

(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 2024/251888 A1

(43) Date de la publication internationale
12 décembre 2024 (12.12.2024)

(51) Classification internationale des brevets :

C02F 1/28 (2023.01) C02F 1/66 (2023.01)
C02F 1/40 (2023.01) C02F 101/30 (2006.01)
B03D 1/02 (2006.01) C02F 1/24 (2023.01)
C02F 1/52 (2023.01)

(71) Déposant : SUEZ INTERNATIONAL [FR/FR] : 16 place de l'Iris, Tour CB 21, 92040 PARIS LA DÉFENSE CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : BAUDIN, Isabelle ; c/o SUEZ INTERNATIONAL, Tour CB 21, 16 place de l'Iris, 92040 PARIS LA DÉFENSE CEDEX (FR). DANEL, Olivier ; c/o SUEZ INTERNATIONAL, Tour CB 21, 16 place de l'Iris, 92040 PARIS LA DÉFENSE CEDEX (FR). GAVACH, Marjorie ; c/o SUEZ INTERNATIONAL, Tour CB 21, 16 place de l'Iris, 92040 PARIS LA DÉFENSE CEDEX (FR). STEINMANN, Delphine ; c/o SUEZ INTERNATIONAL, Tour CB 21, 16 place de l'Iris, 92040 PARIS LA DÉFENSE CEDEX (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/065631

(22) Date de dépôt international :

06 juin 2024 (06.06.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2305697 07 juin 2023 (07.06.2023) FR

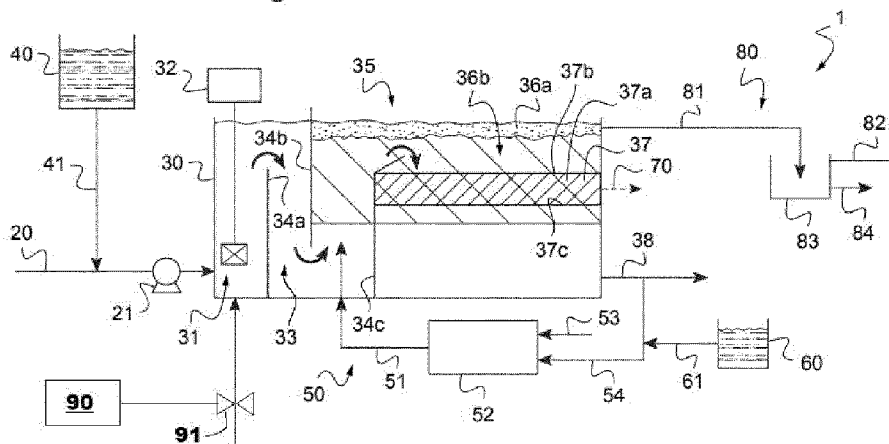
(74) Mandataire : LLR ; 2 rue Jean Lantier, 75001 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

(54) Title: PROCESS AND PLANT FOR TREATING WATER BY FLOTATION INCORPORATING A POLLUTANT RETENTION SYSTEM

(54) Titre : PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE L'EAU PAR FLOTTATION INTÉGRANT UN SYSTÈME DE RÉTENTION DES POLLUANTS

Fig.1



(57) Abstract: The present invention relates to a process for treating a liquid aqueous effluent by flotation, the aqueous effluent containing amphiphilic molecules, the process comprising: - a flotation step during which the aqueous effluent is introduced and circulated inside the chamber, and brought into contact with a bed of bubbles generated by a bubble-generating device, at least some of the amphiphilic molecules adhering to the surface of the bubbles, - a step of separating a floating phase located inside the chamber at the surface of the aqueous effluent, the floating phase containing the bubbles combined with the amphiphilic molecules that have risen to the surface of the aqueous effluent. During the flotation step, the aqueous effluent and the bubbles combined with the amphiphilic molecules entrained by the aqueous effluent pass through a retention system located inside the chamber and kept firmly connected thereto and comprising at least one retaining material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de traitement d'un effluent aqueux liquide par flottation, l'effluent aqueux contenant des molécules amphiphiles, le procédé comprenant : - une étape de flottation au cours de laquelle l'effluent aqueux est introduit et mis en circulation à l'intérieur de l'enceinte, et mis en contact avec un lit de bulles générées par un dispositif de génération de bulles, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surface des bulles, - une étape de séparation d'une phase flottante située à l'intérieur de l'enceinte à la surface de l'effluent aqueux, la phase flottante contenant les bulles associées aux molécules

[Suite sur la page suivante]

WO 2024/251888 A1

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

amphiphiles remontées à la surface de l'effluent aqueux. Lors de l'étape de flottation, l'effluent aqueux et les bulles associées aux molécules amphiphiles entraînées par l'effluent aqueux traversent un système de rétention situé à l'intérieur de l'enceinte et maintenu solidaire de celle-ci et comprenant au moins un matériau de rétention.

Description

Titre de l'invention : Procédé et installation de traitement de l'eau par flottation intégrant un système de rétention des polluants

Domaine de l'invention

[0001] L'invention se rapporte aux procédés de traitement de l'eau par flottation intégrant un système de rétention des polluants. Le procédé et l'installation de traitement selon l'invention sont notamment adaptés pour éliminer d'une eau à traiter les molécules amphiphiles, contenant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Le procédé et l'installation de traitement de la présente invention sont ainsi particulièrement adaptés à l'élimination de l'eau des molécules amphiphiles de type détergents, lipides, tensio-actifs, et notamment les molécules fluorées telles que les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées.

Etat de l'art antérieur

[0002] L'activité humaine produit des rejets liquides contaminés (eaux de forage, eau à potabiliser, eaux urbaines ou industrielles, rejets liquides de filière de traitement...) qu'il est nécessaire de traiter avant de pouvoir les réutiliser ou de les rejeter dans la nature. Les contaminants présents dans ces rejets liquides incluent notamment des molécules amphiphiles dont font partie les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées, aussi désignées par l'acronyme anglosaxon « PFAS ». Ces molécules sont des composés organofluorés présentant une chaîne alkyle hydrophobe totalement ou partiellement fluorée. Leur structure se compose ainsi d'une chaîne carbonée fluorée à l'extrémité de laquelle se trouve un groupement fonctionnel. Ce groupement fonctionnel peut être notamment un groupe carboxyle (-COOH), un groupe carboxylate (-COO-), un groupe acide sulfonique (-SO₃H) ou un groupe sulfonate (-SO₃-).

[0003] Les PFAS constituent une famille de plus de 4700 composés émergents fabriqués par l'homme et dont les familles les plus connues sont les acides carboxyliques perfluorés (PFCA) et les acides sulfoniques perfluorés (PFSA). Les PFAS sont utilisés depuis les années 1940 dans de nombreuses applications industrielles, telles que les mousses anti-incendie, les revêtements, les anti-tâches pour textiles, etc. en raison de leurs propriétés tensioactives. Les PFAS peuvent être libérés dans l'environnement par de nombreuses voies, notamment l'air, le sol et l'eau, et ils ont été détectés dans des sources d'eau, des sols et des échantillons biologiques.

[0004] Les PFAS constituent ainsi un problème en tant que contaminants organiques émergents, d'une part car ils sont largement présents dans les effluents d'eaux usées et les ressources utilisées pour la production d'eau potable dans le monde entier, et

d'autre part du fait de leur stabilité dans l'environnement, de leur potentiel de bioaccumulation et de leurs effets négatifs sur la santé. En raison des préoccupations croissantes des effets des PFAS sur l'écologie et la santé humaine, les réglementations les concernant sont de plus en plus importantes. Elles ont conduit au développement de procédés permettant de les éliminer ou de les concentrer.

[0005] Les procédés de flottation ont notamment été envisagés pour le traitement des PFAS.

[0006] La flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide qui s'applique à des agrégats et/ou particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui les contient, ces agrégats et/ou particules étant recueillis, in fine, sous forme d'écume (boues flottées) à la surface supérieure de l'enceinte de flottation.

[0007] La flottation est dite « naturelle » lorsque la différence de masse volumique entre les agrégats et/ou particules et le liquide qui les contient est naturellement suffisante pour permettre leur séparation.

[0008] Cette séparation peut être améliorée en insufflant un gaz dans le liquide à traiter. On parle alors de flottation « assistée ». Enfin, la flottation est dite « provoquée » dans le cas où la masse volumique des agrégats et/ou particules est supérieure à la masse volumique du liquide qui les contient. Leur masse volumique est alors artificiellement réduite par l'insufflation d'un gaz conduisant à la formation de bulles à la surface desquelles les agrégats et/ou particules peuvent s'unir formant des attelages moins denses que le liquide qui les contient.

[0009] Il existe également des procédés dans lesquels la flottation est induite par des particules flottantes, qui sont recirculées à l'intérieur de l'enceinte de flottation. Cet ajout de particules flottantes a pour but de limiter, voire supprimer, l'apport de gaz. C'est le cas par exemple des procédés décrits dans les documents US6890431B1 et FR2934582A1. Le procédé décrit dans le document FR2934582A1 peut notamment être mis en œuvre sans adjonction de gaz.

[0010] Ces procédés peuvent cependant s'avérer inadaptés ou insuffisants pour éliminer des contaminants dissous dans l'eau à traiter, de type PFAS, notamment quelle que soit la longueur de leur chaîne carbonée.

[0011] Il existe donc un besoin d'améliorer l'élimination de molécules amphiphiles, et en particulier des PFAS, d'un effluent aqueux.

Résumé

[0012] La présente invention concerne un procédé de traitement d'un effluent aqueux liquide par flottation dans une enceinte de flottation équipée d'au moins un dispositif de génération de bulles apte à générer un lit de bulles à l'intérieur du liquide présent dans l'enceinte, l'effluent aqueux contenant des molécules amphiphiles, le procédé comprenant :

- une étape de flottation au cours de laquelle l'effluent aqueux est introduit et mis en

circulation à l'intérieur de l'enceinte de flottation, et mis en contact avec un lit de bulles générées par l'au moins un dispositif de génération de bulles, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surface des bulles,

- une étape de séparation d'une phase flottante située à l'intérieur de l'enceinte à la surface de l'effluent aqueux, la phase flottante contenant les bulles associées aux molécules amphiphiles remontées à la surface de l'effluent aqueux.

[0013] En outre, selon l'invention, lors de l'étape de flottation, l'effluent aqueux et les bulles associées aux molécules amphiphiles entraînées par l'effluent aqueux traversent un système de rétention physico-chimique situé à l'intérieur de l'enceinte au moins en partie, de préférence totalement, à l'intérieur du lit de bulles et maintenu solidaire de ladite enceinte, le système de rétention physico-chimique comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir au moins une partie des molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surface desdites bulles étant retenues sur une surface du matériau de rétention physico-chimique et/ou à l'intérieur de pores dudit matériau de rétention physico-chimique.

[0014] Le procédé selon l'invention permet d'améliorer la séparation d'une partie des molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux liquide. En effet, une partie des molécules amphiphiles, selon leur concentration dans le système, vont naturellement former des micelles qui vont remonter dans la phase flottante pour être ensuite séparées. Cependant, certaines molécules, notamment celles avec des courtes chaînes carbonées, ne vont pas naturellement former des micelles, rendant difficile leur séparation par flottation. Leur adhésion à la surface des bulles de gaz formées permet alors leur transport vers la surface de l'effluent aqueux. Dit autrement, les bulles servent de vecteur, i.e. d'agent de transport, pour ces molécules. Ainsi, toutes les molécules amphiphiles présentes vont traverser le système de rétention chimique sous forme de micelles et/ou hémi-micelles, en adhérant aux bulles de gaz, ou simplement transportées par l'effluent aqueux, permettant leur rétention à la surface et/ou à l'intérieur des pores du matériau de rétention physico-chimique. Il y a alors un déplacement d'une partie des molécules amphiphiles de la phase liquide à une phase solide, ce qui peut faciliter leur évacuation ou traitement ultérieur.

[0015] De plus, en maîtrisant la taille des bulles générées, le temps de contact entre le matériau de rétention physico-chimique et l'effluent aqueux liquide peut être modifié, ce qui peut favoriser la rétention des molécules amphiphiles par le matériau de rétention physico-chimique.

[0016] Typiquement, le procédé peut comprendre en outre une étape c) de récupération de l'effluent aqueux purifié (i.e. l'eau traitée) au cours de laquelle l'effluent aqueux purifié est évacué de l'enceinte de flottation par une conduite d'évacuation débouchant

dans l'enceinte en dessous du système de rétention physico-chimique et en dehors du lit de bulles.

- [0017] Avantageusement, l'au moins un matériau de rétention physico-chimique peut être sous forme particulaire, sous forme de mousse, sous forme de gel ou sous forme de fibres.
- [0018] Avantageusement, l'au moins un matériau de rétention physico-chimique peut comprendre une pluralité de pores, par exemple des pores de dimensions déterminées.
- [0019] Dans ce cas, lors de l'étape de flottation, on peut générer des bulles dont les dimensions sont inférieures à la dimension d'au moins un pore de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique. Ainsi, les bulles formées peuvent circuler à l'intérieur des pores de ce dernier et transporter les molécules amphiphiles adhérant à leur surface à l'intérieur des pores en vue de leur rétention.
- [0020] Avantageusement, le procédé peut comprendre, à des intervalles de temps déterminés, une étape de remplacement d'au moins une partie de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique. Cette étape permet de renouveler en tout ou partie le matériau de rétention physico-chimique et de maintenir ainsi la capacité de rétention globale du système de rétention physico-chimique.
- [0021] Avantageusement, le procédé peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :
- lors de l'étape de flottation, la génération de bulles est discontinue dans le temps,
 - lors de l'étape de flottation, les bulles sont générées en utilisant un gaz choisi parmi l'air, notamment l'air ambiant, l'ozone, le diazote, le dioxygène, le dichlore, le dioxyde de chlore.
- [0022] La génération discontinue dans le temps des bulles peut permettre d'éviter une accumulation des bulles dans l'installation.
- [0023] Avantageusement, une partie au moins de la phase flottante séparée peut être renvoyée à l'intérieur de l'enceinte.
- [0024] La mise en circulation de la phase flottante permet d'augmenter l'efficacité d'élimination des molécules amphiphiles en augmentant leur concentration dans l'effluent aqueux. Cette augmentation de concentration va favoriser la formation de micelles au sein de l'effluent aqueux et favoriser ainsi leur rétention par le système de rétention physico-chimique. La mise en circulation de la phase flottante permet également la diminution du besoin énergétique nécessaire pour générer des bulles et la réduction de la quantité de réactifs chimiques, tels qu'un surfactant, un coagulant, un flocculant, un acide ou base pour l'ajustement de pH, favorisant la flottation des molécules amphiphiles susceptible d'être ajoutée.
- [0025] Avantageusement, l'au moins une partie de la phase flottante séparée peut être dégazée dans un bac de stockage avant d'être renvoyée à l'intérieur de l'enceinte. Cette

mise en œuvre est avantageuse pour un fonctionnement discontinu du réacteur.

[0026] Notamment, les boues déposées au fond du bac de stockage peuvent alors être évacuées. L'extraction des boues au fond du bac de stockage peut permettre d'améliorer la flottation. Les boues extraites peuvent être envoyées dans une filière de traitement des boues.

[0027] Avantageusement, la phase flottante séparée, optionnellement dégazée, peut être renvoyée, en partie ou en totalité, à l'intérieur de l'enceinte, de manière continue ou non dans le temps, jusqu'à l'obtention d'au moins une concentration cible en au moins un contaminant à l'intérieur de l'enceinte. Cette concentration cible peut correspondre à une concentration au-delà de laquelle un contaminant donné forme naturellement des agrégats.

[0028] Le procédé peut en outre comprendre, en combinaison ou non avec les différents modes de réalisation de l'invention, un contrôle d'une quantité de phase flottante, optionnellement dégazée, renvoyée, à l'intérieur de l'enceinte, et/ou d'une durée d'injection de la phase flottante à l'intérieur de l'enceinte, notamment en fonction d'au moins une concentration cible en au moins un contaminant à l'intérieur de l'enceinte.

[0029] Avantageusement, le procédé peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :

- au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la flottation (surfactant), un composé d'aide à la floculation, un composé d'aide à la coagulation et un composé de modification du pH (acide ou base) est ajouté à l'effluent aqueux avant son entrée à l'intérieur de l'enceinte,

- au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la flottation, un composé d'aide à la floculation et un composé d'aide à la coagulation est introduit à l'intérieur de l'enceinte par le dispositif de génération de bulles.

[0030] L'ajout d'un composé chimique d'aide à la flottation et/ou d'un composé chimique d'aide à la coagulation et/ou d'un composé chimique d'aide à la floculation et/ou d'un composé chimique d'aide de modification du pH permet de favoriser la formation de micelles par les molécules amphiphiles.

[0031] Avantageusement, les molécules amphiphiles peuvent être choisies parmi les substances perfluoroalkylées et les substances polyfluoroalkylées.

[0032] L'invention concerne également une installation de traitement par flottation d'un effluent aqueux liquide contenant des molécules amphiphiles, l'installation comprenant une enceinte de flottation, au moins un dispositif de mise en circulation du liquide au sein de l'enceinte de flottation, au moins un dispositif de génération de bulles apte à générer un lit de bulles à l'intérieur du liquide présent dans l'enceinte de flottation et au moins un dispositif de séparation d'une phase flottante à la surface du liquide présent dans l'enceinte de flottation. Selon l'invention, l'installation comprend en

outre, à l'intérieur de l'enceinte et maintenu solidaire de ladite enceinte, un système de rétention physico-chimique comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir au moins une partie des molécules amphiphiles présentes dans ledit effluent aqueux liquide, ledit système de rétention physico-chimique étant situé au moins en partie, de préférence totalement, à l'intérieur d'un lit de bulles généré au sein du liquide présent dans l'enceinte de flottation par le dispositif de génération de bulles.

- [0033] Le procédé selon l'invention peut notamment être mis en œuvre par l'installation selon l'invention.
- [0034] Le système de rétention physico-chimique peut comprendre au moins un matériau de rétention physico-chimique sous forme particulaire, de mousse ou de gel et au moins un dispositif de maintien solidaire de l'enceinte s'étendant transversalement à une direction de circulation du flux de liquide à l'intérieur de l'enceinte, le dispositif de maintien présentant une pluralité de passages traversants dont les dimensions sont inférieures aux dimensions de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique
- [0035] Alternativement ou en combinaison, le système de rétention physico-chimique peut comprendre au moins un matériau de rétention physico-chimique sous forme de fibres et au moins un dispositif de maintien solidaire de l'enceinte et formant un support auquel sont fixées les fibres.
- [0036] Avantagusement, l'installation peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :
- au moins une conduite d'évacuation de l'effluent aqueux purifié débouchant dans l'enceinte de flottation en dessous du système de rétention physico-chimique, en dehors du lit de bulles généré par le dispositif de génération de bulles,
 - au moins une conduite de recirculation reliant fluidiquement l'au moins un dispositif de séparation de la phase flottante à l'enceinte de flottation, optionnellement au moins un bac de stockage relié fluidiquement à ladite conduite de recirculation entre le dispositif de séparation et l'enceinte de flottation,
 - au moins une capacité de stockage d'un composé chimique relié fluidiquement à l'enceinte de flottation,
 - au moins une capacité de stockage d'un composé chimique relié fluidiquement au dispositif de génération de bulles.
- [0037] L'installation pourra également comprendre, en combinaison avec les différents modes de réalisation décrit, un système de contrôle d'une quantité de phase flottante, optionnellement dégazée, renvoyée, à l'intérieur de l'enceinte, et/ou d'une durée d'injection de la phase flottante, optionnellement dégazée, à l'intérieur de l'enceinte, optionnellement en fonction d'au moins une concentration cible en au moins un contaminant à l'intérieur de l'enceinte.

Définitions

- [0038] La terminologie utilisée dans le présent document a pour seul but de décrire des modes de réalisation particuliers et n'est pas destinée à limiter le sujet divulgué. Bien que les termes suivants soient censés être bien compris par une personne ayant une compétence ordinaire dans l'art, les définitions suivantes sont énoncées pour faciliter l'explication du sujet divulgué actuellement.
- [0039] Tous les termes techniques et scientifiques utilisés dans le présent document, à moins qu'ils ne soient définis autrement ci-dessous, ont la même signification que celle communément comprise par une personne ayant une compétence ordinaire dans l'art. Les références aux techniques employées ici sont destinées à se référer aux techniques telles qu'elles sont communément comprises dans l'art, y compris les variations de ces techniques ou les substitutions de techniques équivalentes qui seraient apparentes pour une personne compétente dans l'art. En décrivant le sujet divulgué actuellement, il sera entendu qu'un certain nombre de techniques et d'étapes sont divulguées. Chacune d'entre elles présente un avantage individuel et chacune peut également être utilisée en conjonction avec une ou plusieurs, ou dans certains cas avec toutes les autres techniques divulguées.
- [0040] L'acronyme PFAS désigne l'ensemble des substances perfluoroalkylées et des substances polyfluoroalkylées.
- [0041] Les substances perfluoroalkylées sont des molécules comprenant un groupe alkyle entièrement fluoré (perfluoré). Leur structure chimique de base est une chaîne carbonée (ou queue) de deux atomes de carbone ou plus associée à un groupement fonctionnel polaire (ou tête) : acide (carboxylique, sulfonique, sulfinique, phosphonique, phosphinique, ...), sulfonamide, iodure, aldéhyde, etc. Les groupes fonctionnels les plus courants sont les carboxylates ou les sulfonates, mais d'autres formes sont également détectées dans l'environnement. Les atomes de fluor sont fixés à tous les sites de liaison possibles le long de la chaîne de carbone de la queue, à l'exception d'un site de liaison sur le dernier carbone où la tête du groupe fonctionnel est fixée. La formule chimique de ces substances peut s'écrire $C_nF_{2n+1}-R$, où " C_nF_{2n+1} " définit la longueur de la queue de la chaîne perfluoroalkyle, " n " est >2 , et " R " représente la tête du groupe fonctionnel attaché. Le groupe fonctionnel peut contenir un ou plusieurs atomes de carbone, qui sont inclus dans le nombre total de carbones lors de la dénomination du composé.
- [0042] Les acides perfluoroalkyliques (couramment désignés par l'acronyme « PFAA ») font partie des molécules PFAS les plus fondamentales. Ils sont essentiellement non dégradables et constituent actuellement la classe de PFAS la plus fréquemment détectée dans l'environnement. La classe des PFAA est divisée en deux groupes principaux :

- [0043] - Les acides perfluoroalkylcarboxyliques de formule $C_nF_{2n+1}-R$, avec $R=-COOH$, ou les perfluoroalkylcarboxylates de formule $C_nF_{2n+1}-R$, avec $R=-COO-$, désignés par le même acronyme « PFCA », sont des produits de dégradation de substances polyfluoroalkyliques, telles que les alcools de fluorotélomères (désignés par l'acronyme « FTOH »). Le PFCA le plus fréquemment détecté est l'acide perfluorooctanoïque, $C_7F_{15}COOH$ (désigné par l'acronyme « PFOA »).
- [0044] - Les acides perfluoroalcane sulfoniques de formule $C_nF_{2n+1}-R$, avec $R=-SO_3H$, ou les sulfonates de perfluoroalkyle de formule $C_nF_{2n+1}-R$, avec $R=-SO_3^-$, désignés par le même acronyme PFSA, sont également des produits de dégradation terminale de certaines substances polyfluoroalkylées, telles que les perfluoroalkyle sulfonamidoéthanol (désignés par l'acronyme « FASE »). Le FASE le plus fréquemment détecté est le sulfonate de perfluorooctane, $C_8F_{17}SO_3^-$ (désigné par l'acronyme « PFOS »).
- [0045] Les perfluoroalcanes sulfonamides de formule $C_nF_{2n+1}-R$, avec $R=-SO_2-NH_2$, désignés par l'acronyme « FASA », tels que le perfluorooctane sulfonamide (FOSA, $C_8F_{17}SO_2NH_2$), sont utilisés comme matière première pour fabriquer des substances perfluoroalcanes sulfonamides qui sont utilisées pour les tensioactifs et les traitements de surface. Les FOSA peuvent se dégrader pour former des PFAA tels que le PFOS.
- [0046] Les substances polyfluoroalkylées se distinguent des substances perfluoroalkylées par le fait qu'elles ne sont pas entièrement fluorées. Au lieu de cela, elles ont un atome différent du fluor (généralement de l'hydrogène ou de l'oxygène) attaché à au moins un atome de carbone, mais pas à tous les atomes de carbone, tandis qu'au moins deux ou plus des atomes de carbone restants dans la queue de la chaîne carbonée sont entièrement fluorés. La liaison carbone-hydrogène (ou autre liaison non fluorée) dans les molécules polyfluoroalkylées crée un point "faible" dans la chaîne carbonée qui est susceptible de subir une dégradation biotique ou abiotique. Par conséquent, de nombreuses substances polyfluoroalkylées qui contiennent un groupe perfluoroalkyle C_nF_{2n+1} sont des composés précurseurs potentiels susceptibles d'être transformés en PFAA.
- [0047] L'expression « PFAS à chaîne longue » fait généralement référence :
- [0048] - aux acides perfluoroalkylcarboxyliques, PFCA, comportant huit atomes de carbone ou plus (sept atomes de carbone ou plus sont perfluorés),
- [0049] - aux sulfonates de perfluoroalcane, PFSA, avec six atomes de carbone ou plus (six atomes de carbone ou plus sont perfluorés),
- [0050] - et pour tous les autres perfluoroalkyles et substances polyfluoroalkyles, aux PFAS ayant une chaîne de carbone de six atomes de carbone ou plus.
- [0051] L'expression « PFAS à chaîne courte » fait généralement référence :
- [0052] - aux acides perfluoroalkylcarboxyliques comportant sept atomes de carbone ou

- moins (six atomes de carbone ou moins sont perfluorés),
- [0053] - aux sulfonates de perfluoroalcane à cinq atomes de carbone ou moins (les cinq atomes de carbone ou moins sont perfluorés),
- [0054] - et pour tous les autres perfluoroalkyles et substances polyfluoroalkyles aux PFAS ayant une chaîne de carbone de cinq atomes de carbone ou moins.

Description détaillée

- [0055] Effluent aqueux liquide
- [0056] L'effluent traité par la présente invention peut comprendre, ou être constitué de, un ou plusieurs effluents aqueux liquides. L'effluent aqueux liquide à traiter contient des molécules amphiphiles, notamment des molécules amphiphiles choisies parmi les substances perfluoroalkylées et les substances polyfluoroalkylées, ou toute molécule amphiphile apte à former des micelles, telles que les surfactants, savons, détergents et émulsifiants.
- [0057] Les effluents liquides aqueux au sens de ladite invention comprennent les eaux brutes, les effluents urbains, les effluents industriels et les rejets des usines de potabilisation.
- [0058] L'eau brute au sens de ladite invention comprend toute eau destinée à la production d'eau potable, telle que les eaux souterraines ou les eaux de surface.
- [0059] Les effluents urbains comprennent les eaux usées, les lixiviats, les effluents de lavage des camions de déchets. Les eaux usées comprennent les eaux usées urbaines, à savoir les eaux usées domestiques provenant des ménages, les eaux usées municipales issues des installations publiques, commerciales et institutionnelles, et éventuellement les eaux usées industrielles (sous-produit d'activités industrielles ou commerciales).
- [0060] Les effluents industriels comprennent les déchets liquides et/ou les eaux usées rejetés par les activités industrielles, y compris les lixiviats et les eaux de lavage des fumées des incinérateurs prétraitées ou non. Les lixiviats sont le résultat de la percolation de l'eau à travers les déchets domestiques, agricoles ou industriels stockés dans une décharge.
- [0061] Les effluents urbains ou industriels incluent notamment les rejets liquides des filières de traitement des eaux, et notamment de l'eau potable. Ces rejets liquides incluent notamment les concentrats des unités d'osmose inverse, les concentrats des unités de nanofiltration, les éluats de régénération de résines échangeuses d'ions, les éluats issus des unités de régénération chimique des matériaux adsorbants de type charbon actif.
- [0062] L'effluent aqueux à traiter peut notamment comprendre une concentration en molécules amphiphiles, et notamment en PFAS, de 0,2µg/L ou plus, préférentiellement de 0,2µg/L à 200µg/L.
- [0063] Pour faciliter la mise en œuvre du procédé selon l'invention, l'effluent peut en outre

présenter une turbidité d'au plus 5 NTU (Unité de Turbidité Néphélométrique). La turbidité est mesurée avec un turbidimètre, par exemple de la marque Hach.

[0064] Description détaillée du procédé

[0065] Le procédé selon l'invention permet d'éliminer les molécules amphiphiles et tout particulièrement les PFAS, d'un effluent aqueux liquide, notamment tel que précédemment défini, cette élimination alliant la technique de purification par flottation, la génération de bulles servant de vecteurs pour les molécules amphiphiles et la rétention physico-chimique des molécules amphiphiles par un matériau de rétention physico-chimique adapté.

[0066] A cet effet, il comprend une étape de flottation mise en œuvre dans une enceinte de flottation à l'intérieur de laquelle est maintenu fixement un système de rétention physico-chimique comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir les molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux liquide. L'association de la flottation et d'au moins un matériau de rétention physico-chimique permet d'améliorer l'élimination des contaminants amphiphiles.

[0067] Par « rétention physico-chimique », on entend la capacité à retenir une molécule par adsorption, absorption, échange ionique et/ou par rétention stérique (captation des molécules à l'intérieur des pores selon les tailles respectives des molécules et des pores). La rétention physico-chimique au sens de la présente invention permet ainsi la rétention de molécules présentes à l'état dissous dans l'effluent aqueux liquide à traiter.

[0068] L'invention peut notamment être mise en œuvre avec tout type de matériau de rétention physico-chimique, y compris des matériaux non flottants, maintenu dans le réacteur au niveau du lit de bulles par un dispositif de maintien, servant de séparateur/fixateur selon la nature du matériau, la flottation étant obtenue par la génération de bulles de gaz, ce qui permet de choisir un matériau de rétention physico-chimique spécifiquement adapté au contaminant amphiphile à éliminer.

[0069] De manière usuelle, le procédé comprend en outre une étape d'évacuation de l'effluent aqueux purifié (appauvri en molécules amphiphiles) hors de l'enceinte de flottation. Cette évacuation de l'eau traitée est généralement réalisée de façon continue, typiquement au niveau d'une zone située en aval du système de rétention par rapport à une direction de circulation du flux d'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte de flottation.

[0070] En particulier, cette évacuation peut être réalisée au moyen d'une conduite d'évacuation débouchant à l'intérieur de l'enceinte de flottation, en dessous du système de rétention physico-chimique (et par conséquent en dehors de celui-ci), et en dehors du lit de bulles généré par le dispositif de génération de bulles lorsque ce dernier fonctionne.

[0071] Etape de flottation

[0072] L'étape de flottation est mise en œuvre dans une enceinte de flottation équipée d'au moins un dispositif de génération de bulles permettant de générer un lit de bulles au sein de l'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte. Lors de la mise en œuvre de cette étape, le lit de bulles est généralement situé à distance du fond de l'enceinte de flottation et du niveau du liquide à l'intérieur de l'enceinte. Dit autrement, le lit de bulles ne s'étend pas sur toute la hauteur du liquide contenu à l'intérieur de l'enceinte de flottation.

[0073] Par « lit de bulles », on entend ainsi une zone de l'enceinte de flottation dans laquelle les bulles sont majoritairement présentes. Cette zone formant un lit de bulles s'étend sur une hauteur inférieure à la hauteur totale de l'enceinte, à distance de la surface du liquide et du fond de l'enceinte, notamment à distance du plancher généralement présent dans les enceintes de flottation. Cette zone s'étend généralement sur toute la surface de l'enceinte transversalement à une direction de circulation du flux de l'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte. Le plancher est typiquement une paroi horizontale pourvue d'une pluralité d'orifices permettant à l'effluent aqueux liquide de le traverser. L'eau traitée est généralement évacuée de l'enceinte via une ou plusieurs conduites débouchant à l'intérieur de l'enceinte, sous le plancher.

[0074] Au cours de cette étape de flottation, l'effluent aqueux est introduit à l'intérieur de l'enceinte de flottation et mis en circulation à l'intérieur de celle-ci par un dispositif de mise en circulation. On pourra par exemple utiliser une pompe ou tout autre dispositif utilisé habituellement dans une enceinte de flottation.

[0075] Lors de cette mise en circulation, l'effluent aqueux va ainsi traverser le lit de bulles et être mis en contact avec celles-ci. Le contact de l'effluent liquide avec les bulles va permettre à une partie au moins des molécules amphiphiles, notamment celles qui forment le moins facilement des micelles (du fait de leurs propriétés intrinsèques et/ou des propriétés de l'effluent aqueux), d'adhérer à la surface des bulles. Ces bulles de gaz associées à des molécules amphiphiles ayant tendance à remonter à la surface de l'effluent liquide, elles vont se retrouver, au moins en partie, dans une phase flottante à la surface de l'effluent liquide. On comprend ainsi que les bulles de gaz servent de vecteurs pour certaines des molécules amphiphiles.

[0076] Par ailleurs, durant cette étape de flottation, au moins une partie des molécules amphiphiles, notamment celles qui forment facilement des micelles (du fait de leurs propriétés intrinsèques et/ou des propriétés de l'effluent aqueux), vont aussi former des micelles qui vont s'agréger et former des mousses qui vont avoir tendance à remonter à la surface du liquide, et à se retrouver, au moins en partie, dans la phase flottante.

[0077] Lors de l'étape de flottation, l'effluent aqueux et les bulles associées aux molécules amphiphiles entraînées par l'effluent aqueux vont traverser un système de rétention

physico-chimique situé à l'intérieur de l'enceinte et maintenu solidaire de celle-ci, et comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir au moins une partie des molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux. Le système de rétention physico-chimique est situé au moins en partie, et de préférence totalement, à l'intérieur du lit de bulles dans l'enceinte de flottation. Ainsi, le système de rétention physico-chimique ne s'étend pas non plus sur toute la hauteur du liquide présent à l'intérieur de l'enceinte de flottation. En particulier, il est situé au-dessus et à distance du fond de l'enceinte de flottation afin de permettre une évacuation des eaux traitées en dehors du système de rétention chimique.

[0078] Lorsque les bulles traversent le matériau de rétention physico-chimique, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surfaces des bulles vont ainsi être retenues à la surface du matériau de rétention physico-chimique et/ou à l'intérieur de pores du matériau de rétention physico-chimique. Les bulles servent ainsi de vecteur aux molécules amphiphiles. Sans vouloir être liée par une théorie, cette rétention physico-chimique peut résulter de l'adhésion des molécules amphiphiles associées aux bulles à la surface interne et/ou externe des bulles, notamment par un mécanisme d'adsorption, d'absorption ou d'échange ionique. L'effluent aqueux traversant le système de rétention physico-chimique contenant également des molécules amphiphiles, conformées ou non sous forme de micelles, ces molécules amphiphiles peuvent également être retenues à la surface du matériau de rétention physico-chimique et/ou à l'intérieur de pores du matériau de rétention physico-chimique. Par ailleurs, les molécules amphiphiles conformées en micelles qui n'ont pas été retenues par le système de rétention physico-chimique se retrouvent dans la phase flottante et peuvent ensuite être séparées de la manière usuelle, ou bien renvoyées dans l'étape de flottation, tel qu'expliqué plus bas.

[0079] Ainsi, les molécules amphiphiles formant facilement des micelles (du fait de leurs propriétés intrinsèques et/ou des propriétés de l'effluent aqueux), comme les PFAS à longues chaînes, vont en priorité former des micelles qui pourront en partie être retenues par le système de rétention physico-chimique et en partie s'accumuler à la surface de l'effluent aqueux dans la phase flottante. Cette configuration majoritairement en micelles n'exclut pas que certaines de ces molécules amphiphiles adhèrent à la surface des bulles sans être conformées en micelles.

[0080] Les molécules amphiphiles ne formant pas facilement de micelles (du fait de leurs propriétés intrinsèques et/ou des propriétés de l'effluent aqueux), telles que les PFAS à courtes chaînes, vont en priorité adhérer aux bulles de gaz qui pourront les amener au matériau de rétention physico-chimique et pourront ainsi être en partie retenues par le système de rétention physico-chimique et en partie s'accumuler à la surface de l'effluent aqueux dans la phase flottante. Certaines de ces molécules amphiphiles

pourront néanmoins également former des micelles.

- [0081] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'optimiser l'élimination des molécules amphiphiles, et notamment des PFAS, quelle que soit la propension de ces molécules à former des micelles. Il est notamment possible de sélectionner l'au moins un matériau de rétention physico-chimique du système de rétention physico-chimique en fonction de la nature des molécules amphiphiles présentes afin d'optimiser leur rétention. On peut notamment prévoir à cet effet deux ou plusieurs matériaux de rétention physico-chimique différents dans le système de rétention physico-chimique.
- [0082] Lors de l'étape de flottation, les bulles sont générées par le dispositif de génération de bulles. Typiquement, les bulles sont générées au moyen d'un dispositif de génération de bulles qui va injecter, dans l'effluent aqueux liquide à l'intérieur de l'enceinte de flottation, un liquide sursaturé en gaz. Sous l'effet de la détente du gaz à l'intérieur de l'enceinte de flottation, des bulles de gaz se forment en remontant à la surface de l'enceinte de flottation, entraînant avec elles une partie des molécules amphiphiles et formant un lit de bulles. Le liquide utilisé est généralement de l'eau (on parle alors « d'eau blanche ») ou un effluent aqueux, par exemple l'effluent aqueux traité sortant de l'enceinte de flottation.
- [0083] Le gaz utilisé pour saturer le liquide injecté peut être choisi parmi de l'air, de l'ozone, du diazote, du dioxygène, du dichlore et du dioxyde de chlore. De préférence, l'air est utilisé.
- [0084] La génération des bulles peut être obtenue par les techniques usuelles utilisées en flottation, par exemple par dissolution sous pression (dissolution du gaz dans un milieu liquide à pression plus élevée puis détente du mélange), par écoulement rotationnel (introduction du liquide par le haut dans un réservoir cylindrique, le liquide s'écoulant en spirale vers le bas, avec une aspiration de gaz en partie inférieure du réservoir), au moyen d'un mélangeur statique turbulent, au moyen d'une tuyère d'éjection ou encore au moyen d'un broyeur à marteaux.
- [0085] Dans un mode de réalisation, la génération de bulles peut être discontinuée dans le temps. La génération des bulles est alors intermittente. Ceci peut permettre de contrôler le transport des contaminants amphiphiles.
- [0086] Lors de l'étape a), les bulles (à savoir des cavités remplies de gaz) générées peuvent être des bulles fines de diamètre inférieur à 100 μm , des microbulles présentant un diamètre de 1 μm à 100 μm , ou encore des bulles ultrafines présentant un diamètre d'au plus 1 μm . Les bulles fines, les microbulles et les bulles ultrafines sont telles que définies selon la norme ISO 20480-1 :2017. Le diamètre d'une bulle correspond notamment au diamètre d'une sphère de même volume que la bulle.
- [0087] De préférence, les bulles générées lors de l'étape de flottation de la présente invention sont de dimensions inférieures aux bulles utilisées dans les procédés de

flottation classique. On utilisera ainsi de préférence des bulles ultrafines, présentant un diamètre d'au plus 200nm, de préférence d'au plus 100nm, davantage de préférence d'au plus 50nm, bien inférieur au diamètre des bulles utilisées dans les procédés de flottation classiques (de l'ordre de 50µm).

[0088] La taille des bulles peut être mesurée par une mesure de lumière diffusée par laser.

[0089] On pourra prévoir d'ajuster le temps de contact entre l'effluent à traiter et l'au moins matériau de rétention du système de rétention et/ou entre l'effluent aqueux et les bulles, par exemple en ajustant le débit de l'effluent aqueux et/ou la taille des bulles.

[0090] A titre d'exemple, on pourra prévoir un temps de contact effluent aqueux/matériau de rétention d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 10 minutes, avantageusement d'au moins 30 minutes, typiquement d'au plus 60 minutes.

[0091] La taille des bulles et le temps de contact peuvent être ajustés en fonction de l'effluent à traiter, et notamment de la quantité et du type de molécule amphiphile à séparer pour favoriser la rétention des molécules amphiphiles dans le matériau de rétention physico-chimique et/ou dans la phase flottante.

[0092] Lorsque le matériau de rétention physico-chimique est poreux, on pourra avantageusement générer des bulles présentant un diamètre inférieur à la dimension d'au moins un pore du matériau poreux. Par exemple, lors de l'étape de flottation, les bulles générées peuvent présenter un diamètre inférieur à 50nm, tandis que le ou les matériaux de rétention poreux présente des pores d'au moins 50nm de dimension.

[0093] Selon la nature des molécules amphiphiles présentes, leur conformation en micelles peut être favorisée par les propriétés de l'effluent aqueux, à savoir son pH et/ou sa teneur en composés chimiques d'aide à la floculation (polymères) et/ou sa teneur en composés chimiques d'aide à la coagulation et/ou sa teneur en composés chimique d'aide à la flottation (surfactants).

[0094] Ainsi, dans un mode de réalisation, lors de l'étape de flottation, au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la coagulation, un composé d'aide à la floculation, un composé d'aide à la flottation (à savoir un surfactant) et un composé de modification du pH peut être ajouté à l'effluent aqueux avant son entrée à l'intérieur de l'enceinte et/ou au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la flottation, un composé d'aide à la floculation et un composé d'aide à la coagulation peut être introduit à l'intérieur de l'enceinte par le dispositif de génération de bulles. Ces composés peuvent améliorer la formation de mousses en favorisant la formation de micelles, et favoriser l'association des molécules amphiphiles aux bulles.

[0095] Par exemple, le pH peut être ajusté et contrôlé en fonction du type de molécules amphiphiles à traiter.

[0096] Le composé d'aide à la coagulation peut être un coagulant conventionnellement mis en œuvre (sels de fer, d'aluminium). On pourra également utiliser un sel d'un cation,

par exemple choisi parmi les cations suivants : Fe^{3+} , La^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ .

- [0097] Le surfactant peut avantageusement être un surfactant anionique ou cationique, de charge opposée à une charge d'une molécule amphiphile à éliminer. On pourra par exemple utiliser des surfactants cationiques pour éliminer le PFOA, par exemple choisis parmi le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), le bromure de tétra-n-butyl-ammonium (TBAB, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$), le bromure de décyl-triméthyl-ammonium (DTAB, $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$), le bromure de n-octyl-triméthyl-ammonium (OTAB, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BrN}$).
- [0098] Le composé de modification du pH peut être un acide, par exemple un acide inorganique tel que HCl , H_2SO_4 ou autre, ou encore un acide organique (acides citrique, acétique) ou bien une base, par exemple LiOH , NaOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Na_2O , KOH , K_2O , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de préférence NaOH .
- [0099] Lorsque le composé chimique est introduit dans l'enceinte au moyen du dispositif de génération de bulles, il peut par exemple être mélangé au liquide sursaturé en gaz.
- [0100] Système de rétention physico-chimique
- [0101] Le système de rétention physico-chimique utilisé dans la présente invention permet la rétention d'une partie au moins des molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux. Ce système est installé à l'intérieur de l'enceinte de flottation, au moins en partie, et de préférence totalement, au sein du lit de bulles générées lors de l'étape de flottation.
- [0102] De préférence, afin que la totalité de l'effluent aqueux puisse le traverser, le système de rétention physico-chimique pourra s'étendre sur toute la surface de l'enceinte transversalement à une direction de circulation du flux de l'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte. Le système de rétention peut par exemple être disposé horizontalement, typiquement sur toute la surface de l'enceinte afin d'être traversé par la totalité de l'effluent aqueux.
- [0103] De préférence également, le système de rétention physico-chimique est disposé au sein de l'enceinte, à distance d'une paroi de fond de l'enceinte et à distance du niveau de liquide à l'intérieur de l'enceinte. Dit autrement, le système de rétention physico-chimique ne repose pas sur le fond de l'enceinte. Le système de rétention physico-chimique peut s'étendre sur une hauteur de 100 cm ou moins.
- [0104] Dans la zone de l'enceinte comprenant le système de rétention physico-chimique, cette direction de circulation du flux d'effluent aqueux est typiquement de gauche à droite ainsi que de haut en bas.
- [0105] Le système de rétention physico-chimique est maintenu solidaire de l'enceinte et comprend au moins un matériau de rétention physico-chimique.
- [0106] Par « matériau de rétention physico-chimique », on entend un matériau apte à retenir une molécule d'intérêt, ici une molécule amphiphile, par adsorption, absorption,

échange d'ion et/ou rétention stérique. Des molécules peuvent notamment être piégées (rétention stérique) dans des pores du matériau de rétention physico-chimique lorsqu'il en présente.

[0107] Le matériau de rétention physico-chimique a notamment pour fonction de retenir les molécules amphiphiles sur sa surface externe et/ou sur sa surface interne à l'intérieur de pores s'il en présente. Les molécules amphiphiles libres peuvent être retenues directement par le matériau de rétention physico-chimique à mesure que l'effluent aqueux circule à travers le matériau de rétention tout comme les molécules amphiphiles conformées en micelles. Les molécules amphiphiles peuvent également être transportées sur la surface du matériau de rétention physico-chimique et/ou à l'intérieur de pores du matériau de rétention physico-chimique par les bulles. Ces différents mécanismes permettent de mieux répartir les molécules amphiphiles à la surface (interne et/ou externe) du matériau de rétention physico-chimique et ainsi de prolonger la durée de vie du matériau de rétention physico-chimique puisque cela permet de maximiser la surface de rétention physico-chimique en optimisant le transport des molécules amphiphiles sur toute la surface disponible du matériau de rétention physico-chimique.

[0108] Le matériau de rétention physico-chimique peut être poreux et présenter une pluralité de pores. Dans ce cas, il est le plus souvent sous forme particulière, par exemple sous forme de poudre ou de grains. La porosité du matériau de rétention pourra être choisie en fonction des molécules amphiphiles à éliminer, de la taille des micelles susceptibles de se former et/ou de la taille des bulles.

[0109] Le matériau de rétention physico-chimique pourra présenter des nanopores (dimension inférieure à 2nm), des mésopores (de 2 à 50 nm) ou des macropores (dimension supérieure à 50nm). Dans un mode de réalisation la taille des pores peut être supérieure à 50nm.

[0110] Le matériau de rétention physico-chimique peut être sous forme particulière, sous forme de mousse, sous forme de gel ou sous forme de fibres.

[0111] Dans le cas où il est sous forme de fibres, le matériau peut être maintenu par au moins un dispositif de maintien solidaire de l'enceinte et formant un support auquel sont fixées les fibres. Ce dispositif de maintien peut s'étendre parallèlement à la direction de circulation du flux d'effluent liquide à l'intérieur de l'enceinte ou transversalement à cette direction de circulation. Dans ce dernier cas, le dispositif de maintien présente une pluralité de passages traversants pour le passage du fluide. Le dispositif de maintien peut par exemple être une plaque, une grille ou un filet auquel sont fixées les fibres.

[0112] Dans le cas où le matériau de rétention physico-chimique est sous forme particulière, sous forme de mousse ou de gel, il peut être maintenu par au moins un dispositif de

maintien solidaire de l'enceinte s'étendant transversalement à une direction de circulation du flux de l'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte, chaque dispositif de maintien présentant une pluralité de passages traversants dont les dimensions sont inférieures aux dimensions de l'au moins un matériau de rétention. Ce dispositif de maintien peut être une membrane, un filet, un tissu ou encore un tamis ou une grille.

- [0113] Le dispositif de maintien peut alors former une poche contenant le matériau sous forme particulaire, de mousse ou de gel. Alternativement, deux dispositifs de maintien s'étendant transversalement à la direction de circulation du flux de l'effluent et distants l'un de l'autre suivant cette direction peuvent être prévus, le matériau sous forme particulaire s'étendant entre les deux. Alternativement, en fonction de la flottabilité du matériau de rétention physico-chimique, un seul dispositif de maintien transversal peut être prévu, soit pour empêcher le matériau de se déposer au fond de l'enceinte, soit pour empêcher le matériau de remonter à la surface du liquide.
- [0114] Lorsqu'il est sous forme particulaire, le matériau de rétention physico-chimique peut présenter une granulométrie de 0,1 mm à 1 cm.
- [0115] Le système de maintien peut comporter un, deux ou plus matériaux de rétention physico-chimique, et un ou plusieurs dispositifs de maintien choisis en fonction de la nature des matériaux de rétention. On pourra par exemple prévoir de mélanger différents matériaux sous forme particulaire, de mousse ou gel et/ou de disposer des couches de ces matériaux sous forme particulaire, de mousse ou gel (chaque couche étant par exemple séparée par un dispositif de maintien). On peut également prévoir au moins un matériau sous forme particulaire et au moins un matériau sous forme de fibres, de mousse ou de gel, par exemple disposés en couches.
- [0116] Préférentiellement, le système de rétention physico-chimique comprenant l'au moins un matériau de rétention physico-chimique est installé en partie, et de préférence entièrement, au sein d'un lit formé par les bulles pour favoriser le temps de contact entre les deux.
- [0117] Le matériau de rétention physico-chimique retient ainsi les molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux qui le traverse. Sa capacité de rétention étant limitée, il est préférable de le remplacer régulièrement. Ainsi, dans un mode de réalisation, le procédé comprend à des intervalles de temps déterminés, une étape de remplacement d'au moins une partie de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique.
- [0118] Selon la nature du matériau de rétention physico-chimique et du ou des dispositifs de maintien, on pourra remplacer une partie ou la totalité du matériau de rétention physico-chimique. Lorsqu'un matériau de rétention physico-chimique est sous forme particulaire, il est possible de l'extraire via une conduite, une autre conduite permettant l'introduction de matériau frais.
- [0119] Avantageusement, le matériau de rétention physico-chimique utilisé peut alors être

détruit, par exemple par incinération, ou régénéré par des procédés de régénération thermique qui permettent également la destruction des molécules amphiphiles, ou par des procédés de destruction tel que la cavitation, l'oxydation, le procédé de Fenton. La destruction du matériau de rétention physico-chimique usé, par exemple par incinération, présente l'avantage de ne pas générer d'effluent liquide pollué qui nécessiterait un traitement ultérieur.

- [0120] Le matériau de rétention physico-chimique peut être choisi parmi (i) un polymère de cyclodextrine, en particulier un polymère de cyclodextrine poreux, supporté ou non sur un substrat solide, (ii) du charbon actif, en particulier du charbon actif granulé ou en poudre, (iii) des argiles organiques, en particulier celles chargées positivement, (iv) des argiles inorganiques-organiques, en particulier chargées positivement, (v) des polymères de structure poreuse, capables ou non d'échange ionique, (vi) du biochar ou du biochar activé, (vii) des fibres de carbone, (viii) des fibres de polyacrylonitrile, (ix) des zéolithes, (x) de la silice, notamment de la silice macroporeuse, (xi) une combinaison de deux ou plusieurs des matériaux précités.
- [0121] Le matériau de rétention physico-chimique est typiquement choisi en fonction du type de molécules amphiphiles à traiter et il pourra également être sélectionné en fonction de la composition de l'effluent aqueux. Le choix peut être fait en fonction de la littérature existante ou en fonction d'essais réalisés en laboratoire. La quantité de matériau de rétention à utiliser peut être choisie en fonction du débit d'effluent liquide à traiter et de la quantité de contaminants amphiphiles à éliminer.
- [0122] Des matériaux de rétention chimique utilisables dans la présente invention sont par exemple décrits dans le document WO2022/018613 incorporé par référence. Les caractéristiques principales des familles de matériau utilisables sont rappelées ci-après.
- [0123] (i) Polymères de cyclodextrine et polymères de cyclodextrine supportés ou non sur un substrat solide.
- [0124] Les cyclodextrines (ci-après dénommées "CD") sont un groupe de produits naturels structurellement apparentés, formés lors de la digestion bactérienne de la cellulose. Les cyclodextrines utilisées dans la présente invention peuvent inclure des dérivés de cyclodextrine. Les polymères de cyclodextrine sont constitués de deux ou plusieurs macromolécules de cyclodextrine liées entre elles de manière covalente à l'aide d'un agent de réticulation. Ces macromolécules de cyclodextrine peuvent être des CD naturels ou synthétisés, et éventuellement leurs dérivés.
- [0125] (ii) Charbon actif
- [0126] Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Il peut être produit de manière connue par pyrolyse de précurseurs d'origine naturelle (bois, écorces, coques de noix de coco, charbon, tourbe, coton, matières organiques d'origines diverses, etc.) ou d'origine synthétique

(polyacrylonitrile (PAN), fibres aramides, etc.), cette étape de pyrolyse étant suivie d'une étape d'activation chimique ou physique. Le charbon actif est généralement efficace pour éliminer les PFAS à longue chaîne par interaction hydrophobe tel que les PFOS. Le charbon actif en poudre (PAC), en poudre superfine (SAC) ou en granulés (GAC) peut être utilisé pour l'élimination des PFAS et autres molécules amphiphiles.

[0127] (iii) Argiles organiques / (iv) argiles inorganiques-organiques

[0128] Les minéraux argileux sont des phyllosilicates présentant une structure naturelle en couches dans laquelle des structures ou des feuillets chargés négativement sont maintenus ensemble par des cations monovalents (sodium, potassium, lithium, ...) ou bivalents (calcium, magnésium, baryum...) ou d'autres cations inorganiques situés dans des galeries anioniques entre les feuillets. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations organiques/inorganiques.

[0129] Dans la présente invention, des argiles modifiées, incluant les argiles organiques (phyllosilicates auxquels on a ajouté au moins un modificateur organique) et les argiles inorganiques-organiques, peuvent être utilisées pour l'élimination des molécules amphiphiles telles que les PFAS, par exemple les PFOS ou les PFOA. De préférence, pour améliorer l'efficacité de l'élimination des PFAS, les argiles organiques peuvent être modifiées par au moins un modificateur cationique, en particulier un cation organique.

[0130] (v) Polymères de structure poreuse

[0131] Les polymères de structure poreuse, capables ou non d'échange ionique, incluent par exemple le polymère Mycelx® et les résines échangeuses d'anions, notamment les résines échangeuses d'anions fortement basiques.

[0132] Les résines échangeuses d'anions ont une matrice polymère qui peut être choisie parmi les polymères polyacryliques, les polymères polystyrènes, les copolymères polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB). Avantageusement, des résines anioniques fortement basiques peuvent être choisies pour l'élimination des PFAS, en particulier des PFAS à chaîne courte. De plus, le groupe fonctionnel peut de préférence être hydrophobe pour l'efficacité de l'élimination des PFAS.

[0133] (vi) Biochar, activé ou non

[0134] Le biochar peut également être utilisé pour l'élimination des molécules amphiphiles et notamment des PFAS. Le biochar peut être un biochar de biomasse pyrolysé, un biochar de biomasse produit par carbonisation hydrothermique, ou une combinaison de ceux-ci. La biomasse peut être choisie parmi les déchets de cultures agricoles, les déchets forestiers, les algues, les déchets animaux ou humains, les déchets industriels, les déchets municipaux, les déchets de digesteurs anaérobies, les matières végétales cultivées pour la production de biomasse, ou une combinaison de ceux-ci.

[0135] Le biochar peut comprendre une poudre ou un granulé de sel métallique. Le sel

métallique peut comprendre du fer, de l'aluminium, du calcium, du magnésium, du manganèse, du zinc, du cuivre ou une combinaison de ceux-ci, et dans certains exemples, le sel métallique comprend des cations ferreux ou ferriques, des anions ferrates ou une combinaison de ceux-ci. Dans des modes de réalisation particuliers, le sel métallique comprend du chlorure ferrique.

[0136] (vii) Fibres de carbone

[0137] Les fibres de carbone peuvent également être utilisées pour l'élimination des molécules amphiphiles et notamment des PFAS. Les fibres de carbone sont des fibres de diamètre généralement compris entre environ 5 à 10 micromètres composées principalement de carbone. Leur longueur est typiquement inférieure à 150 µm.

[0138] (viii) Fibres de polyacrylonitrile

[0139] Les fibres de polyacrylonitrile (PAN) sont des fibres d'un polymère faisant partie de la famille des acryliques. Ce polymère est notamment utilisé pour ses propriétés d'adsorption de différents composés contenus dans des effluents aqueux.

[0140] Ces fibres peuvent optionnellement être fonctionnalisées, par exemple pour rendre leur surface cationique. On pourra par exemple utiliser des fibres de PAN dont la surface est fonctionnalisée par un groupement amidoxime (-CNH₂NOH).

[0141] Le diamètre moyen des fibres de PAN, fonctionnalisées ou non, est typiquement de 500 à 600nm.

[0142] (ix) Zéolithes et (x) silice

[0143] Les zéolithes sont des aluminosilicates de structure poreuse. On pourra utiliser des zéolithes d'origine naturelle ou synthétique, généralement d'origine synthétique, avec des tailles de pores spécifiques. On pourra également utiliser de la silice, et notamment de la silice macroporeuse comportant typiquement des pores de diamètre supérieur à 50nm, fonctionnalisée ou non.

[0144] Etape de séparation

[0145] Le procédé comprend enfin une étape de séparation de la phase flottante présente à la surface de l'effluent aqueux situé à l'intérieur de l'enceinte, à savoir à l'interface entre l'effluent aqueux et l'air. La phase flottante contient les bulles associées aux molécules amphiphiles ainsi que les molécules amphiphiles arrangées en micelles qui sont remontées à la surface de l'effluent aqueux.

[0146] L'étape de séparation est mise en œuvre de manière usuelle par un dispositif de séparation pouvant par exemple comprendre une conduite d'évacuation vers laquelle la phase flottante peut être poussée généralement au moyen d'un dispositif de débordement ou de raclage prévu à cet effet.

[0147] Dans un mode de réalisation, une partie au moins de la phase flottante séparée est renvoyée à l'intérieur de l'enceinte. Avant d'être renvoyée à l'intérieur de l'enceinte de flottation, la phase flottante est de préférence préalablement dégazée dans un bac de

stockage.

- [0148] La recirculation de la phase flottante permet de limiter les rejets sous forme liquide et également de favoriser la formation de micelles puisque la concentration en molécules amphiphiles capable de former des micelles augmente en additionnant la phase flottante et l'effluent aqueux. Les mousses de la phase flottante peuvent être recirculées sous forme de mousses ou sous forme de liquide (après dégazage).
- [0149] Lors de cette recirculation des mousses, des boues peuvent se déposer au fond du bac de stockage. Ces boues peuvent alors être évacuées, ce qui permet d'éviter que les matières en suspension qui se sont accumulées dans l'enceinte de flottation ne soient réintroduites à l'intérieur de l'enceinte et perturbent la flottation.
- [0150] On pourra prévoir de contrôler la quantité de phase flottante réinjectée à l'intérieur de l'enceinte de flottation et/ou sa durée d'injection afin d'atteindre et/ou de maintenir au moins une concentration cible en au moins un contaminant à l'intérieur de l'enceinte.
- [0151] A cet effet, on pourra réguler la quantité de phase flottante, optionnellement dégazée, injectée à l'intérieur de l'enceinte et/ou la durée de cette injection (injection de manière continue ou non dans le temps). Ceci peut notamment être mis en œuvre au moyen d'un système de contrôle, d'au moins une vanne contrôlant l'injection de la phase flottante (dégazée ou non) à l'intérieur de l'enceinte, et optionnellement d'au moins un capteur de mesure de concentrations en contaminants.
- [0152] La concentration cible correspond typiquement à une concentration micellaire critique au-delà de laquelle un contaminant chimique a tendance à flocculer naturellement. Lorsque le contaminant est un contaminant biologique, cette concentration cible correspond à une concentration au-delà de laquelle les microorganismes ont tendance à former des agrégats naturellement. Ces concentrations cibles peuvent être déterminées par des essais et/ou des simulations.
- [0153] On pourra ainsi envisager un ou plusieurs des contrôles suivants :
- [0154] - une injection de la totalité de la phase flottante (dégazée ou non), le système de contrôle ne régulant alors que la durée d'injection (qui peut être continue dans le temps ou non),
- [0155] - l'injection d'une quantité précise de la phase flottante (dégazée ou non) de manière continue, le système de contrôle ne régulant alors que la quantité injectée,
- [0156] - l'injection d'une quantité précise pendant une durée déterminée (continue ou non) de la phase flottante (dégazée ou non), le système de contrôle régulant à la fois la quantité injectée et la durée d'injection.
- [0157] Dans tous les cas, le système de contrôle pourra être programmé pour augmenter la quantité injectée et/ou la durée d'injection lorsque la concentration d'au moins un contaminant est inférieure à la concentration cible, ou à l'inverse, réduire la quantité injectée et/ou la durée d'injection lorsque la concentration d'au moins un contaminant

est supérieure à la concentration cible pour ce contaminant.

[0158] Le système de contrôle peut ainsi être configuré, notamment programmé, pour la mise en œuvre du contrôle de la quantité de phase flottante injectée et/ou de la durée d'injection, par exemple en fonction de modèles ou simulations. Il s'agit par exemple d'un système automatisé d'intégration et de conversion de données.

[0159] Le système de contrôle comprend typiquement un ou plusieurs processeurs, par exemple un microprocesseur, un microcontrôleur ou autre. Il comprend également des interfaces de sortie ou d'entrée/sortie. Il peut s'agir d'interfaces de communication sans fil (Bluetooth, WIFI ou autre) ou des connecteurs (port réseau, port USB, port série, port Firewire®, port SCSI ou autre). Ces interfaces d'entrée et/ou sortie peuvent former des moyens de communication, optionnellement bidirectionnels, entre le système de contrôle, la ou les vannes contrôlant l'injection de la phase flottante (dégazée ou non) à l'intérieur de l'enceinte, et éventuellement un ou plusieurs capteurs.

[0160] Le système de contrôle peut également comprendre des moyens de stockage qui peuvent être une mémoire vive (RAM), une mémoire morte programmable effaçable électriquement (EEPROM), une mémoire flash, une mémoire externe ou autre. Ces moyens de stockage peuvent, entre autres, stocker des données reçues, des valeurs mesurées, des valeurs calculées, une base de données, des modèles, et un ou plusieurs programmes informatiques.

[0161] L'effluent aqueux traité (purifié), quant à lui, est évacué lors d'une étape c) de récupération dans une zone proche du fond de l'enceinte par au moins une conduite d'évacuation. Il peut être réutilisé pour générer les bulles, ce qui permet de diminuer la consommation d'énergie pour former les bulles.

[0162] Les étapes a) et b) (et c)) du procédé selon l'invention sont typiquement mises en œuvre de manière continue. Les étapes a) et c) sont typiquement mises en œuvre simultanément. L'étape b) de séparation peut débuter dès la formation d'une phase flottante, pendant l'étape a) de flottation.

[0163] Selon la qualité de l'effluent souhaitée, on pourra prévoir de soumettre l'effluent aqueux traité à nouveau à des étapes de flottation a) et séparation b). Ceci peut être réalisé dans une autre enceinte de flottation ou dans la même enceinte. L'effluent aqueux purifié peut être utilisé comme eau potable, éventuellement après avoir été soumis à des traitements de purification supplémentaires, ou être rejeté dans la nature.

Description des dessins

[0164] L'invention sera mieux comprise en référence à la figure unique, qui montrent un mode de réalisation exemplaire de l'invention.

[0165] La [Fig.1] représente l'installation de traitement d'un effluent aqueux liquide par flottation selon un mode de réalisation de l'invention.

- [0166] Sur la figure, les flèches représentent la direction de circulation du flux d'effluent aqueux à l'intérieur de l'enceinte de flottation.
- [0167] En référence à la [Fig.1], l'installation de traitement 1 comprend une enceinte de flottation 30 raccordée à une conduite d'alimentation 20 d'un effluent aqueux. La conduite d'alimentation 20 est équipée d'un dispositif de mise en circulation 21 du liquide au sein de l'enceinte de flottation tel qu'une pompe. Bien entendu, selon la taille de l'enceinte, une ou plusieurs conduites d'alimentation et/ou dispositifs de mise en circulation sont envisageables.
- [0168] Optionnellement, l'installation comprend une capacité de stockage 40 d'un composé chimique tel qu'un composé d'aide à la floculation, à la coagulation, un surfactant ou un composé de modification du pH. La capacité de stockage 40 est reliée fluidiquement à l'enceinte de flottation 30 et notamment à la conduite d'alimentation 20 par une conduite 41. Selon la nature et le nombre de composés chimiques à ajouter, on pourra prévoir une ou plusieurs capacités de stockage 40. La conduite 41 pourra être équipée d'une vanne ou similaire pour la régulation de la quantité de composé chimique ajoutée.
- [0169] L'enceinte de flottation 30 est généralement séparée en plusieurs parties, tel que représenté [Fig.1]. L'invention n'est toutefois pas limitée à un type d'enceinte de flottation spécifique présentant un nombre de parties particulier, tout type d'enceinte de flottation étant utilisable. En général, l'enceinte de flottation peut comprendre une zone optionnelle de coagulation et/ou floculation comprenant au moins une entrée par laquelle entre l'effluent à traiter et au moins une sortie, une zone dans laquelle les bulles sont générées par le dispositif de génération de bulles comprenant au moins une entrée recevant l'effluent à traiter, sortant éventuellement de la zone de coagulation/floculation, et une sortie, et une zone de flottation comprenant au moins une entrée raccordée à la sortie de la zone de génération de bulles et au moins une sortie d'évacuation de l'eau traitée et une sortie d'évacuation de la phase flottante. Typiquement, le système de rétention physico-chimique est situé dans la zone de flottation. Selon la nature de l'effluent à traiter la zone de coagulation et/ou floculation peut être omise.
- [0170] Dans l'exemple représenté, la conduite d'alimentation 20 alimente une première partie 31 de l'enceinte de flottation. Dans le mode de réalisation représenté, la première partie 31 comprend un mélangeur 32, utile notamment dans le cas où un composé chimique a été ajouté ou dans le cas où la phase flottante est recirculée au sein de l'installation 1, pour obtenir un mélange homogène. Cette première partie forme une zone de coagulation et/ou floculation qui peut être omise selon la nature de l'effluent.
- [0171] L'effluent aqueux circule ensuite dans une deuxième partie 33 de l'enceinte de

flottation, typiquement séparée de la première partie 31 par une paroi 34a s'étendant depuis le fond de l'enceinte. La deuxième partie 33 comprend une paroi de délimitation 34b ménageant un passage avec le fond de l'enceinte pour le fluide : le fluide circule ainsi de manière descendante (en direction du fond de l'enceinte) lorsqu'il entre dans la deuxième partie, puis de manière ascendante (en direction de la surface de l'effluent aqueux) jusqu'à ce qu'il quitte la deuxième partie 33. La deuxième partie 33 présente également un dispositif de génération de bulles 50 apte à générer un lit de bulles à l'intérieur du liquide présent dans l'enceinte.

Préférentiellement, le dispositif de génération de bulles 50 est installé en partie basse de l'enceinte, dans une zone dans laquelle l'effluent aqueux circule en direction de la surface du liquide présent dans l'enceinte. Selon les dimensions de l'enceinte, un ou plusieurs dispositifs de génération de bulles 50 peut être présent dans cette deuxième partie qui forme une zone de génération de bulles.

[0172] Le dispositif de génération de bulles 50 comprend ici une conduite d'alimentation 51 au sein de l'enceinte de flottation d'un liquide sursaturé en gaz à l'aide d'un dispositif 52 apte à sursaturer de gaz un liquide, pouvant être situé à l'extérieur ou à l'intérieur de l'enceinte de flottation 30. Le dispositif 52 est alimenté en gaz par une conduite 53 et reçoit via une conduite 54 une partie de l'effluent aqueux traité (purifié) récupéré en sortie de l'enceinte de flottation 30. Le dispositif 52 est ajusté et contrôlé selon le débit d'effluent liquide, le type de gaz injecté et la taille des bulles générées souhaitée. Optionnellement, une capacité de stockage 60 d'un composé chimique tel qu'un composé d'aide à la floculation et/ou coagulation et/ou à la flottation, reliée fluidiquement à la conduite 54 peut être présente.

[0173] L'enceinte de flottation 30 comprend, enfin, une troisième partie 35 formant une zone de flottation dans laquelle l'effluent aqueux circule en direction du fond de l'enceinte. Cette troisième partie est séparée de la deuxième partie par une paroi de délimitation 34c s'étendant depuis le fond de l'enceinte. Dans cette troisième partie 35, à la surface de l'effluent liquide, une phase flottante 36a est constituée comprenant les bulles ainsi que des molécules amphiphiles conformées en micelles remontées à la surface. Sous cette phase flottante 36a, le liquide présent comprend une zone 36b (représentée par des hachures sur la figure) dans laquelle se trouvent les bulles, cette zone 36b formant ainsi le lit de bulles généré par le dispositif de génération de bulles 50.

[0174] La troisième partie 35 comprend un système de rétention physico-chimique 37 comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique. Ce système 37 est maintenu solidaire à l'intérieur de l'enceinte. Préférentiellement, le système de rétention 37 est installé au sein de la zone 36b dans laquelle se trouvent les bulles, et avantageusement entièrement dans le lit de bulles, tel que représenté sur la figure.

Optionnellement, en fonction de la nature du matériau de rétention physico-chimique, un dispositif d'extraction 70 du matériau de rétention physico-chimique est installé pour extraire le matériau de rétention physico-chimique usé à intervalle de temps déterminés. Le matériau de rétention physico-chimique usé peut alors être régénéré thermiquement ou en utilisant d'autres procédés tels que la cavitation, l'oxydation, la centrifugation en désorbant les molécules amphiphiles, ou bien détruit.

- [0175] Dans l'exemple représenté, le système de rétention physico-chimique 37 comprend un ou plusieurs matériaux de rétention physico-chimique sous forme particulière disposé en lit 37a entre deux dispositifs de maintien 37b, 37c, par exemples des plaques perforées ou des grilles présentant des passages traversants de plus petite dimension que les particules du ou des matériaux de rétention. L'invention n'est toutefois pas limitée à ce mode de réalisation. Notamment, un seul dispositif de maintien peut être prévu : lorsque le matériau de rétention physico-chimique particulière est plus dense que le liquide à traiter et a naturellement tendance à sédimenter, on peut se contenter du dispositif de maintien 37c. A l'inverse, si le matériau de rétention physico-chimique particulière est moins dense et que le flux d'effluent ne l'entraîne pas vers le fond de l'enceinte, on peut se contenter du dispositif de maintien 37b. On pourrait en outre remplacer, en partie ou totalement, le matériau particulière par un matériau sous forme de mousse et/ou de gel, et/ou encore sous forme de fibres fixées à un dispositif de maintien similaire aux dispositifs de maintien 37b, 37c, disposé transversalement à la direction du flux, ou bien disposé parallèlement à la direction du flux. Enfin, ces différents modes de réalisation peuvent être combinés entre eux.
- [0176] Au fond de la troisième partie 35 de l'enceinte de flottation 30, une conduite d'évacuation 38 de l'effluent aqueux traité (purifié) est installée. Cette conduite d'évacuation 38 peut être disposée entre le fond de l'enceinte et un plancher (non représenté) présentant des passages laissant passer l'effluent. Elle est ainsi située en dehors du lit de bulles de la zone 36b et du système de rétention chimique 37, sous ces derniers. Selon les dimensions de l'enceinte, une ou plusieurs conduites d'évacuation 38 peuvent être prévues.
- [0177] L'effluent aqueux traité est ensuite rejeté dans l'environnement, davantage traité, et/ou en partie réutilisé par le dispositif de génération de bulles 50.
- [0178] Enfin, l'installation 1 comprend un dispositif 80 de séparation d'une phase flottante à la surface du liquide présent dans l'enceinte de flottation 30.
- [0179] Le dispositif de séparation 80 comprend ici une conduite 81 d'évacuation d'une partie de la phase flottante.
- [0180] Selon les dimensions de l'enceinte, un ou plusieurs dispositifs 80 de séparation peut être présent. L'invention n'est en outre pas limitée par un dispositif de séparation

spécifique, et tout dispositif apte à séparer une phase flottante dans une enceinte de flottation peut être utilisé (dispositif à raclage, à débordement,...).

- [0181] Cette phase flottante peut être éliminée ou avantageusement recyclée dans le procédé tel que décrit ci-après.
- [0182] Dans l'exemple représenté, l'installation 1 comprend ainsi une conduite de recirculation 82 reliant fluidiquement le dispositif de séparation 80 de la phase flottante à la première partie 31 de l'enceinte de flottation 30. Optionnellement, un bac de stockage 83 relié fluidiquement à la conduite de recirculation 82 est installé entre le dispositif de séparation 80 et l'enceinte de flottation 30. Optionnellement, dans ce bac 83, la mousse de la phase flottante peut se reliquéfier naturellement ou de manière forcée en utilisant un procédé de centrifugation ou par ultrason. Les boues sédimentées sont également avantageusement extraites périodiquement au fond de ce bac par une conduite 84. Selon les dimensions de l'enceinte, une ou plusieurs conduites d'évacuation 81 et/ou conduites de recirculation 82 et/ou bac de stockage 83 peuvent être prévus.
- [0183] Un système de contrôle 90 relié à une vanne 91 montée sur la conduite de recirculation 282 permet de contrôler la quantité de phase flottante renvoyée à l'intérieur de l'enceinte, et/ou la durée de son injection. en l'absence de bac de dégazage, cette vanne 91 peut être montée sur la conduite 81. Ce contrôle permet d'améliorer l'efficacité du procédé et de l'installation de traitement dans la mesure où il peut permettre d'atteindre plus rapidement, ou de manière plus fiable, des concentrations en contaminants chimiques supérieures à des concentrations micellaires critiques et/ou des concentrations en contaminants biologiques supérieures à des concentrations à laquelle ces contaminants flocculent naturellement.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de traitement d'un effluent aqueux liquide par flottation dans une enceinte de flottation (30) équipée d'au moins un dispositif (50) de génération de bulles apte à générer un lit de bulles (36b) à l'intérieur du liquide présent dans l'enceinte de flottation (30), l'effluent aqueux contenant des molécules amphiphiles, le procédé comprenant :

- une étape de flottation au cours de laquelle l'effluent aqueux est introduit et mis en circulation à l'intérieur de l'enceinte de flottation (30), et mis en contact avec le lit de bulles (36b) générées par l'au moins un dispositif (50) de génération de bulles, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surface des bulles,
- une étape de séparation d'une phase flottante (36a) située à l'intérieur de l'enceinte de flottation (30) à la surface de l'effluent aqueux, la phase flottante (36a) contenant les bulles associées aux molécules amphiphiles remontées à la surface de l'effluent aqueux, ledit procédé étant caractérisé en ce que, lors de l'étape de flottation, l'effluent aqueux et les bulles associées aux molécules amphiphiles entraînées par l'effluent aqueux traversent un système de rétention physico-chimique (37) situé à l'intérieur de l'enceinte de flottation (30), au moins en partie, de préférence totalement, à l'intérieur du lit de bulles (36b) et maintenu solidaire de ladite enceinte (30), le système de rétention physico-chimique (37) comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir au moins une partie des molécules amphiphiles présentes dans l'effluent aqueux, au moins une partie des molécules amphiphiles adhérant à la surface desdites bulles étant retenues sur une surface du matériau de rétention physico-chimique et/ou à l'intérieur de pores dudit matériau de rétention physico-chimique.

[Revendication 2]

Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'au moins un matériau de rétention physico-chimique est sous forme particulaire, sous forme de mousse, sous forme de gel ou sous forme de fibres.

[Revendication 3]

Procédé de traitement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'au moins un matériau de rétention physico-chimique comprend une pluralité de pores et, lors de l'étape de flottation, on génère des bulles dont les dimensions sont inférieures à la dimension d'au moins

- un pore de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend, à des intervalles de temps déterminés, une étape de remplacement d'au moins une partie de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une des caractéristiques suivantes :
- lors de l'étape de flottation, la génération de bulles est discontinuée dans le temps,
 - lors de l'étape de flottation, les bulles sont générées en utilisant un gaz choisi parmi l'air, l'ozone, le diazote, le dioxygène, le dichlore, et le dioxyde de chlore.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une partie au moins de la phase flottante séparée est renvoyée à l'intérieur de l'enceinte (30).
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'au moins une partie de la phase flottante séparée est dégazée dans un bac de stockage (83) avant d'être renvoyée à l'intérieur de l'enceinte (30), et optionnellement des boues déposées au fond du bac de stockage (83) sont évacuées.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une des caractéristiques suivantes :
- au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la flottation, un composé d'aide à la coagulation, un composé d'aide à la floculation et un composé de modification du pH est ajouté à l'effluent aqueux avant son entrée à l'intérieur de l'enceinte (30),
 - au moins un composé chimique choisi parmi un composé d'aide à la flottation, un composé d'aide à la floculation et un composé d'aide à la coagulation est introduit à l'intérieur de l'enceinte (30) par le dispositif (50) de génération de bulles.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les molécules amphiphiles sont choisies parmi les substances perfluoroalkylées et les substances polyfluoroalkylées.
- [Revendication 10] Installation (1) de traitement par flottation d'un effluent aqueux liquide contenant des molécules amphiphiles, l'installation comprenant une enceinte de flottation (30), au moins un dispositif (21) de mise en circulation du liquide au sein de l'enceinte de flottation, au moins un dispositif (50) de génération de bulles apte à

générer un lit de bulles (36b) à l'intérieur du liquide présent dans l'enceinte de flottation (30), au moins un dispositif de séparation (80) d'une phase flottante à la surface du liquide présent dans l'enceinte de flottation (30), caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, à l'intérieur de l'enceinte et maintenu solidaire de ladite enceinte, un système de rétention physico-chimique (37) comprenant au moins un matériau de rétention physico-chimique apte à retenir au moins une partie des molécules amphiphiles présentes dans ledit effluent aqueux liquide, ledit système de rétention physico-chimique étant situé au moins en partie, de préférence totalement, à l'intérieur du lit de bulles généré au sein du liquide présent dans l'enceinte de flottation par le dispositif (50) de génération de bulles.

[Revendication 11]

Installation (1) selon la revendication 10, caractérisée en ce que le système de rétention physico-chimique (37) comprend au moins un matériau de rétention physico-chimique sous forme particulaire, de mousse ou de gel et au moins un dispositif de maintien (37b, 37c) solidaire de l'enceinte s'étendant transversalement à une direction de circulation du flux de liquide à l'intérieur de l'enceinte, le dispositif de maintien présentant une pluralité de passages traversants dont les dimensions sont inférieures aux dimensions de l'au moins un matériau de rétention physico-chimique.

[Revendication 12]

Installation (1) selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le système de rétention physico-chimique (37) comprend au moins un matériau de rétention physico-chimique sous forme de fibres et au moins un dispositif de maintien solidaire de l'enceinte et formant un support auquel sont fixées les fibres.

[Revendication 13]

Installation (1) selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une des caractéristiques suivantes :

- au moins une conduite d'évacuation (38) de l'effluent aqueux purifié débouchant dans l'enceinte de flottation (30) en dessous du système de rétention chimique (37), en dehors du lit de bulles (36b) généré par le dispositif (50) de génération de bulles,

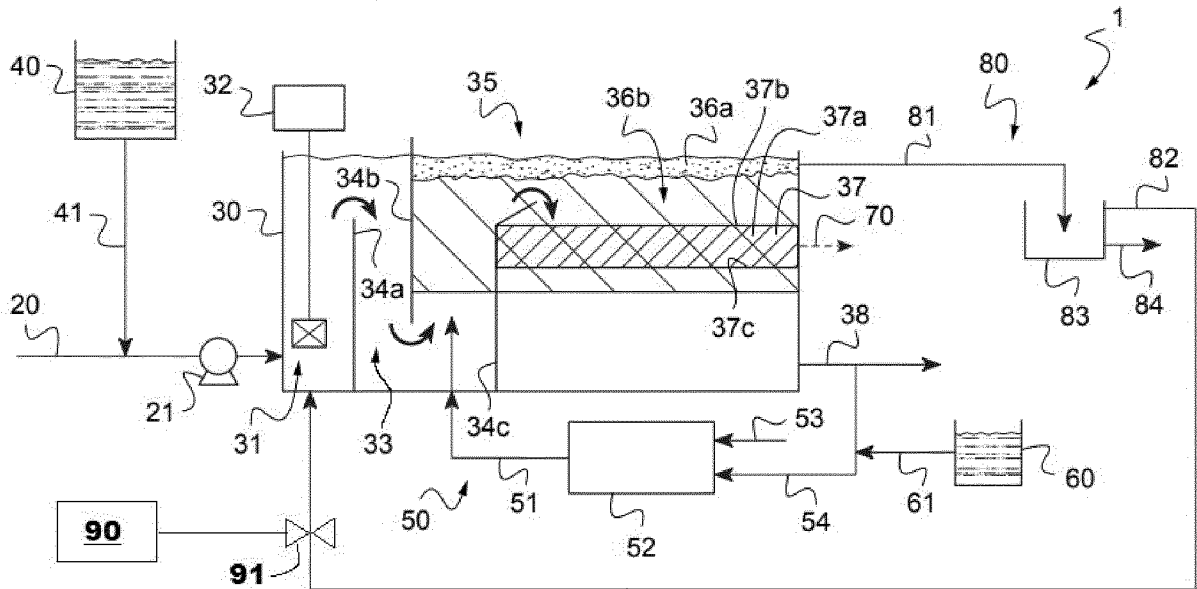
- au moins une conduite de recirculation (82) reliant fluidiquement l'au moins un dispositif (80) de séparation de la phase flottante à l'enceinte de flottation (30), optionnellement au moins un bac de stockage (83) relié fluidiquement à ladite conduite de recirculation (82) entre le dispositif (80) de séparation et l'enceinte de flottation

(30),

- au moins une capacité de stockage (40) d'un composé chimique relié fluidiquement à l'enceinte de flottation (30),

- au moins une capacité de stockage (60) d'un composé chimique relié fluidiquement au dispositif (50) de génération de bulles.

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/065631**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C02F 1/28(2023.01)i; **C02F 1/40**(2023.01)i; **B03D 1/02**(2006.01)i; **C02F 1/52**(2023.01)n; **C02F 1/66**(2023.01)n;
C02F 101/30(2006.01)n; **C02F 1/24**(2023.01)n

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; B01D; B03D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107935236 A (UNIV SICHUAN SCI & ENG; ZHONGHAO CHENGUANG RES INST CHEMICAL IND) 20 April 2018 (2018-04-20) paragraphs [0005], [0006], [0011] - [0014] paragraphs [0056] - [0060]; example 8	1-13
X	KR 20070037721 A (HAN SANG BAE [KR]) 06 April 2007 (2007-04-06) figures 1-4 pages 5-6	1-13
A	CN 114014459 A (HANGZHOU HUIHUI TECH CO LTD) 08 February 2022 (2022-02-08) figure 1 paragraphs [0003], [0004], [0011] - [0015]	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories 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

19 June 2024

Date of mailing of the international search report

05 July 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Onel Inda, Santiago

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/065631

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107935236 A	20 April 2018	NONE	
KR 20070037721 A	06 April 2007	NONE	
CN 114014459 A	08 February 2022	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2024/065631

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C02F1/28 C02F1/40 B03D1/02 ADD. C02F1/52 C02F1/66 C02F101/30 C02F1/24		
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 B01D B03D		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 107 935 236 A (UNIV SICHUAN SCI & ENG; ZHONGHAO CHENGUANG RES INST CHEMICAL IND) 20 avril 2018 (2018-04-20) alinéas [0005], [0006], [0011] - [0014] alinéas [0056] - [0060]; exemple 8 -----	1 - 13
X	KR 2007 0037721 A (HAN SANG BAE [KR]) 6 avril 2007 (2007-04-06) figures 1-4 pages 5-6 -----	1 - 13
A	CN 114 014 459 A (HANGZHOU HUIHUI TECH CO LTD) 8 février 2022 (2022-02-08) figure 1 alinéas [0003], [0004], [0011] - [0015] -----	1 - 13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 <p style="text-align: center;">19 juin 2024</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">05/07/2024</p>
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 <p style="text-align: center;">Onel Inda, Santiago</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/065631

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 107935236	A	20-04-2018	AUCUN	

KR 20070037721	A	06-04-2007	AUCUN	

CN 114014459	A	08-02-2022	AUCUN	
