

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 548 213

②1 N° d'enregistrement national :

84 09581

⑤1 Int Cl⁴ : C 12 P 3/00; B 09 B 5/00; C 02 F 3/28.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 juin 1984.

③0 Priorité : US, 20 juin 1983, n° 505,940 et 10 mai 1984,
n° 607,960.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 4 janvier 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : DUNCAN, LAGNESE AND
ASSOCIATES, INCORPORATED. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Meint Olthof, Otto Milgram, Jan Alojzy
Oleszkiewicz et Harold Garfinkle Weinreb.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour la réduction biologique d'oxydes de soufre et l'oxydation de matières organiques.

⑤7 Procédé pour la réduction biologique d'oxydes de soufre et l'oxydation de matières organiques; on introduit une matière contenant des oxydes de soufre et une matière contenant des substances organiques dans un réacteur anaérobie à lit expansé qu'on aensemencé avec une culture mixte de micro-organismes; le réacteur comporte un dispositif d'élimination de l'acide sulfhydrique accumulé, de préférence par balayage externe avec un gaz, cet acide sulfhydrique pouvant être transformé ultérieurement en soufre élémentaire, acide sulfurique ou sel de type sulfure; la réduction des oxydes de soufre peut également produire des carbonates solubles ou insolubles utiles comme milieux de culture des micro-organismes ou pouvant être récupérés pour l'emploi dans des procédés industriels.

FR 2 548 213 - A1

La présente invention concerne un procédé pour la réduction biologique d'oxydes de soufre et l'oxydation de matières organiques.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé très efficace et économique de conversion biologique anaérobie d'un mélange d'oxydes de soufre et de matières organiques en acide sulfhydrique, dioxyde de carbone et eau. Le terme "oxyde de soufre" s'entend ici pour désigner un oxyde de soufre ou un sel qui en dérive, tel qu'un sulfite ou un sulfate. Le procédé est mis en pratique dans un réacteur à lit expansé ou à film fixe à écoulement continu.

Des quantités notables d'oxydes de soufre, tels que le gypse ou le sulfate de calcium, sont formées comme sous-produits de procédés industriels. Par exemple, l'industrie des engrais phosphatés forme environ 5 tonnes de gypse par tonne d'engrais. De plus, des boues résiduelles de sulfate de calcium se forment dans un grand nombre de procédés de traitement de l'air et des eaux résiduelles. Des volumes importants de gypse sont mis à la décharge par les centrales électriques par suite de l'élimination du dioxyde de soufre des gaz d'échappement produits par la combustion des combustibles contenant du soufre.

D'autre part, l'acide sulfhydrique, le soufre élémentaire et l'acide sulfurique sont des produits nécessaires à l'industrie. L'invention fournit un procédé dans lequel des résidus industriels contenant des oxydes de soufre et des matières organiques subissent une conversion biologique en acide sulfhydrique, dioxyde de carbone et eau. L'acide sulfhydrique peut ensuite être transformé selon des procédés classiques en soufre élémentaire, acide sulfurique ou sulfures. D'autres sous-produits utiles, tels que le carbonate de sodium, de calcium ou de magnésium peuvent être récupérés, selon la structure chimique de la molécule contenant les oxydes de soufre à réduire. Donc, l'invention à la fois réduit le volume des déchets industriels qu'il faut rejeter et

récupère des produits utiles pour des emplois industriels ultérieurs.

On sait que certaines bactéries provoquent une réduction anaérobie des oxydes de soufre en sulfures. Les genres des bactéries connues réduisant les sulfates sont Desulfovibrio, Desulfotomaculum et Desulfobacter. Les bactéries du genre Desulfotomaculum, par exemple, sont polyvalentes et capables également de produire du méthane par fermentation. La réduction des oxydes de soufre a été en fait une réaction secondaire indésirable dans la production du méthane par fermentation car l'accumulation d'acide sulfhydrique dans le réacteur est toxique pour les bactéries productrices de méthane. Des travaux antérieurs ont été effectués pour tenter de comprendre et de mettre en valeur les capacités de réduction des oxydes de soufre des micro-organismes. Par exemple, S.G. Burgess et coll., dans "Pilot-Plant Studies in Production of Sulphur from Sulphate-Enriched Sewage Sludge", J. Sci. Food Agric., vol. 12, pp. 326-35 (avril 1961) et J.C. Sadana et coll., dans "Microbiological Production of Sulfide from Gypsum", J. Sci. Indus. Res., vol. 21C, pp. 124-27 (mai 1962) décrivent des procédés discontinus et des procédés semi-continus dans lesquels des réacteurs de fermentation sont alimentés de charges journalières de gypse et d'eaux résiduaires, de boue ou d'acide acétique. Les réacteurs sont balayés avec de l'azote ou une combinaison d'azote et de dioxyde de carbone pour éliminer l'acide sulfhydrique formé par la fermentation. Le réacteur de Sadana est agité mécaniquement en continu et le réacteur de Burgess est agité avant et après le chargement. De plus, A.C. Middleton et coll., dans "Kinetics of Microbial Sulfide Reduction", J. Water Pollution Control Fed., vol. 49, pp. 1659-70 (juillet 1977) décrivent un procédé de culture en continu en suspension à mélange complet dans lequel les gaz du

réacteur sont recyclés dans le mélange du réacteur biologique.

Aucun des procédés de ces références n'est économique à mettre en pratique à l'échelle requise pour l'application industrielle. Le balayage interne par un gaz nécessite une quantité importante d'énergie et gêne la fluidisation et la stratification appropriées dans le réacteur biologique. De plus, le procédé semi-continu ne suffit pas pour traiter les volumes et les débits que nécessitent les installations industrielles.

L'invention concerne un procédé pour la réduction biologique d'oxydes de soufre et la biodégradation de matières organiques en acide sulfhydrique, dioxyde de carbone et eau. Une culture mixte contenant des micro-organismes capables de dégrader les molécules organiques, d'oxyder les molécules organiques et/ou de réduire les oxydes de soufre, est introduite dans un réacteur anaérobie avec des oxydes de soufre et des matières organiques. Il se produit une fermentation qui réduit les oxydes de soufre et dégrade et oxyde les matières organiques.

Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, la réaction s'effectue dans un réacteur à lit expansé à écoulement ascendant continu. La concentration d'acide sulfhydrique est maintenue juste au-dessous de la limite de toxicité par injection d'une faible quantité de gaz dans le réacteur. L'effluent du réacteur est conduit dans une chambre ou compartiment de balayage par un gaz où un courant de gaz est utilisé pour éliminer au moins sensiblement l'acide sulfhydrique restant. Au moins une portion de l'effluent, après appauvrissement en acide sulfhydrique, est recyclée dans le réacteur. Ce balayage étagé par un gaz fournit un procédé économique d'élimination de l'acide sulfhydrique toxique du réacteur.

Le but principal de l'invention est de fournir un procédé pour la récupération de ressources industrielles utiles pour la conversion biologique d'une matière contenant des oxydes de soufre en présence de

courants résiduaire s organiques, industriels ou autres.

L'invention a également pour objets :

un procédé produisant une diminution notable du volume des matières résiduaire s solides qu'il faut rejeter à la mer, dans des décharges ou d'autres dépôts autorisés ;

un procédé de conversion biologique des oxydes de soufre permettant de traiter des volumes importants de courants résiduaire s industriels sans nuire au rendement de la conversion ;

la réalisation de ces objectifs par utilisation d'un réacteur à lit expansé ou à film fixe à écoulement continu ;

l'accroissement de l'économie du procédé de réduction des oxydes de soufre grâce à l'élimination continue hors du réacteur de l'acide sulfhydrique toxique accumulé ;

l'accroissement de l'économie du procédé grâce à un faible rapport d'alimentation carbone/soufre, ce qui réduit fortement les matières organiques nécessaires à la réaction ;

l'obtention comme sous-produit de la réaction de l'auto-production du milieu du réacteur ; et un système réactionnel qui est stable et résiste aux perturbations.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

Les composés réagissants

Les matières utiles pour la mise en pratique du procédé peuvent être obtenues principalement à partir de sources résiduaire s industrielles ou municipales. Bien que le but de l'invention soit d'utiliser divers résidus contenant des oxydes de soufre, ainsi que des résidus contenant des matières organiques, il est entendu que l'utilisation de sources non résiduaire s des matières requises entre dans le cadre de l'invention.

Les courants résiduaux industriels ou municipaux qui contiennent des oxydes de soufre peuvent être utilisés comme sources d'oxydes de soufre dans la pratique de l'invention. Auparavant, un traitement anaérobie (c'est-à-dire pour la production du méthane) de résidus contenant des concentrations élevées en oxydes de soufre n'était pas possible car l'acide sulfhydrique produit pendant la fermentation était toxique pour les micro-organismes. Le procédé de l'invention supprime cette limitation. Il permet le traitement anaérobie de ces courants résiduaux pour en récupérer les ressources et en éliminer les polluants et apporte à l'industrie une technologie de traitement anaérobie rentable.

Parmi les sources industrielles principales de résidus contenant des oxydes de soufre figure l'industrie des engrais phosphatés qui produit environ 5 tonnes de gypse (CaSO_4) par tonne d'engrais. Actuellement, ce gypse est rejeté dans des décharges.

La seconde source principale de résidus contenant des oxydes de soufre est la combustion des centrales électriques et les autres opérations qui brûlent un combustible contenant du soufre. La combustion des combustibles contenant du soufre produit plus de 75% des émissions de dioxyde de soufre aux Etats-Unis d'Amérique. Le procédé principal de désulfuration de ce gaz de combustion comprend une épuration avec une suspension de chaux et/ou de calcaire. L'effluent de l'épurateur contient un mélange de sulfate de calcium et de sulfite de calcium qui est utile dans le procédé de l'invention. De façon semblable, l'effluent d'un système d'épuration au carbonate de sodium contient un mélange de sulfate de sodium et de sulfite de sodium qui est également utile dans ce procédé. Dans certains cas, on peut utiliser des oxydes ou du carbonate de magnésium et non de calcium.

On voit donc que la matière contenant des oxydes de soufre utilisée dans le procédé peut être constituée de divers sulfates ou sulfites solubles ou insolubles.

D'autres oxydes de soufre industriels sont produits par l'industrie de la pâte et du papier sous forme d'eaux résiduaires contenant des résidus de sulfites et de sulfates avec des matières organiques dégradables. De plus, divers procédés de l'industrie chimique produisent des eaux résiduaires ayant des concentrations élevées en matières organiques et en oxydes de soufre. Des secteurs d'industries alimentaires produisent des courants résiduaires ayant des concentrations élevées en matières organiques et en oxydes de soufre et certains procédés pharmaceutiques produisent des résidus contenant des oxydes de soufre. Egalement, les résidus municipaux dans certains emplacements ont une concentration élevée en oxydes de soufre.

En ce qui concerne les matières contenant des substances organiques, il existe de nombreuses sources résiduaires organiques municipales, industrielles et agricoles qui peuvent être utilisées. Par exemple, les boues et résidus municipaux constituent une source organique utile, de même que les eaux résiduaires synthétiques contenant divers produits chimiques organiques industriels. On peut également utiliser du fumier ainsi que de nombreux résidus de distillerie, de débouillissage sous pression du coton, de transformation des agrumes, du vin, des levures, des mélasses et de l'emballage de la viande. Des sources résiduaires mixtes contenant des matières organiques et des oxydes de soufre ont également été décrites ci-dessus.

La limitation principale des courants résiduaires utiles dans ce procédé est que les résidus contenant des contaminants solubles toxiques pour les micro-organismes ne doivent pas être employés. Les

contaminants solubles non toxiques et non dégradables traversent simplement l'opération de réduction/oxydation. Dans le cas où les matières contenant des oxydes de soufre et des substances organiques ne sont pas liquides, on doit en alimenter le réacteur sous forme d'une suspension. Bien que la concentration en solides de la suspension puisse varier, on préfère qu'elle soit dans la gamme d'environ 5% à environ 10%.

On utilise une culture mixte de micro-organismes pour ensemercer le réacteur. Il existe de nombreux types de micro-organismes présents dans l'inoculum ; ceux qui sont appropriés à ce procédé (c'est-à-dire ceux qui peuvent s'adapter à l'environnement existant dans le réacteur) croissent et se multiplient pour former la biomasse du réacteur. Parmi les micro-organismes appropriés figurent ceux qui réduisent les grosses molécules organiques en acides organiques plus petits et ceux qui à la fois oxydent les acides en dioxyde de carbone et en eau et réduisent les oxydes de soufre en acide sulfhydrique. Les divers micro-organismes qui provoquent les réactions dans le procédé de l'invention sont appelés ici "culture mixte de micro-organismes".

Une culture mixte de micro-organismes appropriée peut être obtenue à partir de diverses sources. La conversion des oxydes de soufre en sulfures par des micro-organismes anaérobies se produit spontanément et est observée très couramment dans les égouts municipaux et dans les réacteurs de traitement d'autres résidus. On peut obtenir une culture de démarrage à partir de l'une quelconque de ces sources ou d'un mélange de telles sources.

Dès que le processus de fermentation est en cours, la culture mixte de micro-organismes désirée se produit de façon bien suffisante pour entretenir la réaction sous réserve que les temps minimaux de rétention

des solides soient observés. En pratique, un excès de culture biologique doit être périodiquement évacué du réacteur.

Le réacteur

5 Le procédé de l'invention est mis en pratique dans un réacteur anaérobie avec une culture en suspension ou un film fixe de biomasse. On prévoit l'entrée des
10 matières contenant des substances organiques et des matières contenant des oxydes de soufre. L'acide sulfhydrique formé comme produit réactionnel est de
15 préférence évacué du système par balayage avec un gaz qui, de façon pratique, peut être l'azote, le méthane et/ou le dioxyde de carbone.

Dans le mode de réalisation préféré
15 de l'invention, on utilise un réacteur à lit expansé à courant ascendant. La taille du réacteur varie d'un site à l'autre selon la quantité d'oxydes de soufre et/ou de déchets organiques produits dans le site. La taille
20 de l'unité dépend principalement du temps de rétention des solides nécessaires et de la vitesse de conversion des matières organiques. Le temps de rétention des solides, c'est-à-dire le temps pendant lequel la biomasse est maintenue dans le système, est le paramètre principal
25 de la conception d'un système capable de dégrader des substances organiques et des oxydes de soufre spécifiques et de résister aux perturbations opératoires.

Le temps de rétention des solides (TRS) peut être déterminé par calcul de l'accroissement
30 des solides biologiques dans le réacteur en fonction de la quantité de matières organiques oxydées. Par exemple, 10 kg de micro-organismes peuvent produire chaque jour 0,05 à 0,15 kg de nouvelles bactéries. Si 0,1 kg est produit :

$$35 \quad \text{TRS} = \frac{10 \text{ kg de bactéries}}{0,1 \text{ kg de bactéries/jour}} = 100 \text{ jours}$$

Le TRS, dans cet exemple, est de 100 jours. Les TRS typiques des systèmes anaérobies peuvent être de 30 à 130 jours.

Par suite du taux de conversion généralement élevé dans ce procédé, la rétention hydraulique peut être faible. Une faible rétention hydraulique se manifeste par un débit de traversée élevé. On peut voir que le débit de traversée élevé de la présente invention permet d'utiliser un réacteur de volume relativement faible. Donc, la conversion est effectuée de façon plus efficace avec une concentration accrue des micro-organismes par volume de réacteur. Le volume de chaque réacteur peut varier entre 2,8 et 280 m³ ou plus.

La taille du réacteur est également déterminée par la charge d'oxydes de soufre. La charge pour laquelle le réacteur est conçu (kg d'oxydes de soufre par m³ de réacteur et par jour) varie selon le type de la matière organique utilisée, mais, en règle, elle est supérieure à celle des procédés aérobies ou anaérobies classiques.

La forme du réacteur peut être semblable à celle des réacteurs à lit expansé classiques. De façon typique, le réacteur a une portion inférieure conique et une portion supérieure cylindrique. Un séparateur boue-liquide ou clarificateur est situé dans la portion supérieure du réacteur pour limiter la quantité de solides sortant du réacteur pour passer dans la chambre de séparation des gaz.

La portion inférieure du réacteur est munie d'un dispositif d'entrée pour introduire les matières requises dans le réacteur. De façon classique, les matières peuvent être pompées dans le réacteur à partir d'une source telle qu'un réservoir. La portion supérieure est munie d'un dispositif pour conduire l'effluent réactionnel du réacteur à une chambre ou compartiment de séparation du gaz. Le réacteur est muni d'un

dispositif pour introduire de faibles quantités de gaz dans la portion inférieure du réacteur. En outre, un dispositif pour éliminer l'acide sulfhydrique accumulé est disposé à l'extérieur du réacteur et on effectue de préférence un balayage par un gaz. Cette élimination de l'acide sulfhydrique est décrite de façon plus détaillée ci-après. Un dispositif approprié de recyclage d'au moins une partie de l'effluent pauvre en acide sulfhydrique de la chambre de séparation du gaz dans le réacteur existe également.

Il peut être souhaité d'utiliser un réacteur à film fixe dans le procédé de traitement des eaux résiduaires selon l'invention. On peut utiliser n'importe quels milieux de croissance convenables conduisant à la croissance de boue bactérienne en film fixe fin, matière plastique ou céramique, par exemple. Les milieux de croissance peuvent être orientés (cannelés) ou empilés au hasard. La configuration doit être de nature à fournir des canaux ou des vides pour l'écoulement du courant résiduaire.

Le processus réactionnel

Le réacteur est raccordé à une source continue de matières contenant des oxydes de soufre et à une source continue de matières contenant des substances organiques. Ces matières peuvent être combinées avant l'introduction dans le réacteur ou il peut sinon exister des entrées séparées pour chaque matière. Dans le réacteur à écoulement ascendant préféré, ces matières pénètrent par le fond du réacteur mais il serait également possible de situer la (les) entrée(s) sur le côté du réacteur.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré, on utilise un réacteur à lit expansé. La vitesse de l'écoulement ascendant dans le réacteur est suffisante pour maintenir la biomasse sous forme d'un lit expansé sans que des quantités notables de la biomasse tendent à s'échapper du réacteur. On entend ici par "lit expansé" des particules maintenues à l'état fluidisé ainsi que des particules soumises à un mouvement relatif moindre. La vitesse de l'écoulement ascendant est de préférence d'environ $0,2-0,4 \text{ l/min.dm}^3$ mais elle peut être comprise entre environ $0,08$ et environ $2,0 \text{ l/min.dm}^3$, comme on le désire dans un mode de réalisation particulier.

Le réacteur contient un lit de boue constitué d'une culture mixte de micro-organismes, comme décrit ci-dessus et d'un milieu sur lequel les

micro-organismes se développent. On peut utiliser du carbonate de calcium ou un autre milieu classique de culture des bactéries. Lorsque l'affluent contenant des oxydes de soufre contient également du gypse, la présence des ions Ca^{2+} améliore fortement les conditions de formation et de rétention du lit de boue. Comme du carbonate de calcium insoluble est formé comme sous-produit de la réaction de réduction dans laquelle du calcium est présent, l'invention fournit un milieu de culture autorégénérant. On a constaté que des lits de boue stables peuvent se former en un à deux mois après l'ensemencement avec la culture mixte.

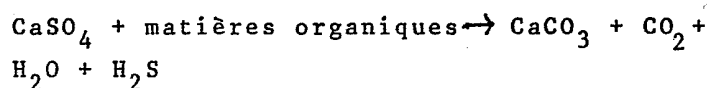
Un réacteur utilisant le procédé de l'invention a une résistance naturellement accrue aux perturbations de l'environnement lorsqu'il est en surcharge par rapport aux réacteurs produisant du méthane. Dans un réacteur produisant du méthane, les déchets organiques sont décomposés en deux stades. Le premier stade transforme les matières organiques en acides ("fermentation acide") et le second stade transforme les acides en méthane ("fermentation productrice de méthane"). Dans un réacteur bien équilibré, ces deux stades sont simultanés. Cependant, lorsque ces deux stades sont déséquilibrés, le réacteur est soumis à des perturbations du pH. Les micro-organismes responsables de la fermentation produisant le méthane sont très sensibles aux acides et ne peuvent pas tolérer de variation du pH.

Le procédé de l'invention utilise également un processus en deux stades. Cependant, ce procédé peut maintenir stable le pH du réacteur car il produit environ quatre fois l'alcalinité produite par la fermentation formant du méthane. Le résultat est que les systèmes réactionnels de l'invention sont pratiquement insensibles aux perturbations du pH.

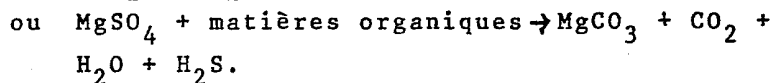
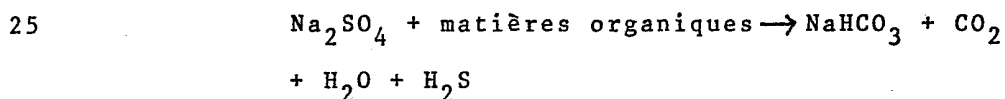
On a découvert que le pH, dans le réacteur, demeure constamment dans la gamme de 7,0-8,0, quel que soit le pH de l'affluent. Le pH de l'affluent peut varier d'au moins environ 2,5 à au moins environ 6,5 sans modification du pH du réacteur. Ceci facilite bien sûr l'emploi d'une grande diversité de courants résiduaux sans nécessiter un stade additionnel d'ajustement du pH. De plus, le système peut tolérer une charge plus grande.

Le processus en deux stades de l'invention est semblable à la fermentation produisant du méthane en ce qu'il est une "fermentation acide" dans le premier stade. Les micro-organismes dégradent les grosses molécules organiques en acides organiques plus petits. Cependant, dans le second stade, d'autres micro-organismes oxydent les acides organiques en eau et en dioxyde de carbone et réduisent également les oxydes de soufre en acide sulfhydrique.

La réaction globale qui se produit dans le réacteur peut être représentée par les équations (non équilibrées) suivantes :



ou



Le rapport du carbone (dans la matière contenant les substances organiques) au soufre (dans la matière contenant les oxydes de soufre) doit, de façon générale, être dans la gamme d'environ 0,75 à 1 à environ 3 à 1

pour que les performances soient optimales. Le taux de conversion, par exemple du sulfate de calcium ou du sulfate de sodium, est d'environ 8 à 32 kg/m³ de volume de réacteur par jour.

5 Les produits de cette réaction varient selon le courant résiduaire. Par exemple, du carbonate de calcium insoluble est produit dans les applications où on utilise du gypse comme matière contenant des oxydes de soufre. Du carbonate de sodium soluble se
10 forme lorsque le courant résiduaire provient d'un système d'épuration de gaz de combustion utilisant du carbonate de sodium. Du carbonate de magnésium est produit lorsque le procédé est appliqué à des résidus des systèmes d'épuration utilisant du carbonate de
15 magnésium.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, l'acide sulfhydrique accumulé est éliminé du contenu du réacteur et de l'effluent par des techniques d'élimination étagée. L'élimination de l'acide sulfhydrique est capitale car
20 l'accumulation d'acide sulfhydrique dans le réacteur empoisonnerait rapidement les micro-organismes. L'élimination de l'acide sulfhydrique est effectuée de façon particulièrement pratique par balayage avec un gaz inerte approprié tel que l'azote mais, si on le désire,
25 on peut opérer d'autre façon. La présence d'une phase gazeuse dans l'effluent facilite la libération de l'acide sulfhydrique gazeux de la solution. On peut utiliser un gaz quelconque inerte vis-à-vis des composés réagis-
30 convient bien à cet effet, de même que le dioxyde de carbone ou une combinaison des deux. Si le réacteur fonctionne à proximité ou en association avec un digesteur méthanogène, le méthane peut être utilisé dans le stade de balayage par un gaz.

On préfère une élimination ou entraînement à 2 étages. Dans ce mode de fonctionnement, la concentration d'acide sulfhydrique est maintenue un peu au-dessous du niveau toxique pour les micro-organismes par injection dans le réacteur de faibles quantités de gaz. Le rapport gaz/liquide dans le réacteur est de préférence d'environ 2:1 à environ 10:1 (dans le contexte de ce rapport, le terme "liquide" désigne l'effluent s'écoulant depuis le réacteur). Avec ce débit de gaz relativement faible, les schémas d'écoulement hydraulique du réacteur et la stratification du lit expansé ne sont pas détruits à un degré important.

L'effluent du réacteur dont on a réduit la teneur en acide sulfhydrique est envoyé de préférence dans une chambre, un compartiment ou un autre emplacement séparé, appropriés pour le second étage de l'entraînement et pour la séparation des gaz. La chambre est balayée avec de grandes quantités de gaz choisi pour éliminer la totalité ou la majeure partie de l'acide sulfhydrique de l'effluent. Dans cette chambre d'entraînement externe, le rapport gaz/liquide peut varier d'environ 5:1 à environ 100:1, de préférence d'environ 5:1 à environ 20:1, selon la quantité d'acide sulfhydrique à éliminer et la qualité désirée de l'effluent. Il est possible d'utiliser des rapports élevés - c'est-à-dire des débits de gaz élevés - dans la chambre d'entraînement, car le mélange violent du gaz et du liquide à l'extérieur du réacteur n'a pas d'effet nuisible sur le diagramme d'état hydraulique ou la rétention de la biomasse dans le réacteur proprement dit.

L'utilisation de l'entraînement étagé est avantageuse du point de vue de l'efficacité énergétique, car il permet l'utilisation de deux rapports gaz/liquide faibles pour l'élimination de l'acide sulfhydrique. En outre, le volume total de gaz nécessaire pour l'opération d'entraînement ou élimination ("stripping") est conservé par réduction des débits.

On peut également éliminer ou entraîner l'acide sulfhydrique par balayage du réacteur proprement dit seulement ou par balayage seulement dans une chambre ou zone externe au réacteur. Cependant, pour de grands volumes de réacteur, l'utilisation d'un balayage par un gaz exclusivement interne est inefficace du point de vue énergétique et technique. Pour éliminer suffisamment d'acide sulfhydrique, de grandes quantités de gaz doivent être pompées relativement puissamment à travers le réacteur, ce qui réduit la rentabilité du processus de récupération. De plus, le balayage interne à cette intensité interfère avec les diagrammes d'écoulement hydraulique du réacteur et la stratification du lit expansé. L'élimination de l'acide sulfhydrique par balayage dans une chambre externe seulement évite les problèmes rencontrés avec le balayage interne exclusif mais, comme on l'a discuté ci-dessus, n'est pas aussi souhaitable pour des raisons d'efficacité énergétique que l'élimination étagée.

Après que l'effluent a été débarrassé de l'acide sulfhydrique par balayage avec un gaz ou d'autre façon appropriée, au moins une portion de l'effluent pauvre en acide sulfhydrique est recyclée dans le réacteur pour réagir à nouveau et pour entretenir le lit expansé. Par élimination continue des matières du réacteur contaminées par l'acide sulfhydrique et recyclage de ces dernières après élimination de l'acide sulfhydrique, on maintient le réacteur dans un état sain où une digestion active se produit. Il est possible de diluer le courant résiduaire avec de l'eau ou un autre liquide au lieu de recycler l'effluent pauvre en acide sulfhydrique. Cependant, cette technique serait bien moins économique car il faudrait ajouter au système des grandes quantités d'eau devant finalement être éliminées et rejetées.

Quel que soit l'emplacement de l'élimination de l'acide sulfhydrique, l'acide sulfhydrique est évacué du réacteur pour être transformé ultérieurement en une substance commerciale utile. Ce traitement est effectué selon une technologie classique.

Par exemple, l'acide sulfhydrique peut être transformé en soufre élémentaire selon le procédé industriel Claus dans lequel l'acide sulfhydrique est oxydé catalytiquement en soufre et en eau. Sinon, de l'acide sulfurique de qualité marchande peut être produit par conversion du soufre sur un système catalytique approprié. Une autre possibilité est d'éliminer, l'acide sulfhydrique du courant gazeux avec de la soude caustique pour produire ainsi du bisulfure de sodium utile dans l'industrie des produits chimiques organiques. Le gaz inerte peut être recyclé pour un nouveau balayage du réacteur et/ou de la chambre d'élimination externe.

Le liquide qui déborde de la chambre de séparation du gaz peut être éliminé sous forme d'un rejet non polluant, éventuellement après un traitement de polissage. Le volume de débordement est égal au volume de la suspension alimentant le réacteur. Le volume de débordement est donc ajusté par ajustement de l'affluent du réacteur. Par exemple, une alimentation concentrée entraîne le recyclage d'une proportion accrue de l'effluent du réacteur. Une alimentation plus diluée produit un volume de débordement accru.

Bien que la concentration de l'alimentation puisse varier, il existe des limites pratiques qu'il faut garder en mémoire. La concentration ne doit pas être élevée au point de gêner l'état expansé du lit du réacteur. La concentration maximale de la suspension d'alimentation est d'environ 10%. Inversement, une alimentation trop diluée ne permet pas d'utiliser pleinement les capacités de conversion du réacteur. Ainsi, une concentration de la boue de 0,05 à 0,1% ne permet pas de tirer pleinement parti des avantages de l'invention. Si on utilise un réacteur à film fixe, la charge doit être constituée seulement ou essentiellement de résidus ou composés solubles.

L'élimination des solides du système, de façon continue ou périodique, est également prévue. Par exemple, lorsqu'on utilise ce procédé dans une

centrale électrique utilisant un système de désulfuration du gaz à base de calcium (voir l'application B ci-après), une purge continue des solides de l'effluent du réacteur peut être souhaitable. On peut ainsi assurer une régénération continue du carbonate de calcium pour le réutiliser dans les épurateurs du gaz de combustion de la centrale électrique.

Dans d'autres applications, une purge périodique peut être souhaitable à des moments déterminés par la teneur en solides dans le réacteur. Lorsque la concentration des solides dans le réacteur atteint une limite préalablement fixée, une certaine quantité de boue doit être évacuée pour réduire la concentration des solides. Cette limite préétablie est déterminée par l'état du réacteur. Il est souhaitable de maintenir la teneur des solides dans le réacteur à une valeur aussi élevée que possible sans créer de problème mécanique dans le réacteur. Donc, des signes de sédimentation ou de colmatage par les solides ou l'impossibilité d'assurer l'expansion du lit indiquent que la limite de concentration des solides a été atteinte. Une limite typique de la concentration des solides peut être de 20-50 g/l.

De façon typique, les solides sont déshydratés et vendus, réutilisés ou éliminés d'autre façon. Le taux de production des solides dépend du type des matières organiques utilisées et de la quantité d'ions calcium présents dans le courant résiduaire. Le volume des solides qu'on doit rejeter est une fraction du volume des résidus solides utilisés pour l'alimentation du réacteur. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'on utilise de façon appropriée le sous-produit alcalin, c'est-à-dire par neutralisation, épuration, etc.

Les avantages de l'invention sont multiples. La récupération des ressources est un avantage industriel capital. L'acide sulfhydrique, le soufre

élémentaire ou l'acide sulfurique récupérés grâce à ce procédé peuvent être réutilisés. De plus, dans certaines applications, il se forme du carbonate de calcium qui fournit un milieu de culture pour les micro-organismes ou qu'on peut éliminer et transformer en billes de chaux pour les réutiliser dans l'épuration des gaz d'échappement industriels ou la neutralisation des courants résiduaire acides. De plus, le volume des résidus industriels et/ou municipaux à rejeter est considérablement réduit grâce à l'utilisation de ce procédé, ce qui diminue considérablement les besoins en décharges.

10 Les exemples et applications ci-après illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. L'exemple comparatif et l'exemple expérimental ont effectivement été réalisés. L'exemple comparatif n'est pas une démonstration de l'invention revendiquée ici, mais il est introduit pour illustrer le perfectionnement pré-
15 senté par le procédé de traitement revendiqué. L'exemple expérimental résume une démonstration réelle en laboratoire d'un mode de mise en oeuvre de l'invention, utilisant le balayage par un gaz dans une chambre externe seulement pour l'élimination de l'acide sulfhydrique accumulé. L'exemple mathématique est basé sur les résultats de
20 l'exemple expérimental avec des calculs mathématiques pour déterminer l'effet de l'élimination étagée; cet exemple n'a pas été effectivement réalisé. Les applications, bien qu'elles n'aient pas été effectivement réalisées à l'échelle industrielle, illustrent certains modes de réalisation et certaines applications industrielles de l'invention.

25 Exemple I (Exemple comparatif)

Cet exemple utilise un réacteur à écoulement continu sans balayage par un gaz. Le réacteur de matière plastique est de forme conique et orienté avec la portion la plus large vers le haut. Le volume du réacteur est de 1,3 l. Le temps de séjour hydraulique de
30 l'alimentation est d'environ un jour. On pompe par le fond du réacteur des matières contenant des oxydes de soufre et des substances organiques. On conduit l'effluent du sommet du réacteur dans une chambre de séparation du gaz et on le recycle partiellement dans le réacteur. Le taux de recyclage est tel qu'il existe un rapport de 5/1 à 6/1 entre
35 le débit d'appoint et le débit de recyclage.

La source immédiate d'inoculum bactérien utilisée dans l'exemple I provient d'un autre digesteur du laboratoire de la demanderesse ; la source initiale

était une boue provenant d'une installation municipale de traitement. Le système était démarré avec un résidu de porcherie et du gypse. L'alimentation de réserve utilisée était une solution contenant une gamme étendue

5 de substances organiques et de substances nutritives.

Sa composition est la suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Quantité</u>
	Formaldéhyde (aqueux à 37%)	10 ml
	Méthanol	25 ml
10	Acétate de sodium	110 g
	Acide benzoïque	45 g
	Acide propionique	55 ml
	Butanol	35 ml
	Ethanol	20 ml
15	Monoéthanolamine	35 ml
	Acétate de butyle	45 ml
	Diéthylène-glycol	60 ml
	Carbonate d'ammonium	160 ml
	Phosphate de sodium (1.H ₂ O)	20 g
20	Phosphate de potassium (anhydre)	20 g
	Phénol	6 g
	Sucre	50 g
	Sulfate ferreux (7.H ₂ O)	2 g
	Micro-éléments*	40 ml

25 * Les "micro-éléments" sont ajoutés sous forme d'une solution constituée de :

5 mg/l de NiSO₄; 5 mg/l de MnCl₂ . 4 H₂O; 1000 mg/l de FeSO₄ . 7 H₂O; 100 mg/l de ZnSO₄ . 7 H₂O; 50 mg/l de CoCl₂ . 6 H₂O; 5 mg/l de CuSO₄ . 5 H₂O; 100 mg/l de H₃BO₃;
30 50 mg/l de Na₂MoO₄ . 2H₂O.

Les ingrédients indiqués sont combinés et dilués à 18 l pour former une solution d'alimentation de réserve.

On a fait fonctionner le réacteur pendant 43 jours. Le tableau I montre les données recueillies pendant
35 la période comprise entre les jours 14 à 42. Le réacteur a présenté une stabilité du pH de 7,3 à 7,84, même pour une gamme des pH de l'affluent de 2,5 à 6,0.

TABLEAU I

Résultats d'expériences sans balayage par un gaz

Jour	pH		Production de gaz ml/jour	mg/l de SO ₄		mg/l de COS†		Volume de Sulfures dans le gaz mg/jour	mg de S dans le gaz pro- duit/mg de S éli- miné	% d'éli- mination de SO ₄
	Affluent	Effluent		Affluent	Effluent	Affluent	Effluent			
14*	6,0	7,75	50	-	325	-	-	0	-	-
15	6,0	7,62	130	-	-	-	0,70	0	-	-
17	6,0	7,35	30	-	-	-	0,85	-	-	-
20	6,0	7,7	150	-	-	680	0,85	-	-	-
21**	6,0	7,4	100	-	175	745	0,65	24	-	-
25	6,0	7,84	220	-	388	370	0,88	56	-	-
27	6,0	7,7	120	-	-	260	0,8	-	-	-
28	6,0	7,84	0	1070	750	-	0,95	-	-	30
34***	4,0	7,63	20	-	-	500	0,9	-	-	-
35	3,5	7,38	125	1480	560	390	1,5	21	0,14	62
37	2,5	7,72	160	1220	550	-	1,5	49	0,15	55
39	4,2	7,3	120	760	550	400	1,25	28	0,32	28
41	4,2	7,8	170	760	530	415	-	-	-	30
42	4,2	7,5	50	-	-	-	-	-	-	-

* Alimentation : 65 ml de résidus de porcherie + 12,5 g de CaSO₄ dans 1,5 l d'eau** Alimentation : 150 ml de résidus de porcherie + 12,0 g de CaSO₄ dans 1,5 l d'eau*** Alimentation : 10 ml de résidus de porcherie + 0,9 g d'acide acétique, 40 ml d'alimentation de réserve, 3,9 g de CaSO₄ dans 1,5 l d'eau

† COS = carbone organique soluble.

Des baisses cycliques de production du gaz ont été notées. Il semble que la cause en soit des accroissements cycliques des concentrations en acide sulfhydrique au-dessus des teneurs inhibitrices. Lorsque la concentration en acide sulfhydrique est faible, c'est-à-dire inférieure aux teneurs toxiques, une quantité plus importante de gaz peut être produite. L'accroissement de la production de gaz augmente la concentration en acide sulfhydrique, ce qui provoque une baisse de la production de gaz.

Exemple II (Exemple expérimental)

Le réacteur de l'exemple I a été utilisé avec addition d'un système de balayage par un gaz constitué d'une enceinte de séparation de gaz extérieure au réacteur. De l'azote gazeux a été utilisé pour balayer l'effluent dans l'enceinte de séparation du gaz. Le mélange d'azote et d'acide sulfhydrique obtenu a été conduit dans un piège d'acide sulfhydrique constitué d'un récipient contenant 200 ml d'une solution d'acétate de zinc (2-5 g/l) dans de l'eau avec addition d'une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour porter le pH à 10-11. On peut ainsi mesurer la quantité d'acide sulfhydrique par titrage de l'acétate de zinc. L'effluent pauvre en acide sulfhydrique a été ensuite partiellement recyclé de l'enceinte de balayage par un gaz dans le réacteur, le débordement étant conduit dans un réservoir de stockage de l'effluent.

L'alimentation du réacteur était constituée de 25 ml de résidus de porcherie avec 1,3 g d'acide acétique et 160 ml d'alimentation de réserve (voir l'exemple I pour la composition de l'alimentation de réserve). La teneur en sulfate de l'affluent (CaSO_4) a varié, comme indiqué dans la colonne 5 du tableau II. Une concentration de la suspension d'environ 10% a été utilisée. Le réacteur a fonctionné avec un balayage externe par l'azote pendant 14 jours. Le tableau II montre les valeurs recueillies dans l'exemple II.

TABLEAU II

Résultats d'expériences avec balayage par un gaz

Jour	pH		Production de gaz	mg/l de SO ₄		mg/l de COS†		Volume de l'alimentation gaz /jour	Sulfures gaz dans le gaz mg/jour	mg de S dans le gaz produit de S éliminés	% d'élimination de SO ₄
	Affluent	Effluent		Affluent	Effluent	Affluent	Effluent				
1	-	7,42	****	-	-	-	-	1,5	186	-	-
2	3	7,38	****	-	-	-	-	1,5	94	-	-
3	3	7,99	****	1360	960	780	70	1,8	208	0,88	30
4*	3	-	****	1430	560	-	-	0	282	-	-
5	2,5	7,82	****	1580	570	780	44	1,1	477	1,30	64
6	2,5	7,63	****	1790	600	-	-	1,8	443	0,63	67
7	2,0	8,10	****	1990	370	970	22	1,8	576	0,60	81
8**	3,4	7,78	****	1500	335	-	26	1,0	275	0,72	78
9	3,4	-	****	-	-	-	-	0	100	-	-
10***	2,5	7,52	****	1670	73	-	-	1,4	500	0,68	96
11	2,5	7,8	****	1100	75	-	-	0,83	368	1,31	93
12	2,5	7,50	****	1800	96	-	-	1,1	416	0,67	95
13	2,5	7,55	****	1740	84	-	-	0,6	-	-	95

* Arrêt de la pompe d'affluent

** Perte accidentelle d'une partie du contenu du réacteur

*** Addition à la biomasse d'une matière provenant d'un autre réacteur

**** Pas de valeur exacte par suite du balayage par un gaz.

† COS = carbone organique soluble.

Pendant les huit premiers jours, la production de l'acide sulfhydrique s'est accrue considérablement. Les jours 9-10, une perte accidentelle d'environ 150 ml du contenu du réacteur s'est produite. Après remplacement avec 150 ml du contenu d'un digesteur
5 d'oxydes de soufre au repos, le système a repris immédiatement ses pleines performances.

On a constaté que le pH du réacteur était stable entre 7,38 et 8,10, même avec un pH de l'effluent variant de 2,0 à 3,4.

Pendant les quatre derniers jours de fonction-
10 nement du réacteur, dans l'exemple II, le taux de conversion moyen était d'environ 1 000 mg de SO_4 /litre-réacteur.jour. Plus de 90% ont été transformés en acide sulfhydrique. L'élimination correspondante du carbone organique soluble (COS) a été d'environ 720 mg de COS/litre de réacteur.jour, ce qui a produit une élimination du COS supérieure
15 à 95%.

Exemple III (Exemple mathématique)

On peut calculer de la manière suivante l'économie comparée de l'entraînement en un seul stade dans une chambre extérieure au réacteur et de l'entraînement étagé comme décrit ci-dessus. On
20 suppose que le courant résiduaire a une DCO (demande chimique en oxygène, calculée en déterminant la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder par des moyens chimiques toute la matière organique contenue dans l'échantillon) de 10 000 mg/l et une teneur en SO_4 de 4 500 mg/l. On suppose que le procédé de traitement de l'invention produira une
25 réduction de 90% en sulfate, correspondant à 4 050 mg/l en SO_4 , soit 1 350 mg/l en S. Celle-ci formera 1 434 mg d'acide sulfhydrique par litre.

On suppose que l'élimination totale de la DCO par ce procédé est d'environ 80%, soit environ 8 000 mg/l. La quantité
30 de DCO éliminée par les micro-organismes réduisant le sulfate sera d'environ 4 000 mg/l. Il y aura donc conversion d'environ 4 000 mg/l de DCO en méthane par les micro-organismes méthanogènes à un taux d'environ 0,32 l de méthane par g de DCO éliminée. La production totale de méthane sera de 4,0 g de DCO x 0,32 l de CH_4 = 1,3 l de méthane par
35 litre d'eaux résiduaires. Le méthane produit dans le réacteur facilitera l'entraînement de l'acide sulfhydrique, en réduisant le volume de gaz nécessaire à introduire pour l'élimination dans le réacteur.

Entraînement externe en un stade

On choisira une concentration finale d'acide sulfhydrique d'environ 20 mg/l dans le liquide de sortie (effluent) de la chambre d'entraînement externe. La concentration en acide sulfhydrique dans le gaz d'entraînement quittant la chambre est aussi d'environ 20 mg/l, en raison d'un équilibre liquide/gaz d'environ 1:1. Donc, pour éliminer environ 1 400 mg d'acide sulfhydrique par litre, il faudra environ 70 litres de gaz d'entraînement pour la chambre externe.

10 Entraînement étagé

On maintiendra dans le réacteur une concentration en acide sulfhydrique de 100 mg/l pour éviter la toxicité. Le gaz quittant le réacteur contiendra donc environ 100 mg d'acide sulfhydrique par litre. Donc, pour éliminer 1 300 mg d'acide sulfhydrique par litre, il faudra environ 13 litres de gaz. Dans la chambre d'entraînement externe, la concentration en acide sulfhydrique sera réduite de 100 mg/l à 20 mg/l. Comme la concentration du gaz en acide sulfhydrique sera donc de 20 mg/l, il faudra donc 4 litres de gaz pour la chambre d'entraînement externe. La quantité totale de gaz pour l'entraînement étagé dans cet exemple sera de 13 litres (dans le réacteur) + 4 litres (dans la chambre externe), soit 17 litres de gaz par litre d'effluent.

Application A

Le procédé de l'invention peut être adapté à l'emploi dans une usine d'engrais produisant normalement environ 5 tonnes de gypse résiduaire par tonne d'engrais produite. Actuellement, ces usines rejettent le gypse dans des décharges. De plus, le soufre élémentaire utilisé pour produire l'engrais doit être acheté. Comme le coût du rejet du gypse est de façon typique très faible, l'incitation industrielle principale à l'adoption de ce procédé est la récupération du soufre. Cependant, la diminution du rejet du gypse présente également des avantages relatifs à l'environnement.

L'installation de récupération comprend bien entendu le réacteur à lit expansé anaérobie fondamental avec une chambre externe de séparation du gaz et des installations d'élimination de H_2S et de recyclage. L'acide sulfhydrique gazeux produit par ce

procédé est transformé en soufre élémentaire selon des procédés classiques, comme décrit ci-dessus.

On peut prévoir qu'un réacteur de l'invention soit capable de transformer environ 8 à 5 environ 32 kg de gypse/m³ de volume de réacteur par jour. On préfère tout particulièrement que le taux de conversion soit d'environ 16 à 32 kg/m³ par jour. Le gypse est pompé dans le réacteur sous forme d'une suspension contenant de préférence environ 5% à 10% de solides.

10 On peut utiliser pratiquement diverses matières organiques appropriées. Selon l'emplacement de l'installation, on peut se procurer localement à bas prix, et éventuellement pour le prix du transport, des boues municipales non digérées, du fumier ou des résidus 15 organiques industriels. Le choix des matières dépend du site, et d'autres sources résiduaires contenant des matières organiques disponibles peuvent être utilisées. On peut également envisager une combinaison de sources. Environ 20% de la boue organique ne sont pas 20 digestibles et nécessitent un rejet éventuellement sous forme d'un conditionneur de sol ayant une valeur d'engrais.

L'énergie libérée par la conversion de l'acide sulfhydrique en soufre élémentaire peut être utilisée sous forme de vapeur dans l'installation. Le 25 rendement théorique est d'environ 3 kg de vapeur par kg de soufre produit. Une portion en est utilisée dans le système de séparation de gaz du système de conversion du soufre, ce qui laisse environ 1 kg de vapeur par kg de soufre disponible pour d'autres besoins énergétiques 30 de l'installation.

Application B

Une seconde application industrielle majeure de l'invention est localisée au site où on brûle des combustibles contenant du soufre, par exemple les 35 centrales électriques. Les procédés de désulfuration du

gaz de combustion comprennent généralement une épuration avec une suspension de chaux et/ou de calcaire avec une élimination alcaline des cendres volantes. Ces procédés utilisent une suspension de chaux et de calcaire dans l'eau pour absorber le dioxyde de soufre du gaz de combustion dans un épurateur gaz/liquide. La suspension contient généralement 5 à 15% de solides. D'autres systèmes d'épuration utilisent du carbonate de sodium ou de magnésium.

L'effluent d'un système d'épuration utilisant la chaux ou le calcaire contient un mélange du sulfate de calcium et de sulfite de calcium qui convient comme matière contenant des oxydes de soufre dans l'invention. L'effluent d'un système d'épuration au carbonate de calcium contient un mélange de sulfate de sodium et de sulfite de sodium qui est également utile dans ce procédé. Sinon, certains systèmes produisent des oxydes de magnésium. Les diverses matières contenant des substances organiques décrites ci-dessus peuvent être combinées à l'effluent de l'épurateur pour alimenter le réacteur.

Un problème majeur avec ces systèmes d'épuration est le rejet de volumes importants de boue sulfurée. La moitié environ des coûts de fonctionnement et d'entretien, associés aux systèmes d'épuration, peut être attribuée à la formation et au rejet de la boue. Le volume de la boue est fortement réduit dans le procédé de l'invention, ce qui diminue à la fois les problèmes et les coûts associés à son rejet. D'autres facteurs majeurs du coût des systèmes de désulfuration du gaz de combustion utilisant du calcium est l'achat de la chaux ou du calcaire et la préparation de la suspension. Par exemple, le calcaire doit être broyé avant la formation de la suspension. Le procédé de l'invention produit du carbonate de calcium qui peut être réutilisé dans le système d'épuration. Sinon, le mélange de carbonate de

calcium et de boue organique résiduelle peut être conduit dans un four où la boue est brûlée et la chaux est récupérée pour être réutilisée dans les épurateurs.

Le gaz effluent du réacteur et/ou de la chambre de balayage par un gaz de ce procédé contient de l'acide sulfhydrique. Ce gaz peut être dirigé dans un système de récupération additionnel. Par exemple, du soufre élémentaire peut être obtenu par traitement du gaz dans une unité Claus. L'unité Claus ne nécessite pas sa propre unité d'épuration évitant la pollution atmosphérique, car le gaz d'échappement peut être renvoyé dans les épurateurs du gaz de combustion de l'installation principale. De plus, l'excès d'énergie libérée dans le procédé Claus (environ 3 kg de vapeur par kg de soufre) peut être utilisé en partie pour chauffer le four à chaux décrit ci-dessus. Sinon, le gaz effluent peut être transformé en acide sulfurique.

Application C

L'industrie de la pâte à papier et du papier peut tirer des avantages notables de l'emploi du procédé dans le traitement des courants résiduels et la récupération des ressources. Un des procédés les moins coûteux de préparation de la pâte à papier utilise de la chaux sulfitée avec du dioxyde de soufre. Ce procédé produit des courants résiduels contenant des oxydes de soufre et des matières organiques solubles. La teneur en matières organiques rend ces résidus intéressants pour la fermentation anaérobie, mais la présence d'oxydes de soufre a gêné les tentatives utilisant une fermentation classique produisant du méthane. La toxicité des sulfures d'hydrogène produits lors de la fermentation nécessite une surveillance soignée des réacteurs de production du méthane. De plus, les boues de type sulfate/sulfite, telles que les boues de type sulfate de calcium/sulfite de calcium, doivent être rejetées.

Le procédé de réduction des oxydes de soufre de l'invention présente des avantages par rapport à la fermentation méthanogène. Il permet à la fois une élimination de l'oxyde de soufre et du carbone, 5 est par nature plus stable et peut recevoir un affluent à bas pH sans nécessiter l'addition d'une base. De plus, le courant résiduaire de cette industrie contient des oxydes de soufre et des matières organiques, ce qui rend inutile une source séparée de matières organiques. Lorsque 10 tous les résidus utilisés pour alimenter le réacteur sont solubles, le réacteur peut être un réacteur soit à lit de boue expansé, soit à film fixe.

Application D

Pour obtenir une digestion plus complète 15 des matières organiques, il est possible de combiner le procédé de réduction des oxydes de soufre et d'oxydation des matières organiques de l'invention à un digesteur méthanogène. Les deux systèmes peuvent être montés en série. Le premier réacteur conçu selon l'invention est 20 utilisé principalement pour réduire les oxydes de soufre avec également une oxydation partielle des matières organiques. L'effluent du premier réacteur est pompé dans le second réacteur qui est un digesteur méthanogène classique. Le second réacteur permet aux bactéries méthano- 25 gènes de transformer les matières organiques restantes en méthane gazeux, sans être exposées à la toxicité des sulfures dans le réacteur.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs 30 ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la réduction d'oxydes de soufre et l'oxydation de matières organiques, caractérisé en ce qu'il consiste à :
- 5 (a) ensemençer un réacteur anaérobie à lit expansé ou à film fixe avec une culture mixte de micro-organismes,
- (b) alimenter ledit réacteur avec une matière contenant des oxydes de soufre,
- 10 (c) alimenter ledit réacteur avec une matière contenant des substances organiques,
- (d) munir ledit réacteur d'un dispositif pour éliminer l'acide sulfhydrique accumulé, et
- (e) éventuellement, recycler au moins une
- 15 partie de l'effluent pauvre en acide sulfhydrique résultant de l'opération du stade (d) dans ledit réacteur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite matière contenant des oxydes de soufre comprend des sulfates ou sulfites solubles ou insolubles.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite matière contenant des oxydes de soufre comprend du sulfate de calcium ou du sulfate de sodium et en ce que le taux de conversion dudit sulfate de calcium ou sulfate de sodium est entre environ 8 et environ
- 25 32 kg/m^3 de volume de réacteur par jour.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport du carbone dans ladite matière contenant des substances organiques au soufre dans ladite matière contenant des oxydes de soufre est compris entre
- 30 environ 0,75/1 et environ 3/1.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide sulfhydrique est éliminé par des techniques d'entraînement étagé consistant :

(a) à injecter dans ledit réacteur de faibles quantités d'un gaz approprié,

(b) à envoyer l'effluent depuis ledit réacteur à une chambre ou compartiment à l'extérieur dudit
5 réacteur, et

c) à munir ladite chambre ou compartiment d'un système de balayage par gaz capable d'éliminer l'acide sulfhydrique accumulé dudit effluent.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
10 en ce que le gaz utilisé dans l'étape (a) et le gaz utilisé dans l'étape (b) sont choisis chacun parmi l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
15 en ce que le rapport gaz/liquide dans ledit réacteur est d'environ 2:1 à environ 10:1.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
en ce que ledit système de balayage par un gaz consiste à injecter dans ledit effluent un gaz consistant en azote, méthane ou dioxyde de carbone et à entraîner les gaz
20 résultants hors dudit compartiment et en ce que le rapport gaz/liquide dans ledit compartiment est d'environ 5:1 à environ 100:1.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
25 en ce que ledit dispositif pour l'élimination de l'acide sulfhydrique accumulé consiste en un système interne de balayage par un gaz incorporé dans ledit réacteur.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que ledit dispositif pour l'élimination de l'acide sulfhydrique accumulé consiste en une chambre ou compartiment situé à l'extérieur dudit réacteur et auquel on
30 envoie l'effluent du réacteur, et en ce que ledit compartiment est muni d'un système de balayage par un gaz capable d'éliminer l'acide sulfhydrique accumulé dudit effluent.

11. Procédé pour la réduction d'oxydes de soufre
35 et l'oxydation de substances organiques, caractérisé en ce qu'il consiste à :

(a) ensemercer un premier réacteur anaérobie à lit expansé ou à film fixe avec une culture mixte de micro-organismes,

(b) alimenter ledit premier réacteur avec une
5 matière contenant des oxydes de soufre,

(c) alimenter ledit premier réacteur avec une matière contenant des substances organiques,

(d) munir ledit premier réacteur d'un dispositif pour éliminer et récupérer l'acide sulfhydrique
10 accumulé,

(e) permettre éventuellement le recyclage d'au moins une portion de l'effluent du réacteur dans ledit premier réacteur,

(f) ensemercer un second réacteur anaérobie
15 avec des micro-organismes méthanogènes,

(g) conduire au moins une partie de l'effluent pauvre en acide sulfhydrique dudit premier réacteur dans ledit second réacteur, et

(h) récupérer le méthane produit par ledit
20 second réacteur.