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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 juin 2012 (21.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/080673 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C02F 1/32 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/053008

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2011 (15.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1060620 16 décembre 2010 (16.12.2010) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PUTOIS, Tamara** [FR/FR]; 5, Allée des Chevreuils, F-74150 Rumilly (FR). **CHAABNA, Zineddine** [DZ/FR]; 7, rue Favre, F-73000 Chambery (FR). **COTTON-GUITTONNEAU, Sylvie** [FR/FR]; 257, Les Charmettes, F-73100 Pugny (FR). **FONTVIEILLE, Dominique** [FR/FR]; 4517, Route du Tremblay, F-73290 La Motte Servolex (FR). **BAYLE, Xavier** [FR/FR]; 4, Rue Gaston Lhoustau, F-30420 Calvisson (FR). **ZYDOWICZ, Philippe** [FR/FR]; 12 rue Branly, F-69800 Saint-Priest (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis**; Arkema France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : METHOD AND DEVICE FOR DISINFECTING WATER

(54) **Titre** : PROCÉDÉ ET APPAREILLAGE POUR LA DÉSINFECTION DE L'EAU

(57) **Abstract** : The invention relates to a method for controlling the growth of biofilms or for reducing the biofilms formed on the inner wall of the pipes of a water circuit, including: injecting hydrogen peroxide into the water circulating in the circuit; and irradiating said water with ultraviolet radiation. The invention also relates to a system for controlling the growth of biofilms or for reducing the biofilms formed on the inner wall of the pipes of a water circuit suitable for implementing said method, as well as to a facility including a water circuit and such a system. The invention further relates to a method for disinfecting water and to the use of a method for disinfecting water for controlling the growth of biofilms or for reducing the biofilms formed on the inner wall of the pipes of a water circuit.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un procédé pour maîtriser la croissance des biofilms voire réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau, comprenant : l'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans le circuit; et l'irradiation de cette eau par un rayonnement ultraviolet. L'invention concerne également un système de maîtrise de la croissance des biofilms voire de réduction des biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau adapté à la mise en œuvre de ce procédé, ainsi qu'une installation comprenant un circuit d'eau et un tel système. L'invention concerne également un procédé de désinfection d'eau et l'utilisation d'un procédé de désinfection d'eau, pour maîtriser la croissance des biofilms voire pour réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau.

WO 2012/080673 A1

PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR LA DESINFECTION DE L'EAU

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé et un appareillage pour la désinfection de l'eau, et en particulier pour la maîtrise du biofilm susceptible de se développer dans des circuits d'eau.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les circuits d'eau tels que les circuits d'eau de refroidissement font généralement l'objet d'un traitement de désinfection pour l'élimination des micro-organismes.

Un traitement de désinfection classique consiste à injecter dans l'eau des produits chlorés ou bromés. Toutefois, de tels traitements sont générateurs de pollution et sont peu ou pas actifs contre les micro-organismes vivant dans les biofilms des circuits. On désigne par biofilm un ensemble formé d'une matrice de polymères organiques et de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), adhérant entre eux et à une surface.

A titre d'alternative aux produits chlorés ou bromés, il est connu d'utiliser d'autres composés, notamment l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. En particulier, le peroxyde d'hydrogène est utilisé en tant que substance oxydante susceptible de s'attaquer à la paroi des cellules. En général, le peroxyde d'hydrogène est utilisé avec un activateur, par exemple des ions argent ou de l'acide peracétique. L'efficacité du peroxyde d'hydrogène sur les biofilms est modérée, et l'utilisation d'activateurs est génératrice d'une pollution supplémentaire.

Il est également connu d'irradier l'eau avec un rayonnement ultraviolet, qui a un effet germicide sur les micro-organismes circulants. Toutefois, ce traitement n'a aucun impact sur les micro-organismes qui ne sont pas directement soumis au rayonnement, et par conséquent aucun effet sur les biofilms des circuits.

On connaît de US4906387 un procédé pour éliminer des contaminants oxydables présents dans l'eau en circulation dans un circuit d'eau de refroidissement. Le procédé comprend le prélèvement d'une portion de l'eau du circuit, l'addition dans l'eau prélevée d'un initiateur de réaction tel qu'un peroxyde pour former un radical libre hydroxyle, l'induction d'une cavitation dans cette eau pour former une quantité substantielle de radicaux libres hydroxyle supplémentaires afin d'oxyder les contaminants organiques oxydables présents dans cette eau, l'irradiation de cette eau avec un rayonnement ultraviolet pour parachever l'oxydation des contaminants organiques oxydables initiée par les radicaux libres et ainsi éliminer ces contaminants de l'eau prélevée, et le retour de cette eau ainsi purifiée dans le circuit de refroidissement. Un tel procédé ne convient pas pour être mis en œuvre directement dans un circuit d'eau existant, car l'induction d'une cavitation y génèrerait du bruit, des vibrations susceptibles de fatiguer précocement l'installation et des piqûres dans les canalisations par suite de leur martèlement répété.

On connaît de US5234606 un procédé de purification d'une eau polluée comprenant des bactéries, des composés organochlorés et des solides en suspension. Ce procédé comprend l'addition dans l'eau polluée d'un agent oxydant, choisi parmi l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, ajouté en excès relativement à la quantité nécessaire pour désinfecter les bactéries contenues dans l'eau polluée, l'enlèvement des solides en suspension présents dans cette eau, l'ajustement du pH et de la température de cette eau dans des gammes déterminées, l'irradiation avec un rayonnement ultraviolet de l'agent oxydant en restant dans lesdites gammes de pH et de température de sorte à décomposer les composés organochlorés présents dans l'eau, et la réduction de l'agent oxydant résiduel présent dans l'eau après l'irradiation, de façon à éliminer efficacement les composés organochlorés de l'eau. Ce procédé n'est pas optimal en ce qu'il requiert de nombreuses étapes de traitement et consomme une grande quantité de peroxyde d'hydrogène, car la destruction des bactéries repose sur l'utilisation du seul agent oxydant. Ce document enseigne en particulier des teneurs en peroxyde d'hydrogènes choisies dans la plage allant de 100 mg/L à 1000 mg/L.

On connaît de US5424032 un procédé de traitement d'eau circulant dans un circuit d'eau tel qu'une tour de refroidissement. Le procédé comprend : le traitement, dans une dérivation d'un circuit principal, d'une portion d'eau représentant de 1 à 5% de l'eau en circulation dans le circuit

principal par un agent précurseur d'oxydation choisi parmi un sel bromure, un sel iodure, un sel chlorure, un sel chlorite, un peroxyde ou leurs mélanges ; l'irradiation de la portion d'eau par un rayonnement ultraviolet ; le retour de la portion d'eau dans le circuit principal, la quantité d'agent précurseur étant suffisante pour en retrouver au moins une trace dans le circuit principal, l'eau comprenant en outre des agents de traitement supplémentaires choisis parmi les phosphonates et les azoles aromatiques. Ce document enseigne l'utilisation de produits halogénés, néfastes pour l'environnement. Les exemples enseignent la génération de biocides halogénés par effet d'un rayonnement ultraviolet sur des sels d'halogénures : or la dose d'ultraviolet à utiliser pour obtenir une concentration utile d'oxydant est très élevée, ce qui entraîne une forte consommation énergétique. De plus, la présence de fortes concentrations d'halogénures dans le circuit augmente le risque de corrosion des conduites.

On connaît de US2004/0026336 un procédé de traitement d'eau comprenant : l'addition dans l'eau d'un agent oxydant en une teneur volontairement faible (préférentiellement 10 à 50 ppm et suffisant à désactiver les microorganismes mais pas à les tuer) de façon à générer des radicaux libres, le temps de rétention entre l'addition de l'agent oxydant et l'une des deux étapes ultérieures allant jusqu'à 90 secondes environ ; la filtration de cette eau avec un système de filtrage présentant une taille de filtre plus grande que la taille moyenne de la matière organique en suspension dans l'eau ; l'exposition de cette eau à un rayonnement ultraviolet. Ce document enseigne que les radicaux libres permettent d'agglomérer la matière organique contenue dans l'eau circulante, ce qui facilite son élimination par filtration. Cependant, ce procédé est inefficace pour se débarrasser du biofilm qui se développe non pas dans l'eau circulante mais sur les parois des canalisations d'un circuit d'eau.

On connaît de US2005/0218082 un système de prédiction de la teneur en contaminants présents dans un fluide soumis à une irradiation par un rayonnement ultraviolet. Ce document envisage différents fluides, par exemple l'air ou l'eau, ainsi que différents contaminants présents dans le fluide, par exemple des microorganismes, des composés chimiques ou leurs combinaisons. Ce système est complexe et coûteux.

Ces documents ne font nulle mention du problème du biofilm susceptible de se développer dans les circuits d'eau si bien qu'aucun des procédés et système susmentionnés n'est conçu pour en maîtriser ou réduire la croissance.

Or, la présence d'un réservoir important de micro-organismes indésirables dans les biofilms (par exemple des légionnelles) peut être à l'origine d'accidents sanitaires, des parties de biofilm étant susceptibles de se détacher et de libérer subitement dans l'eau en circulation une quantité importante de micro-organismes.

Les seuls traitements disponibles à ce jour pour lutter contre le biofilm consistent à injecter dans l'eau des produits dispersants de sorte à désagréger le biofilm et détruire ensuite les microorganismes ainsi libérés dans l'eau.

Il existe donc un réel besoin de fournir un procédé et un dispositif de désinfection de l'eau amélioré, permettant en particulier de maîtriser la croissance des biofilms, voire de réduire les biofilms, tout en limitant les rejets toxiques pour l'environnement.

Il existe notamment un besoin pour un procédé et un dispositif n'utilisant pas de composé chimique halogéné, notamment chloré ou bromé, néfaste pour l'environnement.

Il existe en particulier un besoin pour un procédé et un dispositif mettant en œuvre une quantité de peroxyde d'hydrogène moindre et néanmoins suffisante pour maîtriser la croissance des biofilms voire pour réduire les biofilms.

Il existe également un besoin pour un procédé et un dispositif consommant moins d'énergie, notamment requérant une plus faible dose de rayonnements ultraviolets (exprimée en mJ/cm^2).

Il existe aussi un besoin pour un procédé et un dispositif simplifié, notamment ne nécessitant pas de moyen spécifique de filtration, ou de système induisant une cavitation de l'eau à désinfecter, ou encore de moyen pour réduire le peroxyde d'hydrogène résiduel après sa mise en œuvre.

Il existe également un besoin pour un procédé et un dispositif améliorant la capacité d'échange thermique des circuits d'eau, en particulier des circuits d'eau de refroidissement ou d'échangeurs thermiques.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de désinfection d'eau comprenant :

- l'injection dans l'eau de peroxyde d'hydrogène ; et
- l'irradiation de l'eau par un rayonnement ultraviolet.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de désinfection d'eau comprenant :

- l'injection dans l'eau de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 1 à 100 mg/L, la borne 100mg/L étant exclue ; et
- l'irradiation de cette eau contenant le peroxyde d'hydrogène par un rayonnement ultraviolet.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour maîtriser la croissance des biofilms voire réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau, comprenant :

- l'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans le circuit; et
- l'irradiation de cette eau par un rayonnement ultraviolet.

L'invention concerne également l'utilisation d'un procédé de désinfection d'eau circulant dans un circuit d'eau comprenant l'injection dans l'eau de peroxyde d'hydrogène et l'irradiation de l'eau par un rayonnement ultraviolet, pour maîtriser la croissance des biofilms voire pour réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

Selon un mode de réalisation, l'eau est de l'eau circulant dans un circuit fermé ou semi-ouvert, de préférence dans un circuit de refroidissement.

Selon un mode de réalisation, l'irradiation est effectuée directement dans le circuit d'eau ou dans une dérivation de celui-ci, une pompe de recirculation permettant à la totalité de l'eau du circuit d'être irradiée de 1 à 10 fois par heure par le rayonnement ultraviolet.

Selon un mode de réalisation, la concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau est de 1 à 100 mg/L, notamment supérieure ou égale à 1 mg/L et strictement inférieure à 100 mg/L, de préférence de 20 à 60 mg/L, avantageusement de 20 à 50 mg/L, de 20 à 40 mg/L, voire de 20 à 30 mg/L.

Selon un mode de réalisation, l'irradiation de l'eau est effectuée à une dose de 5 à 200 mJ/cm^2, de préférence de 40 à 160 mJ/cm^2.

Selon un mode de réalisation, le rayonnement ultraviolet comprend un rayonnement à une longueur d'onde inférieure ou égale à 254 nm, de préférence un rayonnement à une longueur d'onde inférieure ou égale à 200 nm.

Selon un mode de réalisation, l'irradiation est effectuée en continu, et l'injection de peroxyde d'hydrogène est effectuée de manière répétée ou continue.

Selon un mode de réalisation, l'eau, après injection dans cette dernière du peroxyde d'hydrogène et/ou avant son irradiation, ne subit pas de filtrage.

Selon un mode de réalisation, l'eau après injection dans cette dernière du peroxyde d'hydrogène et/ou avant son irradiation, ne subit pas de cavitation.

Selon un mode de réalisation, l'eau après injection dans cette dernière du peroxyde d'hydrogène et/ou avant son irradiation, n'est pas traitée avec un composé chimique autre que le peroxyde d'hydrogène, notamment pas un composé halogéné, en particulier pas un composé chloré ou bromé.

Selon un mode de réalisation, le peroxyde résiduel demeurant dans l'eau après son irradiation n'est pas réduit. De façon avantageuse, cela assure qu'une quantité suffisante de précurseur de radicaux hydroxyles est présente dans le circuit. Cela permet en outre une mesure (ponctuelle manuelle ou en ligne avec régulation) de la quantité de peroxyde introduite dans le circuit et donc un meilleur contrôle de celle-ci. Cela permet par ailleurs de maintenir un "stress" oxydant sur les bactéries et le biofilm, inhibant ainsi leur développement.

Selon un mode de réalisation, l'eau soumise à l'injection de peroxyde d'hydrogène et à l'irradiation est de l'eau douce et non de l'eau de mer. En effet, la présence dans l'eau de mer d'une quantité importante de chlorures, voire de carbonates et/ou de bicarbonates, conduit à une inhibition de la production de radicaux hydroxyles.

L'invention concerne également un système de désinfection d'eau circulant dans les conduites d'un circuit d'eau, comprenant :

- des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau ; et
- des moyens d'irradiation de l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau par un rayonnement ultraviolet.

L'invention concerne également un système de maîtrise de la croissance des biofilms voire de réduction des biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau, comprenant :

- des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau ; et
- des moyens d'irradiation de l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau par un rayonnement ultraviolet.

L'invention concerne également l'utilisation d'un système de désinfection d'eau comprenant des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène dans de l'eau et des moyens d'irradiation de l'eau par un rayonnement ultraviolet, pour maîtriser la croissance des biofilms voire pour

réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau.

Selon un mode de réalisation, les moyens d'irradiation de l'eau comprennent des moyens d'émission de rayonnement ultraviolet insérés dans une ou des gaines de quartz, les moyens d'émission de rayonnement ultraviolet et les gaines de quartz étant adaptés à être immergés directement dans l'eau, ou étant insérés dans une enveloppe.

Selon un mode de réalisation, les moyens d'irradiation comprennent une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure, ou à vapeur de xénon, ou une ou plusieurs diodes électroluminescentes émettant dans l'ultraviolet.

Selon un mode de réalisation, les moyens d'irradiation sont adaptés à fournir un rayonnement à une longueur d'onde dans le vide inférieure ou égale à 254 nm, de préférence un rayonnement à une longueur d'onde dans le vide inférieure ou égale à 200 nm.

Selon un mode de réalisation, le système ci-dessus comprend en outre des moyens de mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau.

Selon un mode de réalisation, le système comprend :

- des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau, configurés pour obtenir une concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau supérieure ou égale à 1 mg/L et strictement inférieure à 100 mg/L ; et
- des moyens d'irradiation de l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau par un rayonnement ultraviolet, configurés pour irradier l'eau à une dose de 5 à 200 mJ/cm².

L'invention concerne également une installation comprenant un circuit d'eau et un système de désinfection d'eau tel que décrit ci-dessus, le système de désinfection d'eau étant adapté à désinfecter l'eau contenue dans le circuit d'eau.

L'invention concerne également une installation comprenant un circuit d'eau et un système de maîtrise de la croissance des biofilms voire de réduction des biofilms tel que décrit ci-dessus, ledit système étant adapté à maîtriser la croissance des biofilms voire à réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

L'invention concerne également l'utilisation d'une installation comprenant un circuit d'eau et un système de désinfection d'eau tel que décrit ci-dessus dans lequel le système de désinfection d'eau est adapté à désinfecter l'eau contenue dans le circuit d'eau, pour maîtriser la croissance

des biofilms voire réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

Selon un mode de réalisation, le circuit d'eau est un circuit d'eau de refroidissement.

Selon un mode de réalisation, le système de désinfection d'eau est adapté à traiter directement la totalité du débit d'eau du circuit ou est disposé dans une dérivation du circuit d'eau munie d'une pompe de recirculation.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé de désinfection de l'eau amélioré, qui permet notamment de maîtriser la croissance des biofilms, voire de réduire les biofilms.

Ceci est accompli grâce à un couplage entre l'utilisation de peroxyde d'hydrogène et une irradiation par rayonnement ultraviolet. Un effet synergique est observé entre ces deux modes de désinfection. Sans vouloir être lié par une théorie, il est suggéré que l'application de rayons ultraviolets en présence de peroxyde d'hydrogène génère des radicaux libres OH°, extrêmement réactifs, qui détruisent les nutriments organiques des micro-organismes et limitent ainsi le développement du biofilm.

Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention présente également une ou de préférence plusieurs des caractéristiques avantageuses énumérées ci-dessous.

- La mise en œuvre de l'invention n'engendre pas d'effets néfastes pour l'environnement, puisque le seul composé chimique nécessaire, à savoir le peroxyde d'hydrogène, est essentiellement non polluant. En particulier, aucun composé halogéné n'est produit.
- La dose de peroxyde d'hydrogène nécessaire est inférieure à celle utilisée dans l'état de la technique.
- La désinfection selon l'invention peut être appliquée à des installations existantes, même déjà contaminées. En particulier, pour désinfecter un circuit d'eau contaminé, il n'est pas forcément nécessaire de vider le circuit et de procéder à un nettoyage chimique ou mécanique, l'application directe de l'irradiation par rayonnement ultraviolet conjuguée au peroxyde d'hydrogène peut suffire.
- Le système selon l'invention est avantageusement autonome et peut ainsi être raccordé à un circuit d'eau existant pour maîtriser la croissance des biofilms voire réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

L'invention concerne la désinfection d'eau. Par « eau » on entend dans le cadre de la présente demande toute composition comprenant au moins 50 % en masse d'eau, de préférence au moins 80 % en masse d'eau ou au moins 90 % en masse d'eau ou au moins 95 % en masse d'eau ou au moins 98 % en masse d'eau ou au moins 99 % en masse d'eau. Il peut s'agir notamment d'une solution aqueuse, comprenant des espèces dissoutes ou éventuellement des espèces solides en suspension ou éventuellement des substances sous forme liquide miscibles avec l'eau. L'eau au sens de la présente demande est une composition dans laquelle des micro-organismes sont susceptibles de se développer.

La désinfection de l'eau au sens de la présente demande s'entend comme étant un traitement curatif ou préventif destiné à limiter ou empêcher le développement de micro-organismes ou à réduire le nombre et l'activité de ceux-ci.

L'invention prévoit de désinfecter l'eau par injection de peroxyde d'hydrogène (de formule H_2O_2) dans l'eau et par irradiation de l'eau par un rayonnement ultraviolet. L'eau en question est généralement contenue dans un récipient. L'invention est particulièrement appropriée au cas où le récipient est un circuit, dans lequel l'eau circule en boucle ouverte, semi-ouverte ou de préférence en boucle fermée. Il peut s'agir notamment de l'eau contenue dans un circuit caloporteur, en particulier un circuit de refroidissement d'une installation domestique ou industrielle. L'invention trouve particulièrement à s'appliquer aux circuits d'eau présents dans les installations de transfert de chaleur (climatisation, réfrigération, chauffage…).

Le peroxyde d'hydrogène est en principe injecté dans l'eau sous forme liquide, généralement en mélange avec de l'eau (solution concentrée ou solution mère contenant généralement de 0,5 à 70% de peroxyde d'hydrogène).

Les moyens d'injection du peroxyde d'hydrogène dans l'eau comprennent généralement des moyens de dosage, des moyens de mise en contact du peroxyde d'hydrogène avec l'eau (par exemple une pompe doseuse) et soit un réservoir de peroxyde d'hydrogène, soit des moyens de liaison à un réservoir (amovible) de peroxyde d'hydrogène.

Par « rayonnement ultraviolet » on entend un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 10 et 400 nm. Le

peroxyde d'hydrogène absorbant davantage le rayonnement aux faibles longueurs d'onde, il est utile que le rayonnement ultraviolet comprenne un rayonnement à une longueur d'onde aussi petite que possible.

Le rayonnement ultraviolet émis peut comprendre une ou plusieurs raies discrètes ou un spectre continu. Il peut être éventuellement accompagné d'une émission électromagnétique dans d'autres domaines (par exemple dans le domaine visible ou l'infrarouge).

Les moyens d'irradiation par le rayonnement ultraviolet comprennent des moyens d'émission de rayonnement ultraviolet, qui peuvent consister en une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure, ou éventuellement consister en une ou plusieurs lampes à vapeur de xénon ou en une ou plusieurs diodes électroluminescentes (ou light-emitting diode LED) émettant dans l'ultraviolet. On peut par exemple utiliser une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure à basse pression émettant une raie à environ 254 nm (dans le vide). On peut alternativement utiliser une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure à moyenne pression émettant un spectre continu, y compris dans le domaine de longueur d'onde dans le vide inférieur à 200 nm.

Les moyens d'émission de rayonnement ultraviolet sont avantageusement disposés dans le circuit d'eau ou à proximité de l'eau et sont séparés de celle-ci par une paroi au moins partiellement transparente au rayonnement ultraviolet. Par exemple, dans le cas d'un circuit d'eau (de refroidissement ou autre) comprenant une ou plusieurs canalisations, les moyens d'émission de rayonnement ultraviolet sont insérés dans des gaines de quartz et ces sous-ensembles de lampes et gaines peuvent être :

- soit immergés directement dans le circuit d'eau ;
- soit insérés dans une enveloppe (appelée généralement réacteur) dont la géométrie est optimisée en fonction de la puissance de la lampe, du débit et de la qualité de l'eau. Les moyens d'émission de rayonnement ultraviolet peuvent être positionnés parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau. Ce réacteur est raccordé au circuit d'eau soit pour traiter la totalité du flux, soit en dérivation. Dans ce dernier cas, une pompe de recirculation permet au volume total d'eau du circuit d'être irradié 1 à 10 fois par heure (et de préférence de 3 à 7 fois par heure) par le rayonnement ultraviolet.

L'irradiation est de préférence effectuée à une dose de 5 à 200 mJ/cm^2, de préférence de 40 à 160 mJ/cm^2. La dose est indiquée selon le rapport de l'énergie électromagnétique émise sur la surface de l'eau irradiée.

L'injection de peroxyde d'hydrogène est adaptée de sorte à ce que la concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau soit de 1 à 100 mg/L, de préférence de 20 à 60 mg/L. L'injection de peroxyde d'hydrogène peut être effectuée en une seule fois ou en plusieurs fois (à intervalles de temps réguliers ou non), voire en continu.

Etant donné que le peroxyde d'hydrogène se dégrade dans l'eau au cours du temps en raison notamment de l'irradiation par le rayonnement ultraviolet, il est généralement préféré de procéder à une injection répétée ou continue. Il est possible de prévoir des moyens de mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau, ainsi qu'une boucle de rétroaction ajustant l'injection de peroxyde d'hydrogène de sorte à conserver une concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau dans une gamme prédéterminée.

Le rayonnement ultraviolet peut également être appliqué une seule fois ou bien de manière répétée ou bien de manière continue, cette dernière option étant préférée pour plus d'efficacité.

Pour une efficacité optimale dans le cadre d'un circuit d'eau, il est approprié de disposer les moyens d'irradiation à proximité des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène et en aval de ceux-ci dans le sens de circulation de l'eau.

Il est bien entendu possible de prévoir plusieurs ensembles de moyens d'irradiation et / ou de moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène, par exemple en plusieurs emplacements d'un circuit d'eau.

EXEMPLE

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

Des expériences sont effectuées sur un pilote de laboratoire représentant une partie d'un circuit d'eau de refroidissement. Ce pilote est constitué :

- d'un bac de stockage (capacité 100 litres) contenant l'eau à traiter ;
- d'un réacteur photochimique fourni par la société Bio-UV, d'un volume de 2,3 litres et équipé d'une lampe plongeante basse pression à vapeur de mercure de longueur 40 cm et d'une puissance photonique de 8,5 W ;
- de réacteurs biologiques composés de trois compartiments identiques (triplicats) où circule l'eau à traiter et dans lesquels sont placées verticalement des lames de verre supportant les biofilms ;

- d'un système d'injection de peroxyde d'hydrogène composé d'une pompe doseuse fonctionnant à un débit variant de 0,3 à 0,8 mL/min et injectant une solution de peroxyde d'hydrogène à 0,7 % en masse ;
- d'une pompe de recirculation (de débit égal à 500 L/h) prélevant l'eau du bac de stockage pour alimenter le réacteur photochimique
- d'une pompe de recirculation (de débit égal à 60 L/h) prélevant l'eau du bac de stockage pour alimenter les réacteurs biologiques ;
- d'un système de régulation de température (T = 27°C).

Le circuit est ensemencé par des légionelles à partir de biofilms âgés de 15 jours et développés sur un substrat artificiel (lames de verre) dans une source contaminée. Les lames de verre sont placées dans le pilote pour une période d'adaptation des biofilms de 10 jours avant l'application du traitement.

Les caractéristiques du circuit d'eau après ensemencement sont les suivantes :

- pH : 8,5 ;
- Conductivité : 285 µS/cm ;
- Oxygène dissous : 10,5 mg/L ;
- Température : 27°C ;
- Carbone Organique Dissous (COD) : 3 mg/L ;
- Carbone Organique Total (COT) : 5,5 mg/L ;
- Titre Alcalimétrique Complet (TAC) : 14°F ;
- Bactéries cultivables dans l'eau : 1×10^5 à 5×10^5 UFC/mL, mesure effectuée selon la norme NF EN ISO 6222 ;
- ATP dans l'eau : 1,2 à 18,3 pmol/L, mesure effectuée d'après la norme ASTMD 4012-81 ;
- ATP du biofilm : 1 à 30 pmol/cm^2, mesure effectuée par adaptation de la norme ASTMD 4012-81 ;
- Bactéries cultivables du biofilm : 2.10^4 à 3.10^6 UFC/cm^2, mesure effectuée par adaptation de la norme NF EN ISO 6222 ;
- Légionelles cultivables du biofilm : 20 à 600 UFC/cm^2, mesure effectuée par adaptation de la norme NF T 90-431/A1.

On mesure l'abattement obtenu pour les bactéries et notamment les légionnelles au bout de 50 heures de traitement continu avec une irradiation par rayonnement ultraviolet (lampe à vapeur de mercure basse pression) à 160 mJ/cm^2 et avec une quantité de peroxyde d'hydrogène dans l'eau de 30 mg/L. L'abattement est calculé par rapport à un circuit sans traitement. Cet abattement est comparé avec celui obtenu avec l'irradiation ultraviolette

seule ou l'injection de peroxyde d'hydrogène seule (témoins). Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous :

	Abattement ATP (biofilm)	Abattement bactéries cultivables (biofilm)	Abattement légionnelles cultivables (biofilm)
UV seul	0 %	0 %	0 %
H_2O_2 seul	90 %	90 %	90 %
UV + H_2O_2	> 99 %	> 99,99 %	> 99,8 %

La qualité microbiologique de l'eau et l'élimination du biofilm sont maintenues au-delà de 250 heures de traitement continu.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour maîtriser la croissance des biofilms voire réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau, comprenant :
- l'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans le circuit; et
- l'irradiation de cette eau par un rayonnement ultraviolet.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'eau est de l'eau circulant dans un circuit fermé ou semi-ouvert, de préférence dans un circuit de refroidissement.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'irradiation est effectuée directement dans le circuit d'eau ou dans une dérivation de celui-ci, une pompe de recirculation permettant à la totalité de l'eau du circuit d'être irradiée de 1 à 10 fois par heure par le rayonnement ultraviolet.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau est de 1 à 100 mg/L, de préférence de 20 à 60 mg/L.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'irradiation de l'eau est effectuée à une dose de 5 à 200 mJ/cm^2, de préférence de 40 à 160 mJ/cm^2.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le rayonnement ultraviolet comprend un rayonnement à une longueur d'onde inférieure ou égale à 254 nm, de préférence un rayonnement à une longueur d'onde inférieure ou égale à 200 nm.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'irradiation est effectuée en continu, et dans lequel l'injection de peroxyde d'hydrogène est effectuée de manière répétée ou continue.

8. Système de maîtrise de la croissance des biofilms, voire de réduction des biofilms, formés sur la paroi interne des conduites d'un circuit d'eau, comprenant :
- des moyens d'injection de peroxyde d'hydrogène dans l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau, configurés pour obtenir une concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau supérieure ou égale à 1 mg/L et strictement inférieure à 100 mg/L ; et
- des moyens d'irradiation de l'eau circulant dans les conduites du circuit d'eau par un rayonnement ultraviolet, configurés pour irradier l'eau à une dose de 5 à 200 mJ/cm^2.

9. Système selon la revendication 8, dans lequel les moyens d'irradiation de l'eau comprennent des moyens d'émission de rayonnement ultraviolet insérés dans une ou des gaines de quartz, les moyens d'émission de rayonnement ultraviolet et les gaines de quartz étant adaptés à être immergés directement dans l'eau, ou étant insérés dans une enveloppe.

10. Système selon l'une des revendications 8 à 9, dans lequel les moyens d'irradiation comprennent une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure, ou à vapeur de xénon, ou une ou plusieurs diodes électroluminescentes émettant dans l'ultraviolet.

11. Système selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel les moyens d'irradiation sont adaptés à fournir un rayonnement à une longueur d'onde dans le vide inférieure ou égale à 254 nm, de préférence un rayonnement à une longueur d'onde dans le vide inférieure ou égale à 200 nm.

12. Système selon l'une des revendications 8 à 11, comprenant en outre des moyens de mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau.

13. Installation comprenant un circuit d'eau et un système selon l'une des revendications 8 à 12, le système étant adapté à maîtriser la croissance des biofilms voire à réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

14. Installation selon la revendication 13, dans laquelle le circuit d'eau est un circuit d'eau de refroidissement.

15. Installation selon la revendication 13 ou 14, dans laquelle le système de désinfection d'eau est adapté à traiter directement la totalité du débit d'eau du circuit ou est disposé dans une dérivation du circuit d'eau munie d'une pompe de recirculation.

16. Utilisation d'un procédé de désinfection d'eau circulant dans un circuit d'eau comprenant l'injection dans l'eau de peroxyde d'hydrogène et l'irradiation de l'eau par un rayonnement ultraviolet, pour maîtriser la croissance des biofilms voire pour réduire les biofilms formés sur la paroi interne des conduites du circuit d'eau.

17. Procédé de désinfection d'eau comprenant :
- l'injection dans l'eau de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 1 à 100 mg/L, la borne 100mg/L étant exclue ; et
- l'irradiation de cette eau contenant le peroxyde d'hydrogène par un rayonnement ultraviolet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/053008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F1/32 C02F1/72
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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	US 4 906 387 A (PISANI JOSEPH [US]) 6 March 1990 (1990-03-06) cited in the application figure 1 column 1, line 31 - line 37 column 3, line 55 - line 61 column 4, line 3 - line 5 column 4, line 8 - line 13 column 6, line 5 - column 7, line 17 -----	1-17
X	US 5 234 606 A (KAZAMA MASAHIRO [JP] ET AL) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application figure 1 column 3, line 18 - line 24 column 3, line 55 - column 4, line 67 ----- -/--	1-17

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
2 April 2012	12/04/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Châtellier, Xavier

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 424 032 A (CHRISTENSEN RONALD J [US] ET AL) 13 June 1995 (1995-06-13) cited in the application figure 1 column 1, line 25 - line 27 column 1, line 32 - line 44 column 1, line 61 - column 2, line 2 column 3, line 11 - line 13 column 3, line 36 - line 56 column 5, line 55 - line 57 column 8, line 9 - line 16 column 13, line 58 - line 63	1-17
X	US 2004/026336 A1 (YURI KOLODNY [IL] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) cited in the application claims 1-18,23 paragraph [0051] paragraph [0061] - paragraph [0075]; example 1	1-17
X	US 2005/218082 A1 (WILLIAMSON CHRISTIAN [US] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) cited in the application figure 5 paragraph [0073] paragraph [0090] paragraph [0157] - paragraph [0158] claims 1-10	1-17

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/053008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4906387 A	06-03-1990	NONE	
US 5234606 A	10-08-1993	NONE	
US 5424032 A	13-06-1995	AT 153319 T	15-06-1997
		BR 9306779 A	08-12-1998
		CA 2139934 A1	03-02-1994
		DE 651730 T1	14-03-1996
		DE 69310912 D1	26-06-1997
		DE 69310912 T2	16-10-1997
		EP 0651730 A1	10-05-1995
		ES 2076133 T1	01-11-1995
		US 5424032 A	13-06-1995
		WO 9402423 A1	03-02-1994
US 2004026336 A1	12-02-2004	AU 2003249554 A1	25-02-2004
		EP 1546042 A2	29-06-2005
		JP 4555081 B2	29-09-2010
		JP 2005535439 A	24-11-2005
		US 2004026336 A1	12-02-2004
		WO 2004014804 A2	19-02-2004
US 2005218082 A1	06-10-2005	AU 2005218690 A1	15-09-2005
		CA 2559068 A1	15-09-2005
		EP 1735016 A1	27-12-2006
		US 2005218082 A1	06-10-2005
		WO 2005084720 A1	15-09-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/053008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C02F1/32 C02F1/72
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 906 387 A (PISANI JOSEPH [US]) 6 mars 1990 (1990-03-06) cité dans la demande figure 1 colonne 1, ligne 31 - ligne 37 colonne 3, ligne 55 - ligne 61 colonne 4, ligne 3 - ligne 5 colonne 4, ligne 8 - ligne 13 colonne 6, ligne 5 - colonne 7, ligne 17 -----	1-17
X	US 5 234 606 A (KAZAMA MASAHIRO [JP] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10) cité dans la demande figure 1 colonne 3, ligne 18 - ligne 24 colonne 3, ligne 55 - colonne 4, ligne 67 ----- -/--	1-17

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 avril 2012	12/04/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Châtellier, Xavier

3

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 424 032 A (CHRISTENSEN RONALD J [US] ET AL) 13 juin 1995 (1995-06-13) cité dans la demande figure 1 colonne 1, ligne 25 - ligne 27 colonne 1, ligne 32 - ligne 44 colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 2 colonne 3, ligne 11 - ligne 13 colonne 3, ligne 36 - ligne 56 colonne 5, ligne 55 - ligne 57 colonne 8, ligne 9 - ligne 16 colonne 13, ligne 58 - ligne 63 -----	1-17
X	US 2004/026336 A1 (YURI KOLODNY [IL] ET AL) 12 février 2004 (2004-02-12) cité dans la demande revendications 1-18,23 alinéa [0051] alinéa [0061] - alinéa [0075]; exemple 1 -----	1-17
X	US 2005/218082 A1 (WILLIAMSON CHRISTIAN [US] ET AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06) cité dans la demande figure 5 alinéa [0073] alinéa [0090] alinéa [0157] - alinéa [0158] revendications 1-10 -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2011/053008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4906387 A	06-03-1990	AUCUN	
US 5234606 A	10-08-1993	AUCUN	
US 5424032 A	13-06-1995	AT 153319 T	15-06-1997
		BR 9306779 A	08-12-1998
		CA 2139934 A1	03-02-1994
		DE 651730 T1	14-03-1996
		DE 69310912 D1	26-06-1997
		DE 69310912 T2	16-10-1997
		EP 0651730 A1	10-05-1995
		ES 2076133 T1	01-11-1995
		US 5424032 A	13-06-1995
		WO 9402423 A1	03-02-1994
US 2004026336 A1	12-02-2004	AU 2003249554 A1	25-02-2004
		EP 1546042 A2	29-06-2005
		JP 4555081 B2	29-09-2010
		JP 2005535439 A	24-11-2005
		US 2004026336 A1	12-02-2004
		WO 2004014804 A2	19-02-2004
US 2005218082 A1	06-10-2005	AU 2005218690 A1	15-09-2005
		CA 2559068 A1	15-09-2005
		EP 1735016 A1	27-12-2006
		US 2005218082 A1	06-10-2005
		WO 2005084720 A1	15-09-2005