chaleur désigné dans son ensemble par 7. Le fluide traversant la portion 6 de l'échangeur de chaleur extrait de la chaleur d'une portion adjacente 8 par laquelle passe du fluide chauffé comme il sera décrit en détail plus loin. Le fluide,ainsi chauffé partiellement, sort de la portion 6 de l'échangeur de chaleur par la ligne 9, sous l'action

d'une pompe 10.

Le fluide pénètre alors dans un réchauffeur 11 où la température du fluide souillé est portée à un niveau prédéterminé de façon que la réaction se produise de la façon la plus efficace avec l'agent actif particulier utilisé dans le système. De préférence, on chauffe l'huile pour transformateurs à une température comprise entre 120 et 130°C. A partir (vers l'avant) de ce point du système les différentes lignes transportant le fluide sont munies d'une forte isolation thermique de façon à conserver la chaleur et à maintenir le fluide transporté à la température optimale jusqu'à ce que la réaction chimique désirée soit achevée.

Après être sorti du réchauffeur 11 le fluide chauffé pénètre dans une chambre de mélange, indiquée dans son ensemble par 12, par une ligne de liaison 13. Tandis qu'il est dans la chambre de mélange 12, le fluide chauffé rencontre l'agent réactif qui est de préférence, pour de l'huile pour transformateurs souillée par du PCB, une dispersion de sodium métallique. Selon une des caractéristiques de l'invention, le sodium métallique ou un autre agent actif est injecté dans la chambre de mélange 12 par la ligne 14, à un débit prédéterminé, au moyen d'un mécanisme injecteur indiqué dans son ensemble par 15, dont les détails seront décrits plus complètement par la suite.

Après avoir reçu la quantité prédéterminée de sodium et avoir été mélangé à elle dans la chambre 12, le mélange huile souillée/sodium arrive dans une zone de réaction, indiquée dans son ensemble par 16, par la ligne 17. Sur la plage de températures préférée (de 120 à 130°C) la dispersion de sodium devient liquide et se mélange sans difficulté au fluide souillé ou à l'huile pour transformateurs souillée de PCB. Les détails de la zone de réaction 16 sont eux aussi décrits plus loin.

Une fois que le mélange huile souillée/sodium a fini de parcourir la zone de réaction 16, la réaction entre sodium et PCB est achevée dans une large mesure et les PCB sont décomposés pour devenir le sous-produit de la réaction chimique qui se produit dans la zone de réaction 16. Il est alors souhaitable que la température du fluide décontaminé

sortant de la zone de réaction 16 tombe en-dessous du point de fusion du sodium (97, 83°C) de façon que tout sodium en excès puisse passer de l'état liquide à l'état solide afin d'être extrait par filtrage ou centrifugeage. L'abaissement de la température des produits de la réaction accélère également l'agglutination des polymères sous-produits, ce qui les rend plus propres à être séparés du fluide par filtrage ou centrifugeage.

Pour réaliser l'abaissement voulu de la température, le fluide décontaminé mélangé aux sous-produits de la réaction sort de la zone de réaction 16 par une ligne 18 et traverse une portion 19 d'un second échangeur de chaleur, indiqué dans son ensemble par 20, dans lequel le fluide rencontre du fluide ayant cheminé plus avant dans le système, qui passe par la portion adjacente 21 de l'échangeur de chaleur 20, et auquel il abandonne de la chaleur. Pour accentuer encore la chute de température le fluide décontaminé venant de la portion 19 de l'échangeur 20 sort par une ligne 22 et traverse la portion 8 de l'échangeur de chaleur 7 où il rencontre et communique de la chaleur au fluide souillé plus froid qui vient de pénétrer dans le système par les lignes 1 et 5, comme il a été dit.

Le mélange fluide est maintenant suffisamment refroidi pour permettre la solidification d'un excès éventuel de sodium et faciliter l'agglutination des polymères sous-produits. Le fluide refroidi sort de la portion 8 de l'échangeur de température par la ligne 23 et traverse une valve ouverte 24 pour pénétrer dans un séparateur indiqué dans son ensemble par 25. L'agent actif en suspension, s'il y en a, et les sous-produits solides de la réaction, sont extraits dans le séparateur 25, dont le fluide décontaminé sort par la ligne 26. Le fluide passe ensuite par la section 21 de l'échangeur de chaleur 20 pour recueillir à nouveau de la chaleur complémentaire venant du fluide précédemment chauffé qui traverse la section 19 de l'échangeur de chaleur 20 après être sorti de la zone de réaction 16 car une température élevée favorise le dégazage. Le fluide chauffé et décontaminé pénètre alors dans une chambre de dégazage indiquée dans son ensemble par 27 en passant par la ligne 28 et une valve ouverte 29. Les valves 30 et 31, sur les lignes dérivées 32 et 33 sont en

position fermée de sorte que le fluide, après être sorti de la portion 21 de l'échangeur de chaleur, entre dans la chambre de dégazage 27.

Le fluide décontaminé et purifié est extrait de la chambre de dégazage 27, par la ligne 35, au moyen d'une pompe 34. Ce fluide est soit mis dans un réservoir 37 par la ligne 36 soit renvoyé au transformateur ou autre équipement d'où il est venu par les lignes 40 et 41, suivant la position des valves 38, 39 et 42 situées respectivement sur les lignes 36, 40 et 41.

La description précédente expose en termes généraux le système et l'appareillage particuliers de l'invention. La Fig. 2 représente en détail ce système original et les appareils particuliers qui y sont utilisés. La pompe 10 est une pompe volumétrique usuelle, à débit réglable, que l'on peut régler pour réguler le débit de l'huile souillée de PCB ou d'autres fluides pénétrant dans le système par la ligne 1 et passant par les lignes 5 et 9 et le réchauffeur 11 pour arriver dans la chambre de mélange 12.

La chambre de mélange 12 renferme de préférence un agitateur ou une hélice 45 entraînés par un moteur 46 à l'effet d'assurer un mélange intime et complet de l'huile souillée et de l'agent réactif pénétrant dans la chambre de mélange 12 par la ligne 14.

Les échangeurs de chaleur 7 et 20 sont de préférence du type fluide/fluide, à tubes multiples et chemise à l'exemple du type "500" produit par la Basco Division des American Precision Industries.

Le réchauffeur 11 est de préférence constitué par un récipient clos ou une chambre close 49 renfermant une pluralité de serpentins 50 par lesquels passe l'huile souillée, ce qui permet à celle-ci d'être portée à la température voulue par un élément chauffant 51 également renfermé dans le réservoir 49. Un type de réchauffeur ayant donné satisfaction est un réchauffeur thermique pour fluides produit par la Fulton Thermal Corp. de Pulasky, état de New York, sous la dénomination de Fulton Thermopac, Model N°. FT-0080-O.

Conformément à une des caractéristiques de l'invention, l'injecteur 15 fournit un moyen extrêmement

satisfaisant pour injecter dans la chambre de mélange 12 la quantité prédéterminée d'agent réactif. L'injecteur 15 est constitué par un cylindre creux 53 dans lequel est monté un piston 54 pouvant être animé d'un mouvement alternatif. Le piston 54 comporte une tige de piston, 55, qui glisse par un joint étanche dans le presse-étoupe de tige 56. Le cylindre 53 est rempli de dispersion de sodium, qui est l'agent réactif préféré pour décontaminer l'huile souillée de PCB; le remplissage se fait par le haut après l'enlèvement du presse-étoupe 56 et du piston 54. Cette dispersion de sodium, qui est un liquide crémeux, est injectée dans la chambre 12 par la ligne 14 lors du mouvement descendant du piston 54 dans le cylindre 53. Le débit de cette dispersion de sodium venant de l'injecteur 15 est contrôlé avec soin; on le calcule sur une petite quantité de l'huile à traiter.

Une certaine quantité d'huile, qui est débitée par pompe 10 et passe par la ligne 59 dans le réchauffeur 11 est injectée dans la partie supérieure du cylindre 53, au-dessus du piston 54, par une pompe volumétrique à débit réglable 60, montée sur une ligne 61 qui va au cylindre 53, et qui est reliée à la ligne 59 par une ligne dérivée 63. La pompe 60 est une pompe volumétrique usuelle, à débit réglable, qui est du type vendu par Hils-McCanna, de Carpentersville, Illinois, sous la désignation de Master Line Proportioning Pump, Model N°. MC- 21F.

En fonction de la quantité de dispersion de sodium à injecter dans la chambre de mélange 12 et du débit d'huile souillée, défini par la pompe 10, la pompe 60 est réglée de façon qu'une quantité prédéterminée d'huile entre par le sommet du cylindre 53, sous un débit prédéterminé. Le mouvement descendant du piston 54 provoque l'injection, dans la chambre de mélange 12, de la quantité de dispersion de sodium correspondant au débit d'huile souillée qu'envoie dans la chambre la pompe 10. La quantité de dispersion de sodium injectée dans la chambre de mélange 12 est déterminée par la quantité de PCB ou d'autres hydrocarbures aromatiques polyhalogénés contaminés contenus dans l'huile ou le fluide, quantité déterminée par des essais préalables sur l'huile ou le fluide.

Des valves 64, 65 et 66, respectivement placées

sur la ligne dérivée 61 et les lignes de décharge 67 et 68 permettent d'extraire l'huile qui s'est accumulée au-dessus du piston 54 dans le cylindre, une fois toute la dispersion de sodium éjectée du cylindre. La valve 64 est fermée et les valves 65 et 66 sont ouvertes, après quoi un déplacement ascendant imposé à la main au piston permet à l'huile accumulée de passer par la ligne 67 dans un récipient clos (non représenté) pour élimination, tandis que le vide créé dans le cylindre 53 est cassé par la ligne 68 et la valve 66, ouverte.

Une ligne 70 part du bas du cylindre 53 et est reliée aux lignes 61 et 63 à leur point de jonction. L'ouverture, sur la ligne 70, d'une valve 71 et la fermeture de la valve 64 sur la ligne 61 permettent à de l'huile de passer directement de la sortie de la pompe 10 par les lignes 63 et 70, et de traverser le fond du cylindre 53 pour entrer dans la chambre de mélange 12 par la ligne 14, à l'effet de nettoyer le cylindre de tout résidu de dispersion de sodium qui pourrait subsister dans le fond du cylindre une fois que le piston 54 a terminé sa course descendante d'injection.

Bien que l'injecteur 15, décrit ci-dessus, représente le mode de construction préféré, il est également possible d'injecter la dispersion de sodium, sous un débit contrôlé, dans la chambre de mélange 12 en utilisant une pompe (non représenté) garnie et équipée d'un matériau tel que le nitrure de bore, auquel le sodium n'adhère pas dans les régions où les jeux sont faibles. On peut également remplacer la dispersion de sodium par une dispersion de potassium sans altérer l'invention.

Une autre caractéristique importante de l'invention est la structure et la configuration de la zone de réaction 16. Dans le mode de réalisation particulier schématisé sur la Fig. 2 la zone de réaction est constitué par une pluralité de portions de tube, 72, étroitement rapprochées, et reliées par des coudes en U 73 de façon à fournir au mélange huile souillée/sodium un trajet d'écoulement continu, disposé en accordéon, une fois qu'il est sorti par la ligne 17 de la chambre de mélange 12. La longueur totale du tube et la forme donnée à sa section, qui déterminent le volume total du dispositif tubulaire formant la zone de réaction 16 définissent, associés au

débit du mélange fluide entrant dans la zone, le temps de séjour dudit mélange dans ladite zone.

A titre d'exemple, la zone de réaction 16 est constituée par un tube de deux pouces (50,8 mm) de diamètre intérieur, ayant une longueur totale efficace de neuf cent trente-sept pieds y compris les coudes en U, (307,4 m) et contenant environ cent cinquante-trois gallons (579,2 L) du mélange huile/sodium. Avec un débit nominal de dix gallons par minute (37,85 L) cette configuration entraînera une durée efficace de 15 minutes pour le séjour dans la zone 16. Pour rendre le dispositif plus compact et plus transportable, et pour obtenir que le mélange fluide traversant la zone de réaction 16 ait un écoulement turbulent, une telle disposition, comportant des sections étroitement rapprochées jointes par des coudes en U, et dans lesquelles la direction de l'écoulement s'inverse se révèle hautement efficace. On a constaté en outre que si l'aire de la section des tubes, ou section d'écoulement, est petite et si la longueur développée est grande, le rétromélange du fluide ayant réagi avec du fluide ayant moins réagi - ces fluides se déplaçant le long desdites sections étroitement rapprochées - est réduit à un minimum. On a constaté en particulier qu'un récipient à réaction (tubes) dont la longueur, mesurée dans le sens de l'écoulement, est supérieure à la racine carrée de la section du récipient mesurée transversalement au sens de l'écoulement donne, avec un excellent rendement, des résultats extrêmement satisfaisants.

Cette disposition en zig-zag donnée au tube offre un autre avantage : la structure est souple. Par exemple, lorsque le système et l'appareil de l'invention font partie d'un ensemble mobile, les tubes peuvent être fixés aux parois intérieures de la remorque, ou cachés derrière des cloisons légèrement écartées, des parois de la remorque.

Le séparateur 25 est représenté sur la Fig. 2 comme un ensemble filtrant constitué par un récipient clos 75 contenant deux couches filtrantes séparées 76 et 77 disposées en série. La section filtrante 76 contient de préférence un milieu filtrant constitué par de la terre à foulon non calcinée, la section filtrante 77 contenant un milieu filtrant constitué par de la terre à foulon calcinée. De préférence la terre à foulon

non calcinée contient un peu d'eau qui se conbinerait avec du sodium non consommé éventuellement contenu dans le mélange huile/sodium entrant dans le séparateur 25 de façon à former de l'hydroxyde de sodium (NaOH) qui, avec tous les solides éventuellement suspendus dans le mélange fluide est arrêté dans ces sections filtrantes.

Comme la réaction chimique entre les PCB contenus dans l'huile de transformateur et la dispersion de sodium n'est pas, par elle-même, l'objet principal de la présente invention mais est exposée et revendiquée dans la demande en cours, N°. 99,341, déposée le 30 novembre 1979, une brève description est donnée ci-dessous pour faciliter la compréhension de l'objet principal de la présente invention, qui consiste à fournir un système et un appareil originaux pour effectuer ladite réaction chimique ainsi que d'autres opérations visant à détruire et à extraire d'autres hydrocarbures aromatiques halogénés contenus dans des fluides.

Les PCB sont des diphényles dans lesquels un ou plusieurs des atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de chlore. On a constaté que les composés ainsi obtenus sont dangereux pour la santé et nuisibles à l'environnement et qu'il est souhaitable qu'ils soient détruits partout où ils peuvent se trouver, soit à l'état pur soit sous forme d'adjuvants polluants dans des fluides servant d'isolants électriques (huiles pour transformateurs, à base minérale, et similaires) qui constituent les exemples les plus remarquables et font l'objet d'exposés détaillés dans la présente description. Un contact intime entre du sodium métallique et un fluide contenant des PCB, s'il est réalisé à une température appropriée et régulée, provoque une réaction entre le sodium et le chlore, le chlore se combinant au sodium pour former du chlorure de sodium, et les diphényles formant divers polymères qui ne sont pas solubles dans le fluide (huile pour transformateurs) dont on extrait les PCB. Les chlorures et les polymères qui sont les sous-produits de la réaction qui se produit dans la zone de réaction 16 peuvent, par filtrage ou par d'autres moyens tels que le centrifugeage, être éliminés de l'huile pour transformateurs.

Une fois que le mélange fluide "huile pour transformateur/sodium" formé dans la chambre de mélange 12 a terminé

son long parcours en traversant les portions 72 de la zone de réaction 16, la réaction entre le sodium et les PCB est achevée dans une large mesure. Il est souhaitable que la température qu'a, après avoir réagi, le mélange sortant de la zone de réaction 16 soit abaissée en-dessous du point de fusion du sodium de sorte que tout excès éventuel de sodium puisse passer de l'état liquide, ou fondu, à l'état solide, ce qui permet de le séparer aisément dans le séparateur 25. L'abaissement de la température du fluide ayant réagi accélère également l'agglutination des polymères sous-produits, ce qui les rend plus aptes à être séparés du fluide par filtrage ou centrifugeage. C'est pourquoi on fait passer le fluide ayant réagi par les échangeurs de chaleur 20 et 7 avant de l'injecter dans le séparateur 25.

Le fluide sortant de la zone de réaction 16 par la ligne 18 a été décontaminé et est constitué par un mélange d'huile pour transformateurs et de sous-produits (chlorure de sodium et divers polymères). Ces sous-produits sont extraits dans le séparateur 25 qui constitue un moyen classique pour éliminer de telles impuretés. Lorsque le récipient 75 est rempli de terre à foulon servant d'agent filtrant, cette substance capture et enferme en son sein les sous-produits, qui ne sont ni dangereux ni nuisibles à la santé et dont on peut se débarrasser par simple abandon sur un dépôt d'ordures.

De temps en temps il devient nécessaire de renouveler la terre à foulon ou un autre agent filtrant qui se trouve dans le récipient filtrant 75. A ce moment on arrête les opérations de pompage et on ferme la valve 24, du gaz comprimé venant d'une bouteille 78 étant admis au sommet du récipient filtrant 75 par la ligne 79 à l'effet de chasser le fluide restant dans les couches filtrantes 76 et 77 en le forçant à sortir du système par la ligne 26 et les lignes suivantes. Une fois le récipient 25 vidé de son fluide, on peut l'ouvrir et remplacer les couches filtrantes 76 et 77. La bouteille 78 contient de préférence du dioxyde de carbone qui non seulement sert à l'évacuation nécessaire du fluide contenu dans l'agent filtrant mais aussi réagit avec l'hydroxyde de sodium éventuellement présent dans le récipient 75 pour produire du carbonate de sodium (NA_2CO_3) qui est moins corrosif

et peut être manipulé et éliminé avec moins de risques que l'hydroxyde de sodium.

Après avoir traversé le récipient filtrant 75 où sont éliminés les solides en suspension, l'huile pour transformateurs, encore mieux purifiée, passe par les lignes 26 et 28 dans le dégazeur sous vide 27. De préférence le dégazeur 27 est un récipient fermé 80 muni d'une pompe à vide 81 opérativement reliée par une ligne 82 servant à mettre sous vide poussé l'intérieur du récipient de dégazage 80. Ce vide extrait, par la ligne 82, les gaz qui auraient pu être entraînés par le fluide sortant du récipient filtrant 75 et entrant dans le récipient de dégazage 80, ou dissous dans ledit fluide. La plupart des gaz, vapeur d'eau comprise, qui pourraient être extraits du récipient de dégazage 80 par la pompe 81 sont inoffensifs et peuvent être directement chassés dans l'atmosphère environnante par la ligne 83 sortant de la pompe.

Quand l'huile entre dans le récipient de dégazage 80, elle est pulvérisée par une tuyère 84 pour faciliter le départ des gaz éventuellement contenus dans l'huile. Cette huile, décontaminée et purifiée, se rassemble au fond du récipient 80 et est extraite par la pompe 34 qui, par la ligne 35, l'envoie soit dans le récipient de stockage 37 soit, par la ligne 41, au transformateur ou à l'équipement électrique d'où a été tirée l'huile de départ, souillée par des PCB.

Le séparateur 25 et le dégazeur 27, outre qu'ils éliminent les sous-produits de la réaction chimique par laquelle les PCB sont extraits de l'huile souillée et détruits, élimine également les autres impuretés qui se trouvent généralement dans l'huile pour transformateurs et qui sont éliminées par ces opérations de filtrage et de dégazage. Ainsi l'huile pour transformateurs, outre qu'elle est décontaminée, est purifiée avant d'être renvoyée au transformateur pour réutilisation. Les effets bénéfiques de ce processus peuvent être diminués en présence d'oxygène ou de divers inhibiteurs couramment ajoutés aux fluides isolants, tels que le di-tertbutyl paracrésol et le di-tert-butyl phénol. Dans ce cas on peut favoriser le processus par simple injection d'un gaz neutre tel que l'azote dans le courant fluide, à l'entrée du système où il sera soumis au processus.

L'injection d'azote dans le système peut se faire aisément, par exemple à l'aide d'une bouteille 86 remplie d'azote comprimé et munie d'une valve 87 à débit régulé reliée du système. L'azote peut être introduit dans le système en divers points, avant que le fluide ne pénètre dans la chambre de mélange 12. Sur les Fig. 1 et 2 la bouteille 86 est représentée reliée à la ligne 9 par une ligne 88 sur laquelle se trouve la valve contrôleuse de débit 87. Bien que l'azote soit le gaz préféré à injecter dans le système pour diminuer la teneur en oxygène un autre gaz pourrait donner satisfaction. L'azote pourrait, de même, être introduit dans le système en d'autres points que celui qu'indique le dessin.

Dans la description précédente, le système et l'appareil de l'invention ont été décrits et représentés sous l'aspect de l'élimination et de la destruction de PCB contenus dans un fluide tel que de l'huile pour transformateurs. Cependant, selon une autre caractéristique de l'invention, le système et l'appareil améliorés peuvent être utilisés pour détruire des PCB purs ou des hydrocarbures halogénés nocifs similaires. Une certaine quantité de fluide non souillé tel que de l'huile pour tranformateurs, de l'huile minérale, etc. est renfermée dans le récipient 37. La valve 2 de la ligne entrante 1 est fermée et de l'huile non souillée est extraite du récipient 37 par les lignes 4, 5 et 9 à l'aide de la pompe 10. Cette huile est ensuite chauffée par traversée du réchauffeur 11, injectée dans la chambre de mélange 12 où elle est mélangée avec du PCB pur entrant dans la chambre 12 par une ligne d'arrivée 90. Le PCB pur est extrait d'un réservoir étanche (non représenté), où il a été conservé pour en être prélevé, par la ligne 91 au moyen d'une pompe volumétrique 92. Une valve montée sur la ligne 90 est placée en position ouverte.

Le fluide souillé qui se trouve maintenant dans la chambre 12 est mélangé avec l'agent réactif qu'y envoie l'injecteur 15 et se mélange à lui selon les dosages prédéterminés. Le fluide souillé sort alors de la chambre de mélange 12 par la ligne 17 et traverse comme il a été dit le reste du système, ce qui fait que les PCB sont détruits et les sous-produits résultants capturés et séparés du fluide qui était souillé par le PCB injecté. Le fluide purifié est alors renvoyé au réservoir 37 par la pompe 34 qui le reçoit à la sortie du dégazeur

27, afin d'être réutilisé pour détruire d'autres PCB injectés dans le système par la ligne d'arrivée 91.

Bien que toutes les descriptions et illustrations présentées ici se réfèrent à la destruction de diphényles polychlorés, le système et l'appareil originaux décrits dans les présentes sont également efficaces pour détruire des diphényles polyfluorés, polybromés et polyiodés. Il convient également à la destruction de benzènes chlorés, fluorés, bromés et iodés.

Inversement, l'invention décrit un système et un appareil qui sont tout aussi efficaces pour détruire des diphényles polychlorés, polyfluorés, polyiodés, des benzènes chlorés, fluorés, bromés, iodés si l'on remplace, comme agent actif, le sodium par un autre agent, particulièrement par du potassium ou du lithium.

Dans la description qui précède, certains termes ont été utilisés dans un but de clarté, mais il ne faut en déduire aucune restriction en considérant l'art antérieur, de tels mots étant utilisés pour faciliter la description et devant être interprétés largement.

En outre, les modes de réalisation du système et des appareils perfectionnés ont été décrits et représentés à titre d'exemple, et le cadre de l'invention n'est pas limité par les détails exacts qui ont été cités.

REVENDICATIONS

1. Système pour la destruction continue de diphényles polychlorés présents dans un fluide, ledit système comprenant une zone de mélange ; des moyens pour introduire une quantité de prédéterminée de fluide contenant le diphényle polychloré dans ladite zone de mélange ; des moyens pour introduire une quantité prédéterminée d'un agent réactif tel qu'une dispersion de sodium ou de potassium métalliques dans ladite zone de mélange ; des moyens pour maintenir le diphényle polychloré et l'agent réactif au-dessus d'une tempé rature prédéterminée, et des moyens de séparation pour séparer du fluide les produits de la réaction entre le diphényle polychloré et l'agent réactif.

2. Système selon la revendication 1, comprenant des moyens servant à régénérer périodiquement les moyens de séparation.

3. Système selon la revendication 1, dans lequel la zone de mélange comprend une chambre de mélange (12) et une chambre de réaction (16).

4. Système selon la revendication 3, dans lequel la chambre de mélange (12) comporte une hélice agitatrice (45) entraînée par un moteur (46), et montée à rotation dans ladite chambre de mélange.

5. Système selon la revendication 3 dans lequel la chambre de réaction (16) a une structure allongée dans la direction de l'écoulement du fluide contenant le diphényle polychloré et l'agent réactif qui la traversent, la longueur développée mesurée dans la direction de l'écoulement étant supérieure à la racine carrée de l'aire de section transversale de la chambre perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

6. Système selon la revendication 5, dans lequel la chambre de réaction est formée par une pluralité de portions de tube (72) étroitement rapprochées en zig-zag et reliées par des coudes en U. (73).

7. Système selon la revendication 1, dans lequel les moyens de séparation (25) sont constitués par un agent de filtration (76,77).

8. Système selon la revendication 7, dans lequel l'agent

de filtration est de la terre à foulon.

9. Système selon la revendication 7, dans lequel les moyens de séparation (25) comportent deux sections distinctes, chacune contenant un agent de filtration, et les deux sections étant montées en série.

10. Système selon la revendication 9, dans lequel une des sections des moyens de séparation contient de la terre à foulon non calcinée (76), l'autre section contenant de la terre à foulon calcinée (77).

11. Système selon la revendication 7, dans lequel une alimentation en gaz comprimé (78) peut être reliée opérativement aux moyens de séparation (25) pour purger de fluide l'agent de filtration avant de remplacer ledit agent.

12. Système selon la revendication 11, dans lequel le gaz comprimé (78) est du dioxyde de carbone.

13. Système selon la revendication 1, dans lequel les moyens de séparation sont constitués par une centrifugeuse.

14. Système selon la revendication 1, dans lequel les moyens de séparation comportent des moyens de dégazage (27) destinés à extraire certains gaz contenus dans le fluide et les produits de la réaction.

15. Système selon la revendication 14, dans lequel les moyens de dégazage (27) comprennent une chambre de dégazage et des moyens de pompage ; et dans lequel lesdits moyens de pompage comprennent une première pompe (81) destinée à extraire certains gaz contenus dans les produits de la réaction et une seconde pompe (34) destinée à soutirer les fluides qui contenaient précédemment les diphényles polychlorés.

16. Système selon la revendication 1, dans lequel les moyens destinés à introduire l'agent réactif dans la zone de mélange comprennent un cylindre (15) propre à contenir une certaine quantité d'agent réactif, dans lequel un piston (54) peut être déplacé dans un sens et dans l'autre ; et dans lequel on prévoit des moyens d'actionnement du piston pour déplacer ledit piston dans ledit cylindre afin de forcer l'agent réactif à sortir du cylindre sous un débit fixé à l'avance.

17. Système selon la revendication 16, dans lequel les moyens d'actionnement du piston comprennent une

pompe à fluide (60) et des lignes d'entrées (61) et de sortie (67) de fluide reliées à ladite pompe ; dans lequel la ligne d'entrée communique avec une alimentation en fluide et la ligne de sortie communique avec le cylindre ; et dans lequel la pompe envoie une quantité de fluide venant de l'alimentation en fluide dans le cylindre afin de déplacer le piston pour qu'il en chasse une quantité prédéterminée d'agent réactif.

18. Système selon la revendication 1, dans lequel un moyen servant de réservoir (37) communique avec le moyen de séparation pour recevoir le fluide venant des moyens de séparation après que les produits de la réaction ont été extraits du fluide.

19. Système selon la revendication 1, dans lequel les moyens servant à maintenir le diphényle polychloré et la dispersion d'agent réactif au-dessus d'une température prédéterminée comprennent un réchauffeur (11) destiné à élever la température du fluide qui contient le diphényle polychloré avant son entrée dans la zone de mélange.

20. Système selon la revendication 19, dans lequel le fluide contenant le diphényle polychloré passe dans un échangeur de chaleur (50) avant que le fluide entre dans la zone de mélange (12).

21. Système selon la revendication 1, dans lequel le moyen servant à alimenter la zone de réaction en agent réactif est une pompe ; et dans lequel ladite pompe est garnie et équipée de nitrure de bore .

22. Système pour détruire en continu un hydrocarbure aromatique halogéné nocif ; ledit système comprenant une chambre de mélange (12) ; des moyens de pompage (10) servant à envoyer dans ladite chambre de mélange une quantité prédéterminée dudit hydrocarbure ; des moyens d'injection (15) destinés à envoyer dans ladite chambre de mélange une quantité prédéterminée d'un agent réactif ; des moyens de chauffage (11) destinés à maintenir lesdits hydrocarbures et agent réactif au-dessus d'une température élevée et prédéterminée ; une chambre de réaction (16) destinée à recevoir ledit mélange chauffé d'hydrocarbure et d'agent réactif, et dans laquelle se déroule une réaction chimique destinée à former certains sous-produits non-nocifs ; et des moyens de séparation (25) destinés à

séparer lesdits sous-produits non-nocifs de la réaction effectuée entre ledit hydrocarbure et ledit agent réactif.

23. Système selon la revendication 22, dans lequel la chambre de réaction (16) a une structure allongée dans la direction où elle est traversée par l'hydrocarbure et l'agent réactif, la longueur développée mesurée le long de la direction de l'écoulement étant supérieure à la racine carrée de l'aire de section de la chambre, mesurée perpendiculairement à ladite direction d'écoulement.

24. Système selon la revendication 23, dans lequel la chambre de réaction (16) est formée par une pluralité de sections (72) étroitement rapprochées et reliées par des coudes en U (73) la direction de l'écoulement s'inversant d'une portion à l'autre.

25. Système selon la revendication 22, dans lequel le moyen de séparation comprend des moyens de dégazage (27) destinés à extraire certains gaz contenus dans les produits de la réaction.

26. Système selon la revendication 22, dans lequel les moyens d'injection (15) comprennent un cylindre injecteur actionné par un piston (54) et propre à contenir une quantité prédéterminée de l'agent réactif ; et dans lequel des moyens d'actionnement par fluide communiquent avec ledit cylindre pour déplacer le piston qu'il contient à l'effet d'injecter dans la chambre de mélange (45) une quantité prédéterminée de l'agent réactif.

27. Système selon la revendication 22, dans lequel une alimentation en fluide est prévue pour être mélangée à l'hydrocarbure halogéné nocif avant l'entrée dudit mélange dans la chambre de mélange (12).

28. Système selon la revendication 27, dans lequel l'alimentation en fluide se fait avec une huile minérale pour transformateurs.

29. Système selon la revendication 22, dans lequel les moyens de séparation (25) sont constitués par un élément filtrant contenant, comme agent de filtrage, de la terre à foulon.

30. Système selon la revendication 1, comprenant des moyens (86.87) pour injecter une quantité prédéterminée d'un gaz inerte dans le fluide contenant le diphényle

chloré avant l'entrée dudit fluide dans la zone de mélange.

31. Système selon la revendication 30, dans lequel le gaz inerte est de l'azote.

32. Système selon la revendication 30, dans lequel les moyens d'injections sont constitués par une bouteille du gaz inerte (86) et une valve (87) régulatrice de débit.

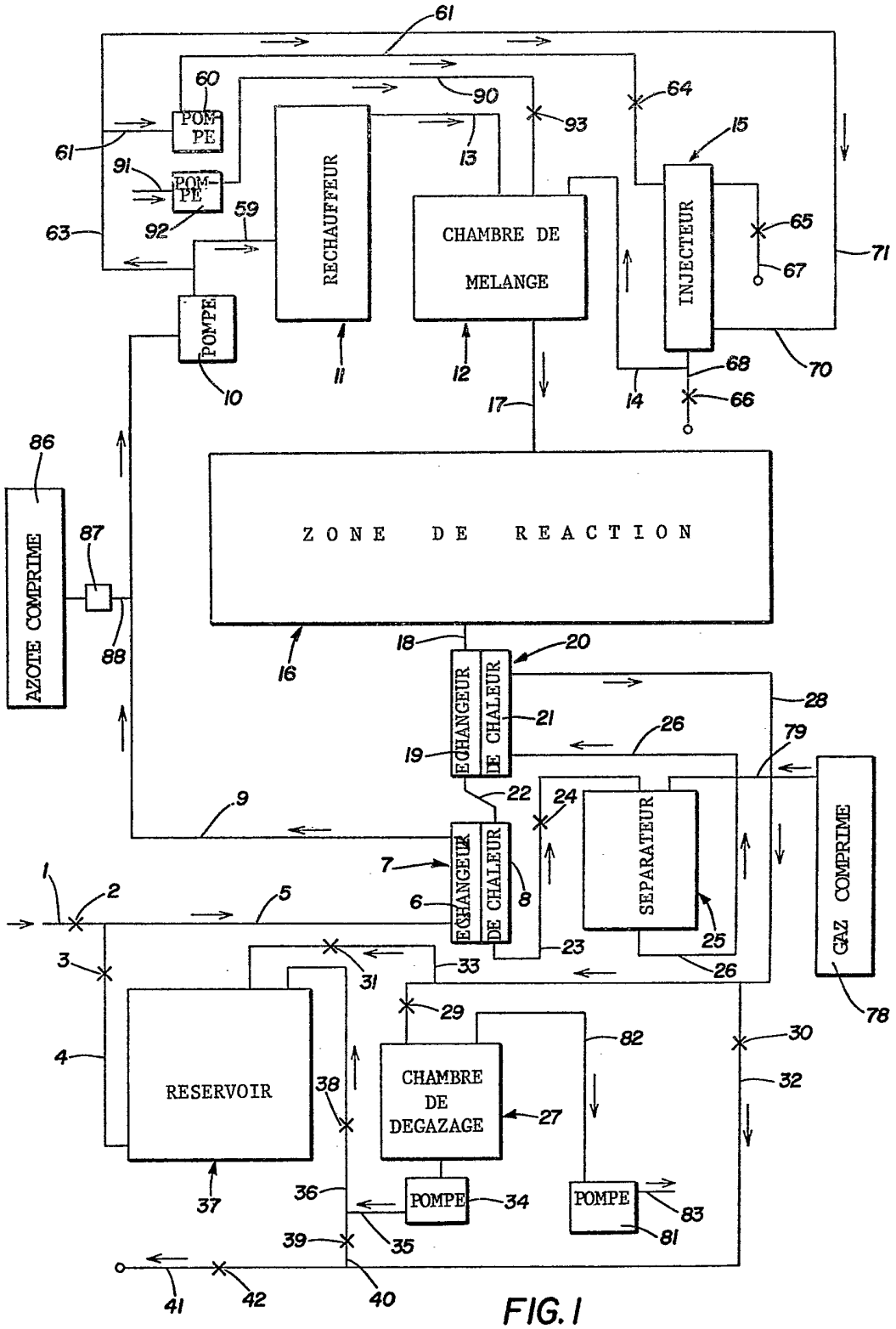
POMPE
POMPE
POMPE
RECHAUFFEUR
CHAMBRE DE MELANGE
INJECTEUR
ZONE DE REACTION
AZOTE COMPRIME
ECHANGEUR DE CHALEUR
ECHANGEUR DE CHALEUR
SEPARATEUR
GAZ COMPRIME
RESERVOIR
CHAMBRE DE DEGAZAGE
POMPE
POMPE

FIG. 1

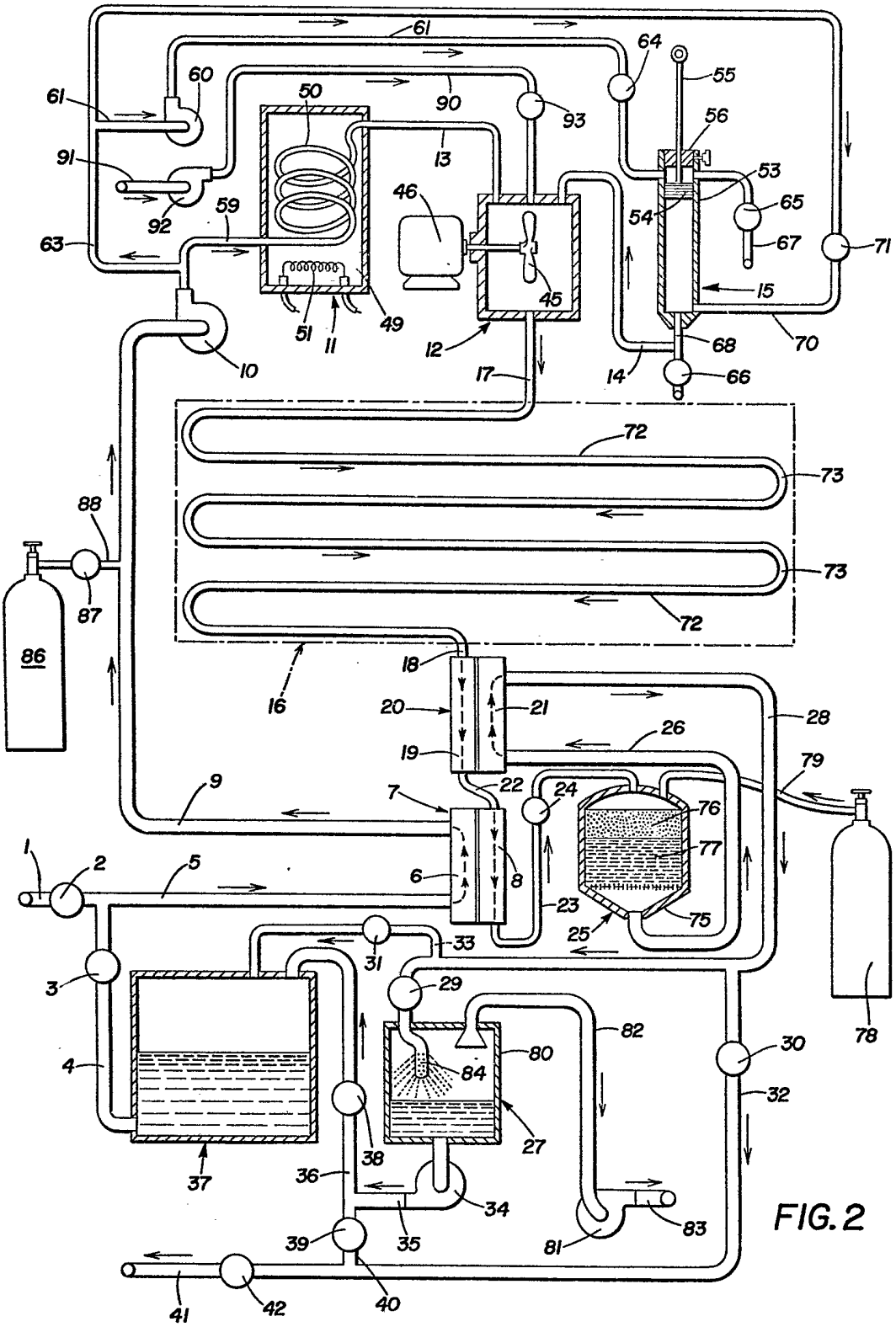
61
64
55
60
50
90
93
56
91
13
53
46
65
54
59
92
67
71
63
45
15
51
11
49
12
68
70
10
17
14
66
72
73
88
73
87
72
86
18
16
20
21
28
26
19
79
9
22
24
7
76
77
1
2
5
6
8
23
75
25
33
31
3
29
82
78
80
30
4
84
32
27
38
37
36
34
83
39
35
81
41
42
40

FIG. 2