

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 656 812**

② N° d'enregistrement national :

**90 00172**

⑤ Int Cl<sup>5</sup> : B 01 D 17/05; C 10 M 175/04; C 10 N 40:20

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑫ Date de dépôt : 09.01.90.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 12.07.91 Bulletin 91/28.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : *ELF FRANCE, Société anonyme dite — FR.*

⑱ Inventeur(s) : *Zhu Shucui, Aurelle Yves, Cotteret Jacques et Sanvi Yves.*

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : *Timoney Charles Société Nationale Elf Aquitaine Département Propriété Industrielle.*

① Procédé de cassage d'huiles de coupe usagées.

② Procédé de cassage d'huiles de coupes usagées qui sont stabilisées par des tensio-actifs non-ioniques, les huiles de coupe étant formées d'émulsion comprenant de 1 à 10 % d'huile pour 90 à 99 % d'eau.  
Selon l'invention, on ajoute à l'émulsion un tensioactif anionique et un électrolyte de cation trivalent.

**FR 2 656 812 - A1**



La présente invention a pour objet un procédé de cassage d'huiles de coupe usagées et, plus particulièrement, un procédé de cassage d'émulsions stabilisées par des tensio-actifs non ioniques.

5 Une huile de coupe est un mélange d'huile minérale, d'agents tensio-actifs, des cotensio-actifs et de nombreux additifs divers (bactéricides, agents extrême pression, agents d'onctuosité, agents anti-corrosion, agents mouillants, etc...). Cet ensemble de constituants  
10 émulsionnables en toutes proportions avec l'eau et couramment utilisé à des concentrations variant de 1 à 10 % d'huile pour 90 à 99 % d'eau. Les émulsions d'huile de coupe sont employées dans toutes les opérations d'usinage, de mise en forme de métaux et sciage de pierres pour assurer au niveau  
15 de l'outil de coupe les fonctions suivantes :  
- lubrification et réduction des frottements,  
- refroidissement,  
- diminution de l'usure et de la corrosion,  
- évacuation des impureté (copeaux, poussières ...).

20 Ces émulsions travaillent en circuit fermé sur les machines-outils jusqu'à ce qu'elles perdent leur efficacité au fil des mois à cause d'une lente dégradation bactérienne et du fait de leur contamination avec des impuretés. Aussi périodiquement, il est nécessaire de procéder à leur  
25 remplacement. La pollution organique occasionnée par un rejet direct de ces émulsions usées dans les milieux naturels peut être dommageable pour l'environnement. Il se pose donc le problème du traitement de ces émulsions d'huiles de coupe usagées.

30 Les émulsions stabilisées ne peuvent pas être traitées par les procédés classiques de séparation utilisés pour les émulsions non stabilisées à savoir : la décantation, la flottation, la coalescence à lit granulaire ou fibreux ou les hydrocyclones, car les gouttelettes d'huile sont trop  
35 petites pour pouvoir se séparer par décantation. De plus, la présence des agents tensio-actifs et des cotensio-actifs s'oppose à toute coalescence entre les gouttelettes d'huile du fait de l'existence d'une barrière électrique ou mécanique.

Aussi pour séparer ces émulsions, on est obligé d'utiliser des traitements qui permettent de les déstabiliser puis de les séparer.

Les émulsions stabilisées par des tensio-actifs non ioniques constituent un domaine spécial des émulsions car leurs comportements sont différents de ceux des émulsions stabilisées par des tensio-actifs ioniques. Ce phénomène est lié au fait que les mécanismes de stabilisation sont différents dans les deux types d'émulsions. En effet, dans les émulsions de type non-ionique, le film interfacial de tensio-actif joue un rôle de barrière mécanique, alors que dans les émulsions de type ionique ce film interfacial joue le rôle de barrière électrique.

TOMITA et al. décrivent dans le document JP 62,227,413 une technique de séparation des émulsions stabilisées par des tensio-actifs non ioniques qui consiste à électrolyser les émulsions mélangées avec un agent de séparation qui se compose d'un ou plusieurs des produits suivants :

- composés aromatiques contenant des groupes carboxyliques, sulfoniques et éventuellement hydroxydes,
- polymères colloïdes contenant des groupes carboxyliques sulfoniques, hydroxydes et aminogroupes,
- acides gras, acides alkylbenzène sulfoniques et sulfonate gras.

La présente invention a pour objet un procédé de cassage d'émulsions stabilisées par des tensio-actifs non-ioniques qui soit simple, efficace et facile d'utilisation.

Pour ce faire, l'invention propose un procédé de cassage d'émulsions stabilisées par des tensio-actifs non-ioniques, l'émulsion comprenant de 1 à 10 % d'huile pour 90 à 99 % d'eau, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'émulsion un tensio-actif anionique et un électrolyte de cation trivalent.

L'invention sera maintenant décrite à titre non limitatif en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un graphique de l'évolution de l'efficacité de séparation,

- la figure 2 est un graphique représentant les différentes zones de séparation d'une émulsion en fonction des doses du tensio-actif anionique et d'électrolyte ajoutés,
- la figure 3 est un graphique analogue à celui de la figure 1 et concerne un deuxième exemple de l'invention,
- la figure 4 est un graphique analogue à celui de la figure 2 concernant le deuxième exemple, et
- les figures 5 à 8 sont des graphiques montrant l'évolution de la concentration résiduaire de la solution.

10 Dans les exemple qui suivent, les expériences ont été réalisées sur une émulsion d'huile de coupe qui est une émulsion secondaire laiteuse. Cette émulsion contient une huile formée de 80 % d'huile minérale et 20 % de tensio-actifs non-ioniques composés d'esters de polyglycols et de  
15 nonylephenols ethoxylés.

Dans les exemples qui suivent, selon l'invention, lorsqu'une quantité de tensio-actif anionique et d'électrolyte de cation trivalent en proportion convenable est rajoutée dans l'émulsion non ionique sous agitation, une  
20 coagulation immédiate se produit et les floccs formés se séparent aussitôt de la phase aqueuse par décantation en surface. Après 20 heures de décantation, l'eau épurée est soit limpide et incolore, soit limpide et légèrement colorée.

#### Exemple I :

25 Dans cet exemple, le tensio-actif anionique utilisé est du lauryl sulfate de sodium de type commercial : Mélanol CL30 à 30 % de matières actives commercialisé par la société SEPPIC et l'électrolyte de cation trivalent est du  $\text{FeCl}_3$ .

La figure 1 montre l'évolution de l'efficacité de  
30 séparation en fonction de la concentration de mélanol CL 30 pour différentes concentrations de  $\text{FeCl}_3$ .

Les concentrations représentées pour chaque courbe sont les suivantes :

- 1)  $\text{FeCl}_3 = 0,6 \text{ g/l}$
- 35 2)  $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ g/l}$
- 3)  $\text{FeCl}_3 = 1,2 \text{ g/l}$
- 4)  $\text{FeCl}_3 = 1,5 \text{ g/l}$
- 5)  $\text{FeCl}_3 = 2 \text{ g/l}$

Quand la concentration en  $\text{FeCl}_3$  est inférieure à 600 mg/l, il n'y a pratiquement pas d'effet de déstabilisation. Pour une concentration de  $\text{FeCl}_3 > 600$  mg/l, l'efficacité de séparation augmente avec l'augmentation de la concentration de Mélanol CL 30. Lorsque la concentration de Mélanol CL 30 arrive à 0,6 % en volume, l'efficacité de séparation atteint un maximum de l'ordre de 90 % à 97 %. Il existe donc un seuil minimal, respectivement pour la concentration en  $\text{FeCl}_3$  et pour la concentration de Mélanol CL 30, au-delà duquel l'émulsion peut être cassée.

Pour une concentration de  $\text{FeCl}_3 > 600$  mg/l au-delà de 0,6 % de Mélanol des ajouts plus importants de Mélanol CL 30 ne font plus varier l'efficacité de séparation.

Il existe cependant un seuil maximum au-delà duquel un surdosage en Mélanol CL 30 fait diminuer l'efficacité de séparation en restabilisant l'émulsion. Ce seuil maximum de concentration en Mélanol CL 30 dépend de la concentration en  $\text{FeCl}_3$ . Il est d'autant plus important que la dose de  $\text{FeCl}_3$  est grande.

Ces résultats sont illustrés par la figure 2 qui fait apparaître 4 zones de séparation en fonction des concentrations respectives en  $\text{FeCl}_3$  et en Mélanol CL 30 :

Zone I : c'est une zone de sous-dosage du Mélanol CL 30. Dans cette zone, la concentration de Mélanol CL 30 est insuffisante pour déstabiliser complètement l'émulsion.

Zone II : c'est au contraire une zone de sous dosage de  $\text{FeCl}_3$ . Dans cette zone, la concentration de  $\text{FeCl}_3$  n'est pas assez importante pour casser l'émulsion.

Zone III : c'est la zone optimale de cassage. Dans cette zone, les concentrations des deux agents désémulsifiants sont suffisantes et elles sont en proportions optimales pour déstabiliser entièrement l'émulsion.

Zone IV : c'est une zone de surdosage du Mélanol CL 30. Au-delà d'une concentration maximale ( $C_{\text{max}}$ ), le surdosage de Mélanol restabilise l'émulsion. Cette concentration maximale

évolue suivant une fonction croissante en fonction de la concentration en  $\text{FeCl}_3$  exprimée par l'équation suivante :

$$C_{\max} = 0,432 + 0,002 \text{ FeCl}_3$$

$$R = 0,98$$

- 5 Les résultats de cassage dans la zone optimale III sont regroupés dans le tableau 1 dans lequel sont reportés respectivement pour chaque concentration en  $\text{FeCl}_3$  :
- la dose minimale ( $C_{\min}$ ) et maximale ( $C_{\max}$ ) de Mélanol CL 30 en pourcentage volumique,
  - 10 - l'efficacité de séparation totale ( $E_t$ ),
  - la DTO résiduaire totale ( $\text{DTO}_t$ ) en  $\text{g O}_2/\text{l}$ ,
  - la pollution résiduaire totale ( $\text{HC}_t$ ), soluble ( $\text{HC}_s$ ) et émulsionnée ( $\text{HC}_e$ ) en  $\text{mg/l}$  d'huile soluble de base équivalente,
  - 15 - le pH de l'eau traitée.

$\text{FeCl}_3$ (g/l)	Mélanol CL30		$E_t$ (%)	DTO <sub>t</sub> (g O <sub>2</sub> /l)	[HC <sub>t</sub> ] $\times 10^{-3}$ (mg/l)	[HC <sub>s</sub> ] (mg/l)	[HC <sub>e</sub> ] (mg/l)	pH
	C <sub>min</sub> (%)	C <sub>max</sub> (%)						
0,6	0,6	0,8	87,5-89,5	4,85-5,80	1,92-2,29	730-820	1190-1470	3,0-3,1
1,0	0,6	1,5	97,1-97,3	1,14-1,32	0,46-0,53	360-440	90-100	2,7-3,2
1,2	0,6	2,0	96,8-97,7	1,05-1,46	0,42-0,59	360-390	60-200	2,7-3,0
1,5	0,6	3,0	92,3-97,0	1,37-3,60	0,55-1,42	350-570	120-850	2,6-3,1
2,0	0,6	3,5	95,2-97,4	1,19-2,22	0,48-0,89	400-460	50-490	2,7-2,8

Tableau 1. Résumé des résultats de cassage de l'émulsion de  
25 type non ionique (2 %) par le Mélanol CL 30 et le  $\text{FeCl}_3$

Dans ce tableau  $E_t$  correspond à l'Efficacité totale de séparation, DTO signifie la Demande Totale en Oxygène,  $\text{HC}_t$  correspond à la Concentration résiduaire de l'eau traitée après décantation en  $\text{mg/l}$  d'huile de coupe. Elle correspond  
30 donc à la somme : pollution émulsionnée + pollution soluble.

$\text{HC}_s$  correspond à la concentration résiduaire de l'eau traitée après ultrafiltration en  $\text{mg/l}$  d'huile de coupe ; ce qui correspond à la pollution résiduaire soluble.

$HC_e$  correspond à la concentration d'émulsionnées résiduelles en mg/l d'huile de coupe.

$$HC_t - HC_s = HC_e$$

Ces résultats montrent que, dans la plupart des cas, cette technique donne des efficacités de séparation supérieures à 92 %.

La pollution résiduaire totale est de l'ordre de 500 mg/l correspondant à une DTO résiduaire totale de l'ordre de 1 à 1,5 g  $O_2$ /l. Cette pollution résiduaire totale est constituée essentiellement par la pollution soluble de l'ordre de 400 mg/l.

La concentration de  $FeCl_3$  de 600 mg/l est un cas exceptionnel où l'efficacité de séparation varie de 87,5 % à 89,5 % et est inférieure aux autres malgré la limpidité de l'eau traitée. Ce phénomène est dû à une pollution émulsionnée importante qui est de l'ordre de 1300 mg/l.

Dans tous les cas, l'eau traitée est acide, le pH est de l'ordre de 3, donc une neutralisation est nécessaire avant rejet dans le milieu naturel.

#### 20 Exemple II :

Dans cet exemple, le tensio-actif anionique est également du lauryl sulfate de sodium de type commercial Mélanol V90 à 90 % de matières actives commercialisé par la société SEPPIC et l'électrolyte de cation trivalent est du  $Al_2(SO_4)_3$ . Comme dans l'exemple précédent, l'évolution de l'efficacité de séparation a été déterminée en fonction de la concentration en Mélanol V90 pour différentes concentrations en  $Al_2(SO_4)_3$ . Ces résultats sont représentés sur la figure 3. Les concentrations représentées par chaque courbe sont les suivantes :

- 1)  $Al_2(SO_4)_3 = 2$  g/l
- 2)  $Al_2(SO_4)_3 = 3$  g/l
- 3)  $Al_2(SO_4)_3 = 4$  g/l
- 4)  $Al_2(SO_4)_3 = 6$  g/l

Comme pour l'Exemple I, quatre zones de séparation différentes sont mises en évidence et sont représentées sur la figure 4.

L'évolution de la concentration maximale en Mélanol V90 en fonction de la concentration en  $Al_2(SO_4)_3$  est donnée par la relation suivante :

$$C_{\max} = - 0,333 + 2,75 Al_2(SO_4)_3$$

Les résultats de cassage dans la zone de déstabilisation (Zone III) sont regroupés dans le tableau II.

On constate qu'avec des concentrations en  $Al_2(SO_4)_3$  supérieures à 2 g/l l'efficacité de séparation est supérieure à 92 %, ce qui correspond à une DTO résiduaire de l'ordre de 0,9 à 3,5 g  $O_2$ /l soit une pollution résiduaire totale (Hct) de l'ordre de 370 à 1400 mg/l.

$Al_2(SO_4)_3$ $18H_2O$ (g/l)	Mélanol V90		Et (%)	DTO (g $O_2$ /l)	[Hct] $\times 10^{-3}$ (mg/l)	[HCs] (mg/l)	[HCé] (mg/l)	pH
	Cmin (g/l)	Cmax (g/l)						
2	4	5	79,5-84,5	7,15-9,40	2,84-3,76	640	3120	3,9
3	4	8	93,0-98,0	0,92-3,30	0,37-1,28			
4	4	11	93,3-97,7	1,08-3,10	0,43-1,23	290-390	90-930	4,0-4,1
6	4	16,0	92,5-98,0	0,92-3,50	0,37-1,37	350	20	4,0-4,7

Tableau II. Résumé des résultats de cassage de l'émulsion non ionique par le mélange Mélanol V90 +  $Al_2(SO_4)_3$ .

L'eau traitée est dans ce cas aussi acide et le pH est de l'ordre de 4. Une neutralisation est donc nécessaire.

A priori, on peut envisager trois mécanismes de déstabilisation dans le cassage de l'émulsion non-ionique d'huile soluble par le mélange d'un tensio actif anionique et d'un électrolyte de cation trivalent :

Mécanisme 1 :

Les tensio-actifs anioniques remplacent les tensio-actifs non ioniques à l'interface entre les deux phases, puis l'émulsion stabilisée par les tensio-actifs anioniques est cassée d'une manière classique par l'ajout des électrolytes.

Supposons que ce soit ce mécanisme qui était mis en jeu. Dans ces conditions, l'émulsion aurait dû être déstabilisée par des mélanges des tensio-actifs anioniques avec tous les électrolytes. Or, les mélanges de tensio-actifs anioniques  
5 avec des électrolytes de cations mono et bivalent ne provoquent pas une déstabilisation. Alors on peut en conclure que ce n'est pas ce type de mécanisme qui est mis en jeu lors du cassage.

Mécanisme 2 :

10 Les tensio-actifs anioniques s'adsorbent au niveau du film interfacial localisé autour des gouttelettes d'huile et formé de tensio-actifs non ioniques. Puis les gouttelettes d'huile coagulent par effet de pontage sous l'action des cations métallique trivalents ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) ou bien de leurs  
15 hydroxydes.

Le cas échéant, cet effet de pontage par cations trivalents ou bien de leurs hydroxydes peut être remplacé par des polyélectrolytes cationiques. Pourtant, en remplaçant  $FeCl_3$  et  $Al_2(SO_4)_3$  par un polyélectrolyte cationique de type  
20 Primafloc C3, on n'a pas pu déstabiliser l'émulsion non ionique d'huile soluble. Ce mécanisme est donc exclu.

Mécanisme 3 :

Les tensio-actifs non ioniques sont précipités par une réaction chimique qui se produit sélectivement entre les  
25 tensio-actifs anioniques et des électrolytes de cation trivalent comme  $FeCl_3$  et  $Al_2(SO_4)_3$ .

Pour caractériser ce mécanisme, on a effectué une série d'essais de précipitation de tensio-actifs non ioniques contenue dans l'huile de coupe testée, notées E TA2 par des  
30 mélanges de tensio-actifs anioniques lauryl sulfate de sodium (LSNa), plus des électrolytes. Les essais ont été réalisés à partir d'une solution aqueuse contenant 0,1 % en volume de tensio-actif non-ionique (E TA2).

A) Aspect qualitatif

En premier lieu, on a réalisé une série d'essais qualitatifs. Les résultats sont regroupés dans le tableau dans lequel sont respectivement reportés pour les mélanges 5 (lauryl sulfate + électrolyte) :

- si la décantation se produit après l'ajout des mélanges lauryl sulfate + électrolyte dans la solution de E TA2,
- l'aspect des floccs produits,
- l'aspect de l'eau après la décantation des floccs.

10	Electrolyte	Décantation	Floccs	Eau surnageant
	$\text{FeCl}_3$	oui	gros	limpide
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	oui	gros	limpide
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	non	fins	trouble
15	$\text{NaCl}$	non	fins	trouble
	$\text{CaCl}_2$	non	fins	trouble
	$\text{MgCl}_2$	non	fins	trouble
	$\text{MgSO}_4$	non	fins	trouble

20 Tableau III. Résumé des résultats de précipitation du tensio-actif non ionique E TA2 par le tensio-actif anionique lauryl sulfate de sodium plus des électrolytes.

Ces résultats montrent qu'avec tous les électrolytes, il y a une réaction chimique qui se produit puisque des floccs 25 se forment dans tous les cas. Dans les cas d'emploi de  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , les floccs sont gros et se séparent de la phase aqueuse par décantation et la phase aqueuse est limpide. Par contre avec les électrolytes des cations mono et bivalents, les floccs sont trop fins pour décanter et la solution reste 30 toujours trouble.

A partir de ces résultats, on peut conclure que la réaction qui se produit avec les électrolytes de cation trivalent est différente de celle qui se produit avec des électrolytes de cation mono et bivalent.

5 B) Aspect quantitatif

On a effectué des essais quantitatifs avec quatre électrolytes  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ . Dans ces essais, la concentration initiale de la solution de ETA2 était toujours de 0,1 % en volume et la concentration de LSNa est toujours de 4 g/l.

Les figures 5, 6, 7 et 8 traduisent respectivement les évolutions de la concentration résiduaire de la solution de ETA2 en matière organique après la réaction avec les mélanges de LSNa plus des électrolytes en fonction de la concentration en  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ .

Il est à noter que la concentration résiduaire en matière organique déterminée par DTO comprend non seulement le ETA2 résiduaire mais aussi le LSNa résiduaire, on pourra donc la comparer avec la concentration initiale de la solution en ETA2, elle s'exprime en quantité équivalente de ETA2.

On a montré qu'avec  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , la concentration résiduaire en matière organique peut respectivement s'abaisser jusqu'à 0,006 % et 0,016 %, valeurs beaucoup plus faibles que la concentration initiale de la solution en ETA2. On peut donc en déduire que non seulement le LSNa mais aussi le ETA2 se sont séparés de la phase aqueuse par précipitation.

Cependant, avec  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ , au début, la concentration résiduaire en matière organique diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ , mais quand elle atteint une concentration de l'ordre de 0,1 % qui est la concentration initiale de la solution en ETA2, des ajouts plus importants de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  ne font plus varier la concentration résiduaire en matière organique. Donc,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  ne précipite que le LSNa, pas le ETA2.

En conclusion, le tensio-actif non ionique ETA2 réagit sélectivement avec le mélange de LSNa plus  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en entraînant la formation d'un précipité insoluble dans l'eau.

5 A l'issue de ces tests, on peut conclure que c'est le mécanisme 3 qui est mis en jeu lors du cassage de l'émulsion non ionique d'huile soluble.

Au cours de cette étude, nous avons mis au point une technique originale de cassage des émulsions d'huile soluble  
10 non ionique. Cette méthode de déstabilisation consiste à rajouter à l'émulsion à traiter un mélange d'un tensio-actif anionique plus un électrolyte à cation trivalent ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

D'autres essais ont été réalisés sur d'autres  
15 formulations d'huile de coupe non ionique, notamment des essais ont été réalisés sur les trois formulations suivantes :

	1) Tri-oléate de sorbitan (20 OE)	13,4 %
	Mono-oléate de sorbitan (20 OE)	6,0 %
20	Alcool benzylique	5 %
	Huile minérale naphténique	75,6 %
	2) Tri-oléate de sorbitan (20 OE)	18,9 %
	Mono-oléate de sorbitan (20 OE)	4,5 %
	Cyclohexanol	5,3 %
25	Butyldiglycol	1,0 %
	Huile minérale naphténique	70,3 %
	3) Alcool laurique éthoxyle (20 OE)	3,25 %
	Alcool laurique éthoxyle (40 OE)	3,25 %
	Nonyl phénol éthoxylé (6 OE)	3,5 %
30	Huile minérale paraffinique	90 %

et ont donné des résultats très semblables à ceux précédemment exposés. En conclusion, il s'agit bien d'une méthode de déstabilisation générale, donc, à toutes les émulsions d'huile de coupe stabilisée par des tensio-actifs  
35 non ioniques.

La concentration en mélanol est avantageusement inférieure à 6 %. La concentration en mélanol V90 est avantageusement inférieure à 18 %.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de cassage d'émulsions stabilisées par des tensio-actifs non ioniques, l'émulsion comprenant de 1 à 10 % d'huile pour 90 à 99 % d'eau, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'émulsion un tensio-actif anionique et un électrolyte de cation trivalent.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le tensio-actif anionique ajouté est du lauryl sulfate de sodium.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le tensio-actif anionique ajouté est du mélanol CL 30.
- 4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que l'électrolyte de cation trivalent est du  $\text{FeCl}_3$ .
- 5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la concentration en  $\text{FeCl}_3$  est supérieure à 600 mg/l.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la concentration en mélanol est inférieure à 6 %.
- 7 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le tensio-actif anionique ajouté est du mélanol V90.
- 8 - Procédé selon la revendication 2 ou 7 caractérisé en ce que l'électrolyte de cation trivalent est du  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la concentration en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  est supérieure à 2 g/l.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que la concentration en mélanol V90 est inférieure à 18 %.

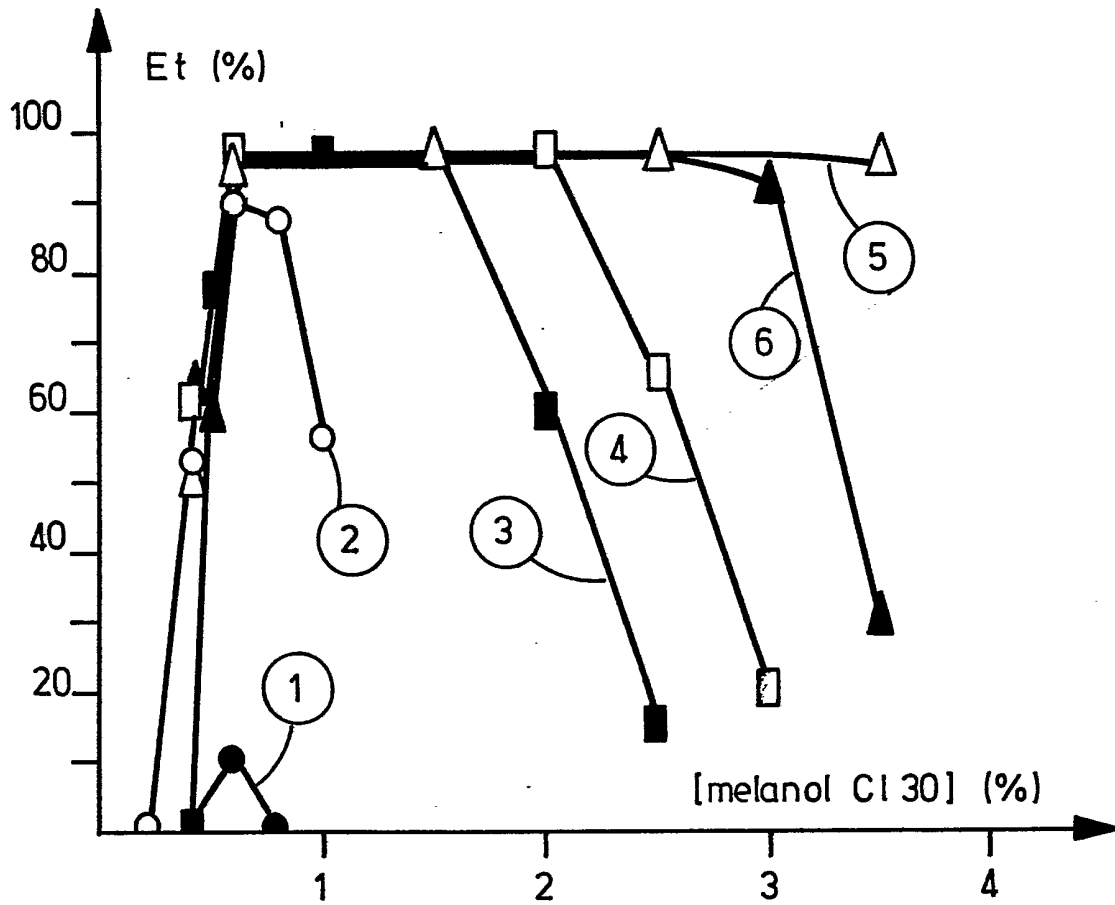


FIG. 1

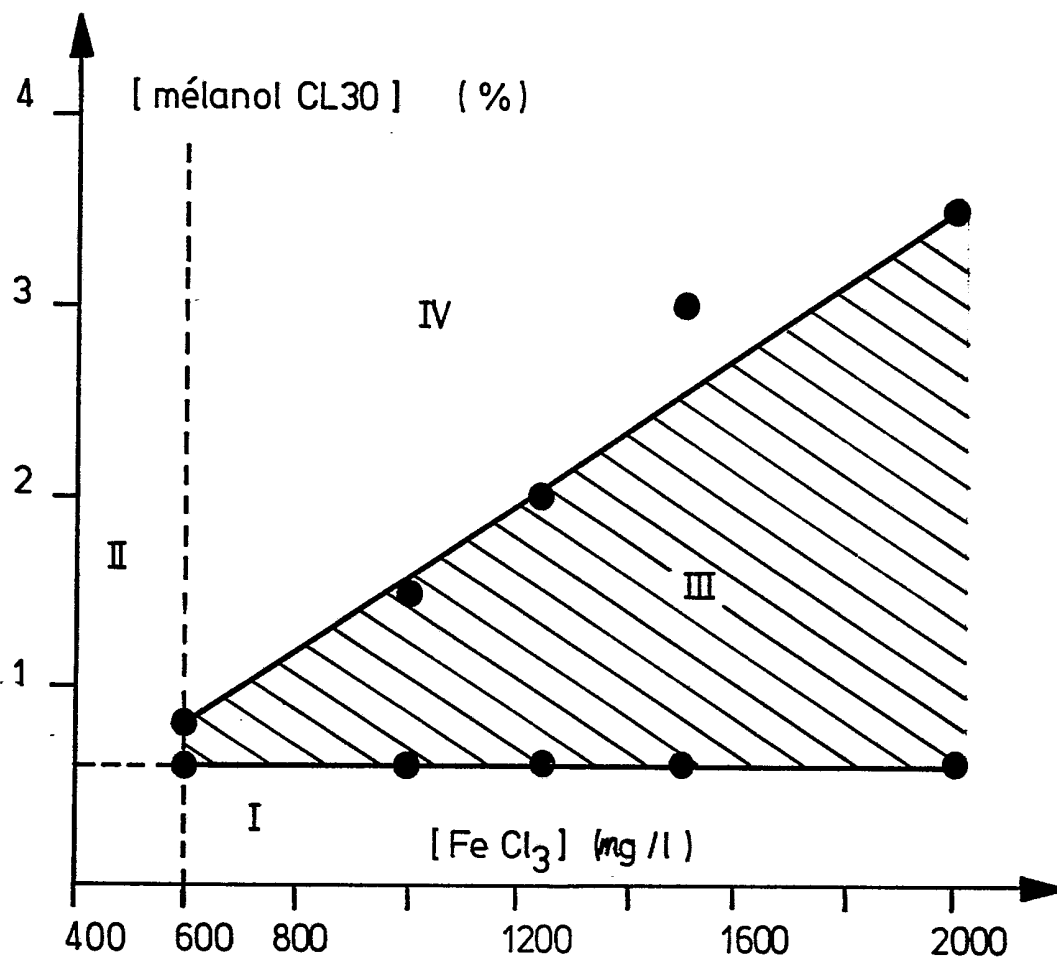


FIG. 2

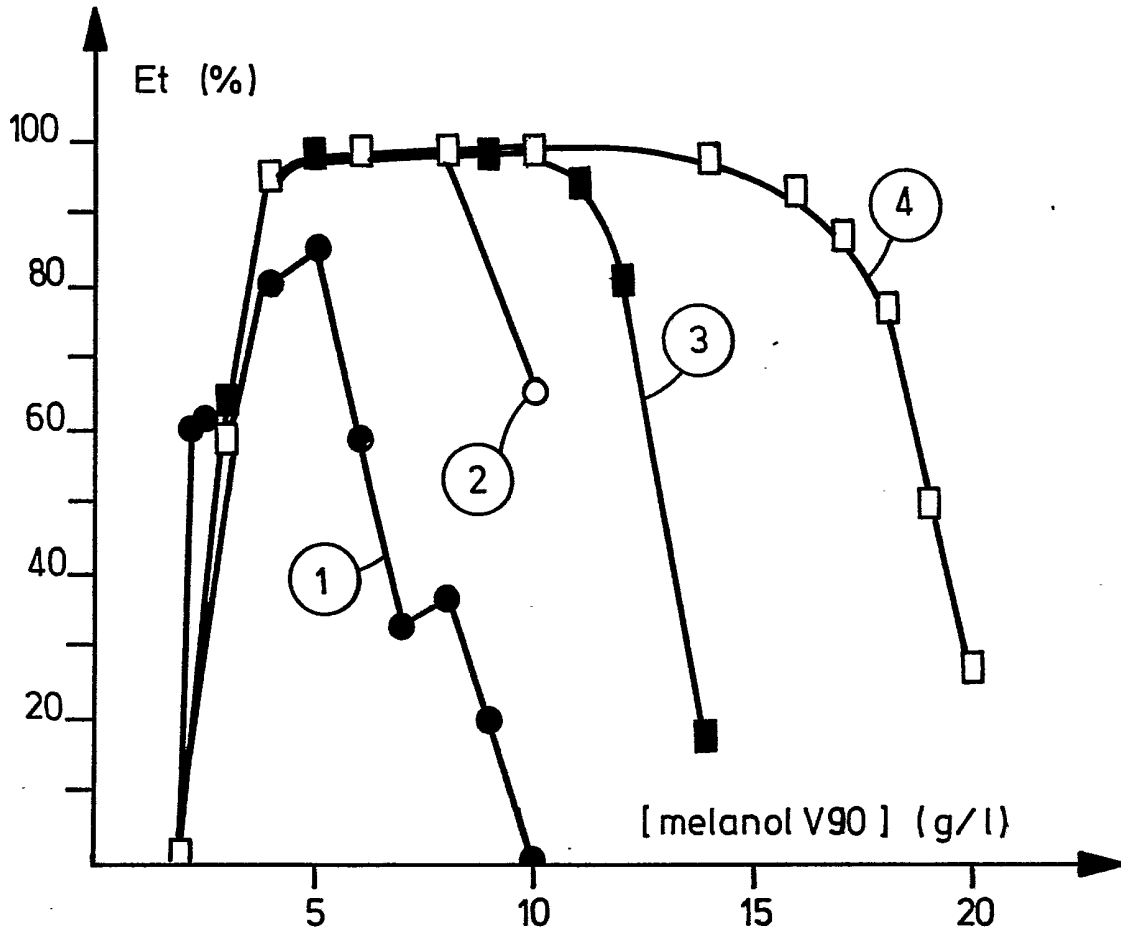


FIG. 3

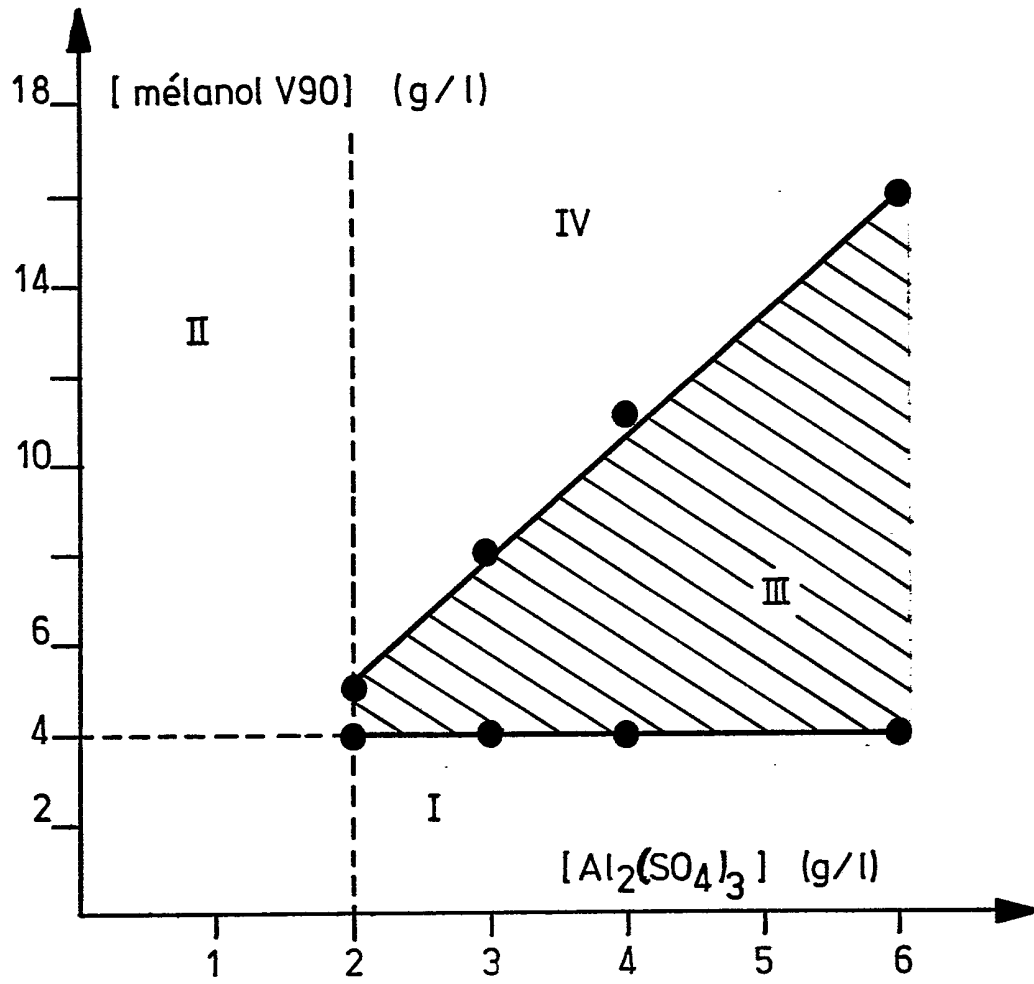


FIG. 4

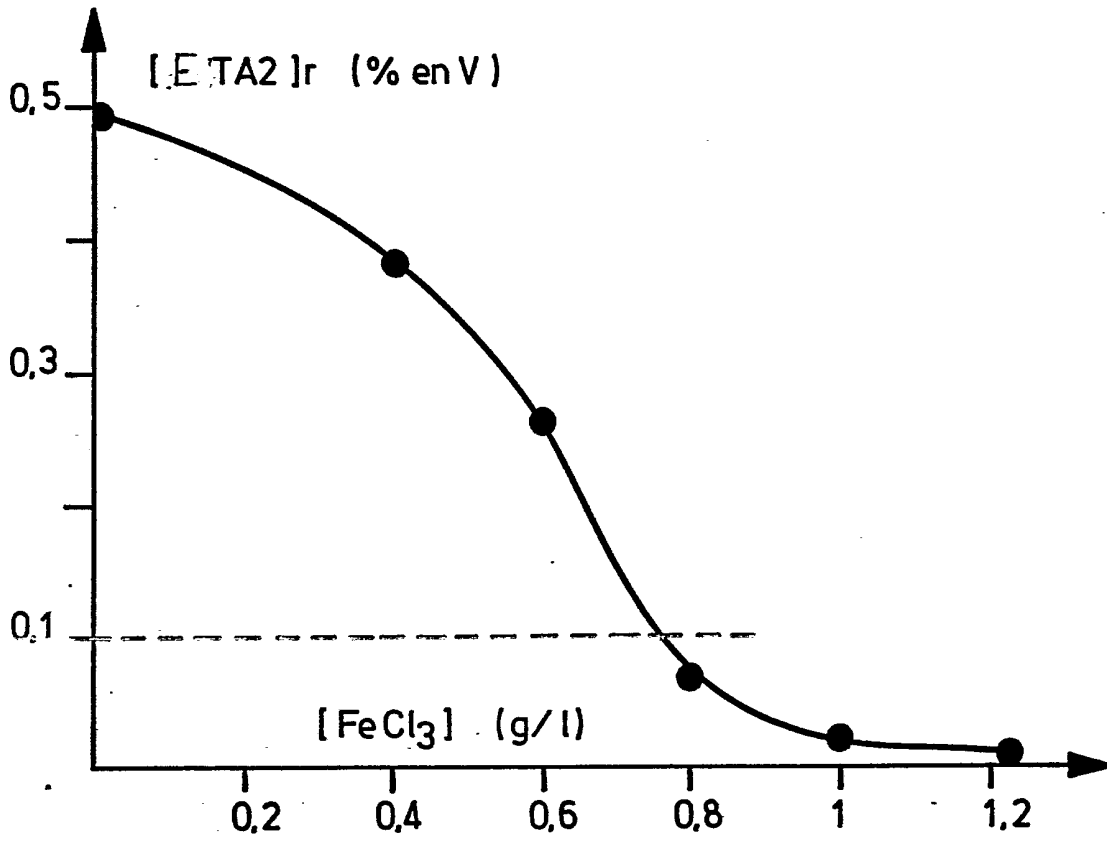


Fig. 5

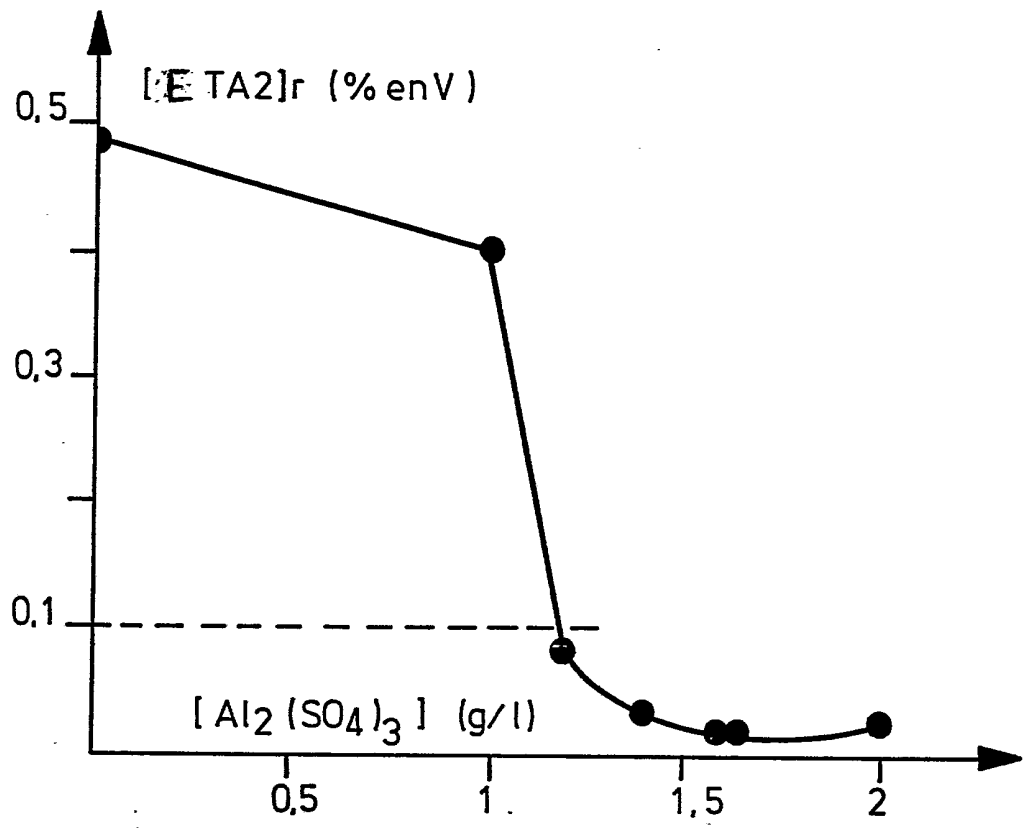


FIG. 6

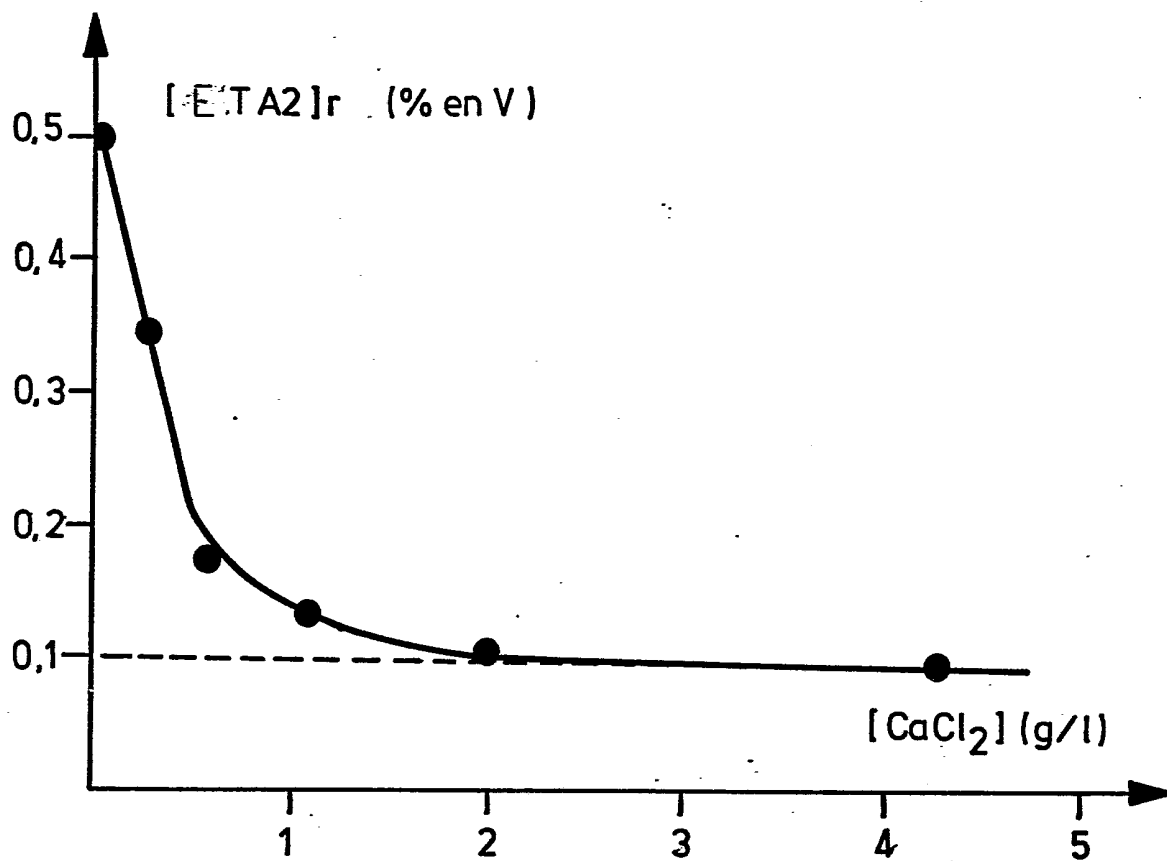


FIG. 7

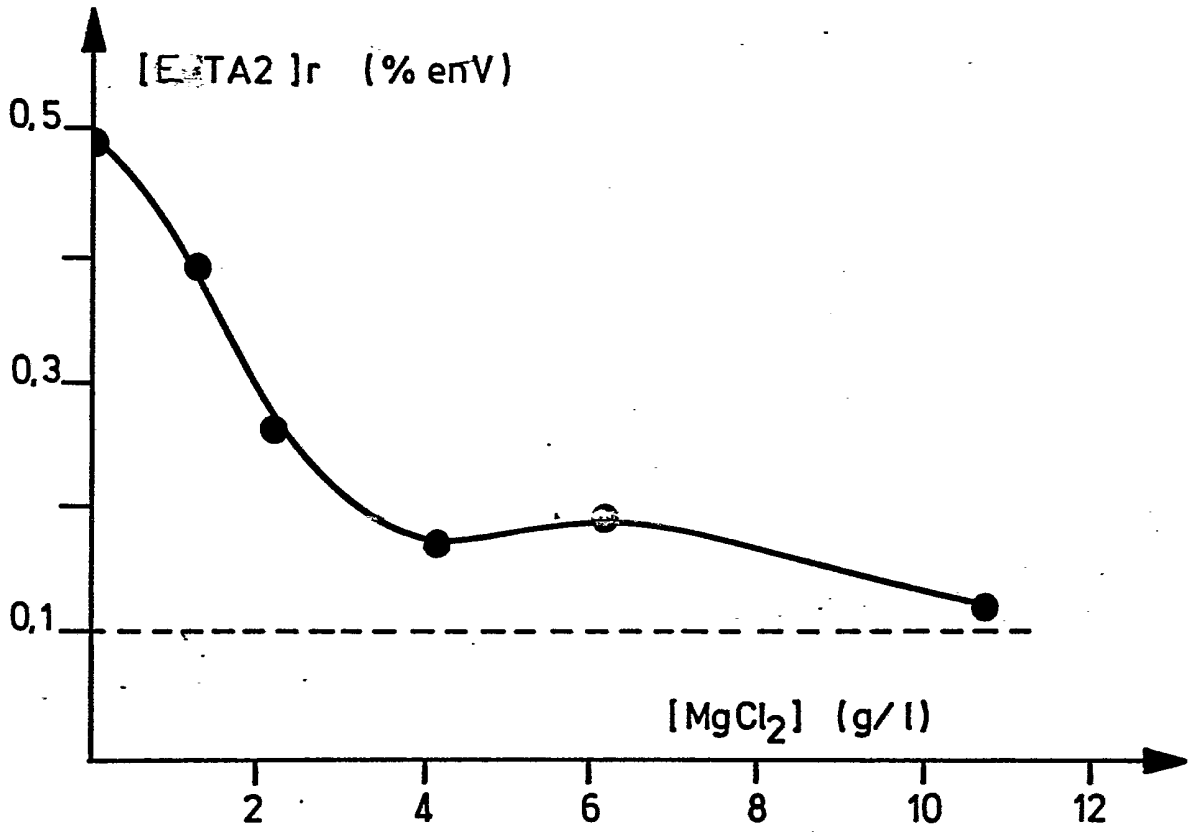


FIG-8

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9000172  
FA 439612

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DE-A-2 434 545 (TEXACO DEVELOPMENT) * revendications 1,3,4 * ---	1,2
A	GB-A-1 146 105 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * revendications 1,3,10,11,21; page 3, lignes 106-117 * ---	1,2
A	BE-A- 625 375 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * revendications 1-6 * ---	1,4,5,8,9
A	WO-A-8 807 026 (KELETMAGYARORSZAGI VIZUEGYI TERVEZOE VALLALAT) * revendications 1,4; exemple 1 * ---	1,4,5
A	DE-A-3 211 128 (BRENNTAG) * revendications 1-3 * -----	1,8,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 D 17/04 B 01 D 17/05 C 10 G 33/04 C 10 M 175/00 C 10 M 175/04
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30-07-1990		KUEHN P
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)