

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 598 639 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
28.05.1997 Bulletin 1997/22

(51) Int Cl.⁶: **F23G 5/32, F23G 7/00**

(21) Numéro de dépôt: **93402657.6**

(22) Date de dépôt: **29.10.1993**

(54) **Procédé de traitement thermique d'un effluent comprenant des matières organiques polluantes ou un composé inorganique**

Verfahren zur thermischen Behandlung einer Abfallflüssigkeit mit organischen Schadstoffen oder einer anorganischen Verbindung

Process for the thermal treatment of an effluent containing organic polluting materials or an inorganic compound

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorité: **16.11.1992 FR 9213734**

(43) Date de publication de la demande:
25.05.1994 Bulletin 1994/21

(73) Titulaire: **RHONE-POULENC CHIMIE
92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Lescuyer, Jean-Louis
F-69003 Lyon (FR)**

• **Paquet, François
F-69360 Ternay (FR)**

(74) Mandataire: **Dubruc, Philippe et al
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 042 331 EP-A- 0 128 792
EP-A- 0 232 658 DE-A- 3 004 186
US-A- 5 050 512**

EP 0 598 639 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un effluent comprenant des matières organiques polluantes et/ou un composé inorganique en vue de récupérer un effluent propre débarrassé de ces matières organiques ou recyclable.

L'invention s'applique tout particulièrement au cas du traitement d'effluents de fabrication de méthionine.

On sait que l'industrie chimique met en oeuvre de nombreux procédés qui donnent lieu à l'émission de rejets ou d'effluents comprenant des impuretés organiques polluantes. Pour des raisons évidentes de respect de l'environnement, ces effluents ne peuvent pas être rejetés sans traitement. Par ailleurs, dans certains cas, ces effluents peuvent contenir, seuls ou en combinaison avec les matières polluantes, des espèces chimiques inorganiques intéressantes à récupérer. Dans de tels cas il est avantageux pour l'économie des procédés de pouvoir aussi traiter les effluents de manière à ce que les espèces chimiques concernées soient suffisamment débarrassées des impuretés pour être récupérables ou que les effluents puissent éventuellement être recyclés dans le procédé compte tenu de leur pureté après traitement.

Parmi les procédés utilisés pour le traitement d'effluents comprenant des impuretés organiques et/ou des composés inorganiques, certains consistent en une combustion de ces impuretés ou en un traitement thermique des composés inorganiques. Les effluents sont par exemple introduits dans des fours verticaux statiques où ils sont atomisés dans un courant de gaz chauds résultant de la combustion d'un mélange fuel - air par exemple. Le problème de ce type de procédé est que les contacts gaz - liquide se font d'une manière totalement aléatoire compte tenu des trajectoires respectives des gaz et du liquide. Ceci a pour conséquence essentielle de ne permettre qu'une combustion ou un traitement thermique imparfaits ou incomplets des matières organiques ou des composés inorganiques respectivement. En ce qui concerne la combustion, les rendements de destruction sont généralement compris entre 96 et 98% ce qui peut être insuffisant vis à vis des normes récentes d'environnement.

Les procédés connus peuvent aussi poser d'autres problèmes notamment dans le cas d'effluents comprenant des sels en tant que composés inorganiques, comme par exemple le sulfate de sodium. Dans ce cas, quand on atteint la température de fusion de ces sels, ceux ci peuvent se déposer sur l'appareillage entraînant ainsi des risques d'encrassement et de bouchage de l'installation, risques aggravés par le caractère corrosif de certains sels comme précisément le sulfate de sodium.

Il existe donc un besoin certain d'un procédé de traitement dont l'efficacité soit améliorée par rapport aux procédés existants et dont la mise en oeuvre soit plus sûre.

Dans ce but le procédé selon l'invention de traitement d'un effluent comprenant des matières organiques ou un composé inorganique ou encore un mélange de ceux-ci, est du type dans lequel on introduit dans une première zone un premier fluide comburant et un fluide combustible ce par quoi on réalise une phase de combustion, au moins un desdits fluides étant introduit selon une trajectoire hélicoïdale; on force ensuite ladite phase de combustion dans une seconde zone, à travers un passage restreint, ce par quoi on lui confère un écoulement puits-tourbillon présentant un axe de symétrie; on introduit ledit effluent dans la zone de symétrie axiale dudit écoulement puits-tourbillon; ce procédé est caractérisé en ce qu'on introduit en outre un second fluide comburant supplémentaire dans ladite zone de symétrie axiale.

Le procédé de l'invention permet d'atteindre des rendements de destruction nettement supérieurs à 98% par exemple d'au moins 99% et même d'au moins 99,9%.

D'autres caractéristiques et détails de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés d'un mode de réalisation de l'invention dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique d'un brûleur utilisable dans le cadre du procédé de l'invention;
- la figure 2 est une vue schématique d'une installation mettant en oeuvre le procédé de l'invention.

Le procédé de l'invention est utilisable pour tout type d'effluents liquides ou gazeux. Il convient tout particulièrement pour les effluents liquides.

Il s'applique tout d'abord aux effluents contenant des impuretés ou matières organiques polluantes, combustibles ou pouvant être dégradées par l'action de la température. Le procédé convient notamment au cas où les impuretés contenues dans l'effluent sont des matières organiques soufrées.

Le procédé de l'invention est aussi particulièrement adapté au cas d'effluents comprenant un composé inorganique dont la récupération ou le recyclage est intéressant. On peut citer comme exemple les effluents comprenant un sulfate, notamment un sulfate alcalin tel que le sulfate de sodium ou encore les acides sulfuriques résiduels.

Bien entendu, le procédé de l'invention est utilisable tout particulièrement pour les effluents comprenant à la fois des matières organiques et des composés inorganiques.

Le procédé de l'invention peut ainsi être utilisé au traitement des effluents provenant des fabrications d'acides aminés comprenant du soufre. Un exemple particulier est le traitement des effluents de la fabrication de la méthionine.

et notamment des eaux-mères de la cristallisation de celle-ci. Dans ce dernier cas, l'effluent à traiter comprend, outre le sulfate de sodium, de nombreuses impuretés organiques comme des composés de dégradation de la méthionine avec un ou plusieurs atomes de soufre. Par ailleurs, les gaz issus des traitements de combustion du type décrit plus haut comportent une quantité importante de produits soufrés.

Comme autre exemple d'effluents susceptibles d'être traités avantageusement par le procédé de l'invention on peut citer ceux résultant de la fabrication de certains esters avec catalyse sulfurique comme le phtalate d'éthyle ou encore les eaux-mères de cristallisation dans la préparation de l'acide itaconique.

Le principe du procédé de l'invention va maintenant être décrit.

La première étape du procédé consiste à produire une phase de combustion dans des conditions spécifiques.

Pour ce faire, on introduit dans une première zone un premier fluide comburant et un fluide combustible.

Généralement ces deux fluides sont utilisés sous forme gazeuse. On utilise habituellement comme premier fluide comburant l'air éventuellement enrichi en oxygène. Le fluide combustible peut être un gaz tel que le méthane ou le propane ou un hydrocarbure léger par exemple. On utilise habituellement le gaz naturel.

Par ailleurs, selon une caractéristique de l'invention, au moins un de ces deux fluides, généralement le fluide comburant, est introduit dans la zone précitée selon une trajectoire hélicoïdale. Ce fluide est introduit avec une légère surpression par rapport à la pression régnant en aval dans la seconde zone. Cette surpression est généralement d'au plus 1 bar et de préférence comprise entre 0,2 et 0,5 bar.

On provoque l'inflammation du combustible et du comburant et on obtient ainsi dans la première zone précitée une phase de combustion elle-même animée d'un mouvement selon une trajectoire hélicoïdale.

Cette phase est ensuite amenée dans une seconde zone par l'intermédiaire d'un passage restreint de manière à lui conférer un mouvement puits-tourbillon présentant un axe de symétrie. Ce mouvement puits-tourbillon correspond en fait à un mouvement des gaz selon un ensemble de trajectoires confondues avec des familles de génératrices d'un hyperboloïde. Ces génératrices reposent sur une famille de cercles localisés près de et au dessous du passage réduit, avant de diverger dans toutes les directions dans la seconde zone.

Il est à noter qu'à la suite de ce mouvement se crée dans une zone de symétrie axiale par rapport à la trajectoire des gaz, une dépression relative par rapport au reste de la première zone. On entend ici et pour la suite par zone de symétrie axiale la zone s'étendant au voisinage de l'axe de symétrie de la trajectoire précitée.

L'effluent à traiter est introduit dans la zone de symétrie axiale du mouvement puits-tourbillon. De préférence cette introduction se fait axialement.

De préférence aussi, le lieu d'introduction est situé au voisinage immédiat du passage restreint, en amont de celui-ci ou au niveau même dudit passage.

Selon la caractéristique principale de l'invention, on introduit aussi un second fluide comburant dans la zone axiale précitée. Ce qui vient d'être dit sur le lieu d'introduction de l'effluent s'applique aussi au second fluide comburant. De préférence encore cette introduction se fait axialement. Selon en outre un mode de réalisation particulier on introduit coaxialement l'effluent et le second comburant.

Comme second comburant on utilise habituellement l'oxygène pur. On peut néanmoins envisager l'emploi de mélanges oxygène-gaz inerte.

Compte tenu de l'effet de dépression dans la zone d'introduction de l'effluent, celui-ci se trouve aspiré puis, par suite d'un transfert de quantité de mouvement entre l'effluent et la phase de combustion, il est pulvérisé. On obtient ainsi à l'entrée de la seconde zone une dispersion isorépartie et pratiquement instantanée en un spectre de fines particules qui seront ensuite vaporisées d'une manière homogène et rapide.

En pratique, on introduit l'effluent à une vitesse initiale faible, de préférence inférieure à 10 m/s et plus particulièrement à 5 m/s de manière à ne pas devoir trop augmenter la quantité de mouvement initiale de la phase de combustion, le rapport des quantités de mouvement de ces deux éléments étant au moins égal à 100, de préférence compris entre 1.000 et 10.000.

D'autre part, on travaille dans des conditions telles que la température atteinte par l'effluent après vaporisation est supérieure à la température d'auto-inflammation de celui-ci.

Le principe de la mise en contact de la phase de combustion et de l'effluent tel qu'il vient d'être expliqué est plus particulièrement décrit dans les brevets français n° 2257326, 2431321 et 2551183.

La mise en contact de l'effluent vaporisé et du second fluide comburant va provoquer dans la seconde zone, la combustion ou la dégradation des impuretés organiques ainsi qu'un traitement thermique des composés inorganiques tel qu'un séchage, une fusion, une décomposition thermique etc..

A la sortie de cette seconde zone, on obtient une seconde phase essentiellement gazeuse, mais pouvant comprendre un liquide et/ou un solide, qui est traitée d'une manière connue en soi pour récupérer les composés valorisables et assurer le respect des normes de rejet.

On peut ainsi faire subir une trempe à cette seconde phase. On peut aussi la refroidir de façon à pouvoir récupérer les solides sur filtre.

On peut enfin traiter les gaz par arrosage avec tout liquide convenable pour éliminer les impuretés ou produits de

combustion gênants avant rejet par exemple pour absorber les espèces soufrées comme SO_2 .

Afin d'illustrer l'invention et de mieux faire comprendre le procédé qui vient d'être décrit, un exemple d'un dispositif de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être étudié en référence avec les dessins annexés.

La figure 1 montre un brûleur 1 comprenant une chambre de combustion 2.

Cette chambre de combustion est constituée d'un cylindre externe 3 et d'un cylindre interne 4 coaxial définissant ainsi une zone centrale et une zone périphérique annulaire 5 présentant des perforations 6 distribuées sur plusieurs cercles espacés axialement. La partie supérieure de la chambre 2 comprend aussi une entrée 7 pour l'introduction du fluide combustible.

La chambre de combustion 2 est en outre munie dans sa partie supérieure axiale d'une arrivée de liquide ou de gaz 8 constituée ici de deux tubes coaxiaux 9 et 10 entourés d'une garniture isolante et servant respectivement à l'introduction de l'effluent à traiter et du second fluide comburant.

La chambre 2 se termine en aval par un convergent 11 définissant un col 12 permettant le passage dans une seconde zone 13. On notera ici que dans le mode de réalisation représenté l'arrivée 8 débouche juste au niveau du col 12 et est située sur l'axe de symétrie de celui-ci.

Le fonctionnement du brûleur décrit ci-dessus est le suivant. Le premier fluide comburant est introduit par un orifice non représenté pratiqué dans la zone annulaire, il pénètre dans la zone 2 par les perforations 6 et suit ensuite la trajectoire hélicoïdale représentée sur la figure 1. Il se mélange avec le combustible et l'ensemble est enflammé par tout moyen connu par exemple par une bougie entre les électrodes de laquelle éclate une étincelle.

C'est au passage à travers le col 12 que la phase de combustion va être animée du mouvement ou écoulement puits-tourbillon décrit plus haut.

L'effluent est introduit en 9 et il rencontre la phase combustible sensiblement au niveau du col 12 où il est alors fractionné en une multitude de gouttes, chacune d'entre elles étant transportée par un volume de la phase gazeuse de combustion.

La figure 2 illustre l'ensemble d'une installation mettant en oeuvre le procédé de l'invention. Cet ensemble comporte un brûleur du même type que celui décrit plus haut, l'élément 14 représentant la tubulure d'arrivée de comburant.

En aval du brûleur 1, la seconde zone 13 est constituée d'un four 15 à paroi réfractaire. Ce four est lui-même prolongé par un dispositif de trempe 16 qui peut être par exemple un dispositif à eau comme un anneau de pulvérisation.

L'installation comporte en outre un bac 17 assurant la réception et la séparation du liquide et des gaz. Ceux-ci quittent l'installation par la cheminée 18 qui est équipée d'un dispositif d'arrosage 19. L'effluent est recueilli par une purge 20. Il peut être en partie recyclé par la canalisation 21 vers le dispositif de trempe 16 et/ou à l'arrosage des gaz. Une conduite 22 est prévue pour apporter un appoint d'eau dans l'installation.

Un exemple non limitatif va maintenant être donné.

Exemple

On utilise les dispositifs des figures 1 et 2.

On introduit par 9 un effluent constitué par les eaux mères de cristallisation de la méthionine dont la composition en poids est la suivante: sulfate de sodium (Na_2SO_4): 18-22%; méthionine: 2-2.5%; produits organiques: 5-15%; les essais étant faits sur des lots de teneur en carbone organique total (COT) de 45 à 80g/l. De l'air surpressé à 0,5 bar est apporté par 14, du méthane par 7 et de l'oxygène par 10.

Les débits sont les suivants :

	Air	Méthane	Oxygène	Effluent
Débit	695 Kg/h	2,23 Kmole/h	42 Nm ³ /h	210 Kg/h

Par ailleurs, la température à la base du dispositif de trempe 16 est de 88°C, celle au bas du four 13 est de 1100°C, ce qui par calcul donne une température au col 12 de 1400°C et une température de flamme du méthane au fond du brûleur de 1680°C compte tenu des pertes thermiques de l'installation.

Les analyses donnent les résultats ci-dessous :

	Effluent (a)	Purge (20) (b)	Gaz (c)
COT g/h	8536	1,91	1,05

On obtient un total non détruit en COT g/h $d=b+c$ de 2,96 et donc un rendement $(a-d)/a$ de 99,965% ainsi qu'un rendement liquide $(a-c)/a$ de 99,978%. Il est à noter enfin que les fumées émises sont inodores.

Revendications

1. Procédé de traitement d'un effluent comprenant des matières organiques ou un composé inorganique ou encore un mélange de ceux-ci, du type dans lequel on introduit dans une première zone un premier fluide comburant et un fluide combustible ce par quoi on réalise une phase de combustion, au moins un desdits fluides étant introduit selon une trajectoire hélicoïdale; on force ensuite ladite phase de combustion dans une seconde zone, à travers un passage restreint, ce par quoi on lui confère un écoulement puits-tourbillon présentant un axe de symétrie; on introduit ledit effluent dans la zone de symétrie axiale dudit écoulement puits-tourbillon; caractérisé en ce qu'on introduit en outre un second fluide comburant supplémentaire dans ladite zone de symétrie axiale.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'un au moins de l'effluent et du second fluide précités est introduit axialement dans la zone de symétrie précitée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'effluent et le second fluide précité sont introduits coaxialement dans la zone de symétrie
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un effluent comprenant en tant que composé inorganique un sel tel qu'un sulfate, notamment un sulfate de sodium.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite en tant qu'effluent un acide sulfurique résiduaire.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un effluent comprenant des matières organiques soufrées.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un effluent résultant de la fabrication de la méthionine, notamment les eaux - mères de la cristallisation de la méthionine.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de la quantité de mouvement de la phase de combustion à celle de l'effluent est au moins égal à 100, de préférence compris entre 1.000 et 10.000.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la sortie de la seconde zone on fait subir une trempe à la seconde phase obtenue dans cette seconde zone.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise comme second fluide comburant l'oxygène.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Abstromes enthaltend organische Stoffe oder eine anorganische Verbindung oder auch eine Mischung dieser Stoffe, wobei das Verfahren von derjenigen Art ist, bei der man in eine erste Zone ein erstes eine Verbrennung bewirkendes Fluid und ein brennbares Fluid einleitet, wodurch man eine Verbrennungsphase realisiert, wobei mindestens eines der Fluide in einer schraubenförmigen Bahn eingeletet wird, und bei der man anschließend die Verbrennungsphase durch einen Engpaß in eine zweite Zone zwingt, wodurch man ihr eine schachtförmige Wirbelströmung mit einer Symmetrieachse verleiht, und bei der man den Abstrom in eine axiale Symmetriezone der schachtförmigen Wirbelströmung einleitet, dadurch gekennzeichnet, daß man des weiteren ein zweites eine Verbrennung bewirkendes Hilfsfluid in die axiale Symmetriezone einleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest der Abstrom und das zweite Fluid axial in die genannte Symmetriezone eingeletet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstrom und das zweite Fluid koaxial in die Symmetriezone eingeletet werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man einen Abstrom behandelt, der als anorganische Verbindung ein Salz wie etwa ein Sulfat enthält, insbesondere ein Natriumsulfat.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Abstrom eine Restschwefelsäure behandelt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man einen Abstrom behandelt, der schwefelhaltige organische Substanzen enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man einen Abstrom behandelt, der aus der Herstellung von Methionin stammt, insbesondere die Mutterlaugen der Methioninkristallisation.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Bewegungsgröße der Verbrennungsphase zur Bewegungsgröße des Abstromes wenigstens gleich 100, vorzugsweise zwischen 1.000 und 10.000 ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man am Ausgang der zweiten Zone die in dieser zweiten Zone erhaltene zweite Phase einer Abschreckung unterzieht.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man als zweites eine Verbrennung bewirkendes Fluid Sauerstoff verwendet.

Claims

- 30 1. A process for the treatment of an effluent comprising organic materials, an inorganic compound or a mixture thereof, wherein a first oxidant fluid and a fuel fluid are introduced into a first zone by means of which a combustion phase is formed, at least one of said fluids being introduced along a helical trajectory; said combustion phase is then forced into a second zone through a constricted passage by means of which a vortex-tube flow with an axis of symmetry is conferred on the combustion phase; said effluent is introduced into the axial zone of symmetry of said vortex-tube flow; characterized in that a second, supplemental oxidant fluid is introduced into said axial zone of symmetry.
- 35 2. A process according to claim 1, characterized in that one at least of said effluent or said second fluid is axially introduced into said zone of symmetry.
- 40 3. A process according to claim 1 or claim 2, characterized in that said effluent and said second fluid are co-axially introduced into said zone of symmetry.
- 45 4. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that an effluent is treated comprising, as the inorganic compound, a salt such as a sulphate, in particular sodium sulphate.
- 50 5. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the effluent which is treated is a residual sulphuric acid.
6. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that an effluent comprising sulphur-containing organic materials is treated.
- 55 7. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that an effluent resulting from the production of methionine is treated, in particular mother liquors from methionine crystallisation.
8. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the ratio of the amount of movement of the combustion phase to that of the effluent is at least 100, preferably in the range 1000 to 10000.
9. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the second phase obtained from

said second zone is chilled at the outlet from the second zone.

10. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that oxygen is used as the second oxidant fluid.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

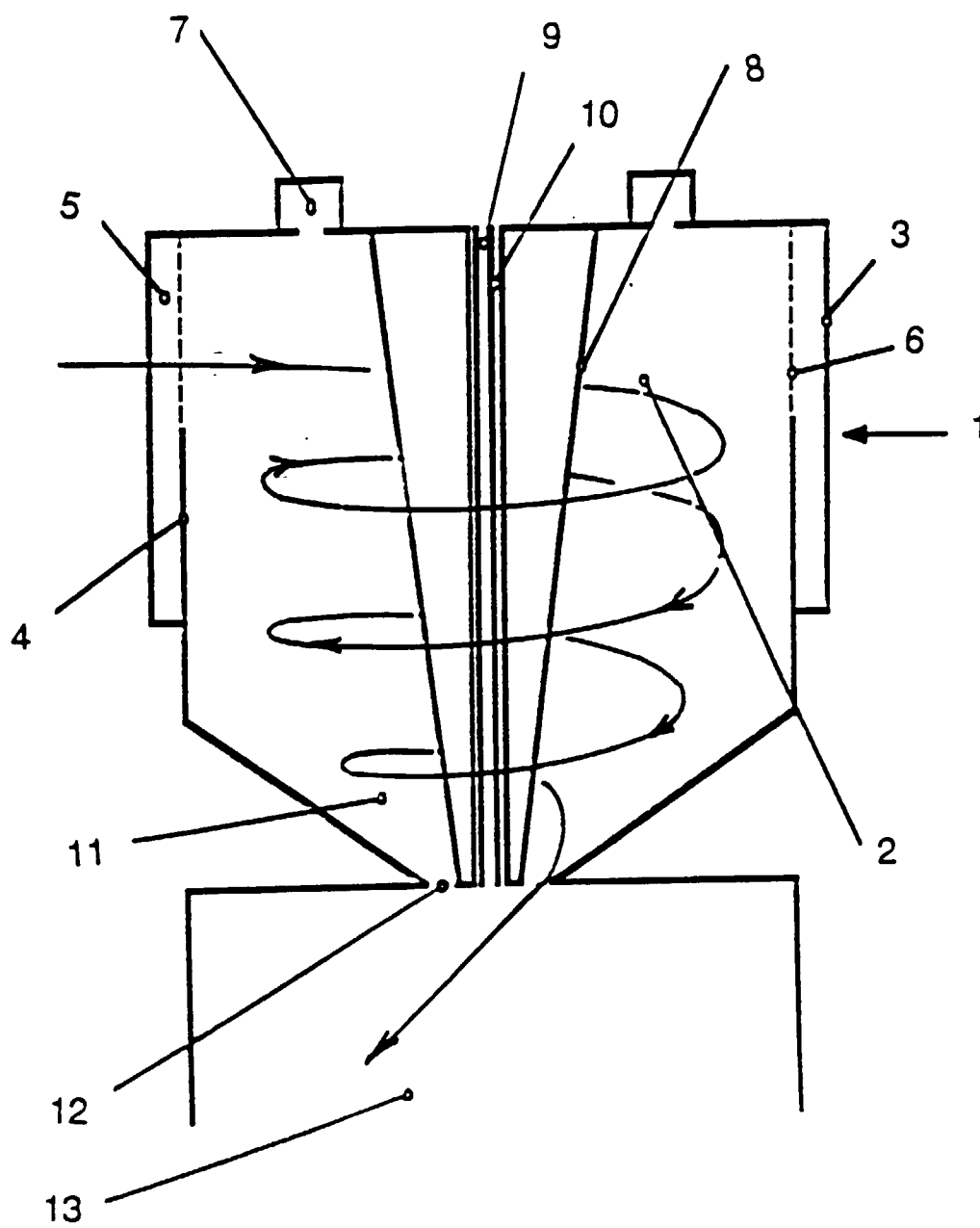


FIG. 1

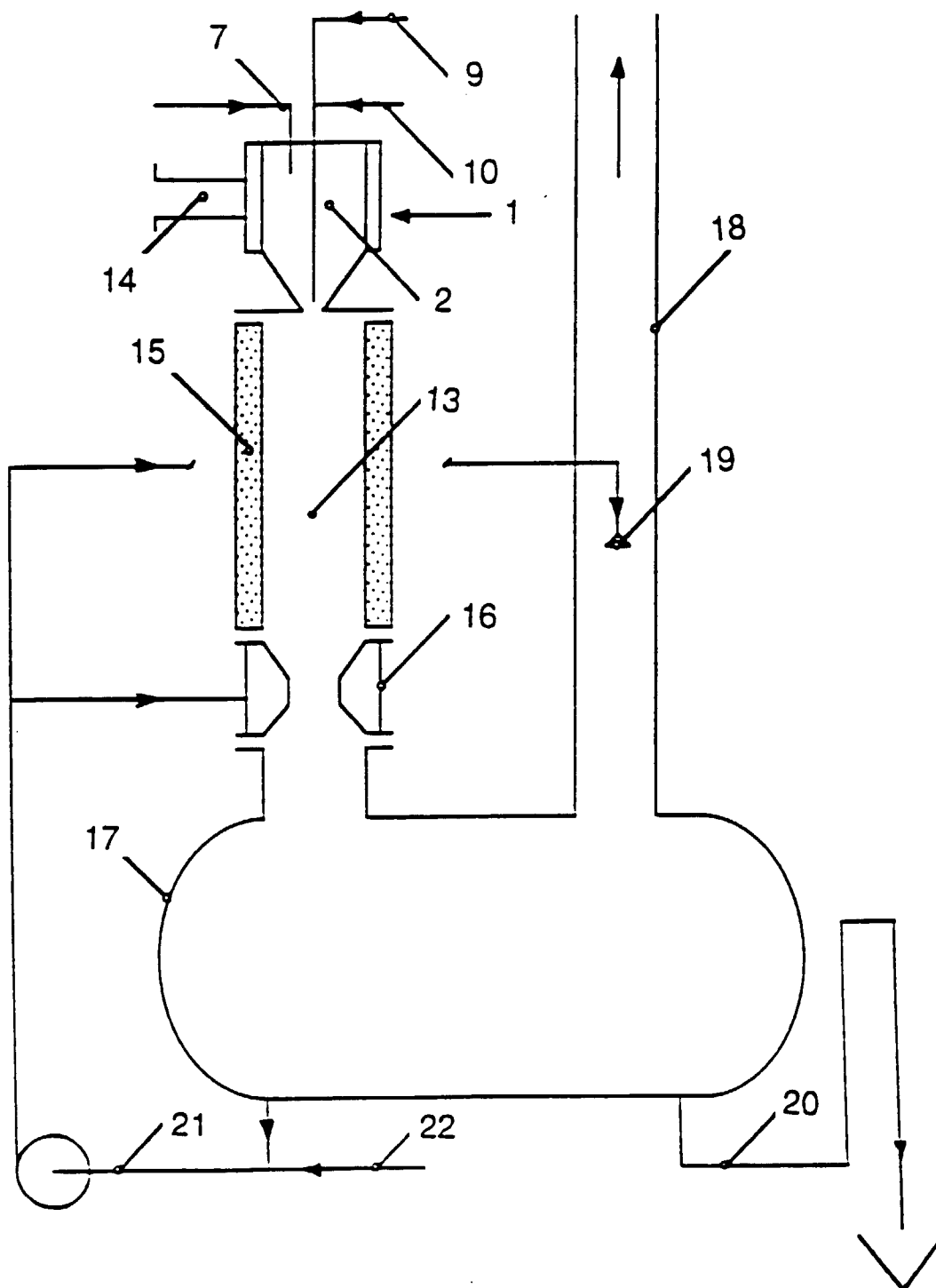


FIG. 2