

(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  
27 octobre 2011 (27.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/131889 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 1/467 (2006.01) C02F 103/36 (2006.01)  
C02F 1/461 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2011/050804

(22) Date de dépôt international :  
8 avril 2011 (08.04.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1053085 22 avril 2010 (22.04.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES SUPPORT** [FR/FR]; Immeuble L'Aquarène, 1 place Montgolfier, F-94410 Saint Maurice (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
**GEORGEAUD, Vincent** [FR/FR]; 52 résidence Jean Moulin, F-28240 La Loupe (FR). **DIAMAND, Auriane** [FR/FR]; 5 rue Carle Hébert, F-92400 Courbevoie (FR). **GRANGE, Didier** [FR/FR]; 16 rue Archimbaud, F-42170 Saint-Just-Saint-Rambert (FR).

(74) Mandataire : **QUANTIN, Bruno**; Santarelli, BP 237, 14 avenue de la Grande Armée, F-75822 Paris Cedex 17 (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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 à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR TREATING INDUSTRIAL EFFLUENT SUCH AS PHENOLIC SPENT CAUSTICS AND ASSOCIATED DEVICE

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN EFFLUENT INDUSTRIEL DE TYPE SOUDES USEES PHENOLIQUES ET DISPOSITIF ASSOCIE

(57) Abstract : The invention relates to a method for treating an industrial effluent such as phenolic spent caustics, characterised in that said method includes a step of electrolysis using an anode the electrochemical potential of which is higher than 1.7 V relative to the hydrogen electrode having a pH of 7.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'un effluent industriel de type soudes usées phénoliques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse utilisant une anode dont le potentiel électrochimique est supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7.



WO 2011/131889 A1

Procédé de traitement d'un effluent industriel  
de type sodes usées phénoliques et dispositif associé

5 L'invention porte sur un procédé de traitement d'un effluent industriel de type sodes usées phénoliques, ainsi qu'un dispositif associé.

Les sodes usées sont des effluents générés dans les raffineries et industries pétrochimiques lors des lavages et des traitements des produits pétroliers par des solutions basiques fortement concentrées, de type hydroxyde  
10 de sodium ou de potassium. Ces effluents sont fortement chargés en sels et en molécules organiques, présentent une toxicité élevée et doivent donc faire l'objet de traitement de dépollution.

Selon leur origine, la composition de ces effluents est variable : les sodes dites « sulfurées » contiennent des sels soufrés et une petite proportion  
15 de composants organiques, tandis que les sodes dites « phénoliques » contiennent une forte proportion de phénols, d'acides naphthéniques et/ou d'acides crésyliques.

On précise que le terme « acides naphthéniques » désigne de manière générale des acides carboxyliques mélangés, comportant chacun un  
20 ou plusieurs cycles cyclopentyl ou cyclohexyl, essentiellement saturés. Ils sont présents dans les sodes phénoliques en proportions variables. Le terme « acides crésyliques » désigne quant à lui de manière générale des hydroxytoluènes (ou crésols) mélangés.

Actuellement des procédés de dépollution existent in situ, c'est-à-dire  
25 sur le site de l'installation de pétrochimie ou de la raffinerie, uniquement pour les sodes sulfurées. Un procédé courant comprend notamment une oxydation humide couplée à une acidification des effluents pour un traitement ultérieur des molécules organiques résiduelles par voie biologique.

Dans le cas des sodes phénoliques, qu'on ne sait pas traiter par  
30 voie biologique de type station d'épuration du fait de leur toxicité vis-à-vis des bactéries constituant les boues de traitement, l'effluent est collecté puis véhiculé vers des sites de traitement des déchets industriels spéciaux, où il est

incinéré. Un tel processus engendre des coûts financiers importants, tant du fait du transport qui doit être adapté et sécurisé que de l'incinération qui doit être maîtrisée sur le plan énergétique et environnemental. Néanmoins, c'est la solution actuellement retenue car les soudes phénoliques sont très difficiles à  
5 traiter d'une quelconque autre manière.

Ainsi, comme on le verra plus en détails dans la description, une oxydation par électrolyse avec une anode MMO (pour « *mixed metal oxides* », ou oxydes métalliques mélangés) ou une anode platine est vouée à l'échec avec les soudes phénoliques, alors qu'un tel procédé est capable de mener à la  
10 dépollution de la plupart des effluents courants, y compris d'effluents déjà considérés comme difficiles à traiter, comme les effluents de fabrication de circuits imprimés. Ainsi, les soudes phénoliques sont des effluents considérés comme tout particulièrement résistants, ne pouvant être traités que par la combustion à haute température. Tout au plus, on connaît du document CN  
15 101020590 un procédé de traitement d'effluents de pétrochimie, utilisant une réaction à haute température (220°C) et haute pression (6 MPa).

En rupture avec ce constat, la présente invention propose un système implantable sur les sites de production, permettant le traitement de dépollution des soudes phénoliques à température et pression ambiantes.

20 A cet effet, il est proposé un procédé de traitement d'un effluent industriel de type soudes usées phénoliques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse utilisant une anode dont le potentiel électrochimique est supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7 (soit 1.5 V par rapport à l'électrode de référence à l'argent Ag/AgCl KCl saturé).

25 On connaît, du document EP 0659691 une anode dont le potentiel électrochimique est supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7. Il s'agit d'une anode céramique recouverte de diamant dopé au bore (DDB), ci-après appelée « électrode de diamant » ou « anode de diamant ».

Il est enseigné dans ce document qu'une telle électrode permet  
30 d'améliorer le rendement énergétique de réactions d'oxydation pouvant par ailleurs être menées à l'aide d'anodes de potentiel inférieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7, comme une anode en platine. Or les soudes

phénoliques ne peuvent pas être oxydées avec des électrodes de potentiel inférieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7, et il était donc inattendu qu'une électrode, même de potentiel supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7, permette leur oxydation.

- 5 On connaît par ailleurs, ou l'on anticipe l'existence, d'autres types d'anodes dont le potentiel électrochimique est supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7, différentes de l'anode de diamant.

On précise que l'effluent visé peut être caractérisé par une charge en carbone organique total comprise entre 2000 et 125000 mg/L, ou une Demande  
10 Chimique en Oxygène (DCO) comprise entre 5000 et 250000 mgO<sub>2</sub>/L.

La densité de courant appliquée pendant l'électrolyse peut être comprise entre 150 et 4000 A/m<sup>2</sup>.

Selon une mise en œuvre avantageuse, le procédé comprend une étape ultérieure de traitement de l'effluent par une filière de traitement des eaux  
15 par voie biologique. Avantageusement, l'étape d'électrolyse est mise en œuvre avec juste l'énergie nécessaire pour permettre un abattement suffisant de la charge organique, sur le plan quantitatif et qualitatif, pour la prise en charge de l'effluent par la filière de traitement des eaux par voie biologique.

Le procédé peut de plus comprendre une étape préalable de  
20 séparation d'une phase aqueuse liquide qui fait ensuite l'objet de l'étape d'électrolyse et d'au moins une autre phase.

De plus, si besoin est, on prévoit d'ajuster le pH de l'effluent avant l'électrolyse.

Avantageusement, on met en œuvre une recirculation d'une fraction  
25 de l'effluent ayant subi l'étape d'électrolyse vers l'effluent à traiter. Cela permet d'améliorer les performances du procédé en termes d'abattement de la charge organique.

Selon différents modes de réalisation, le potentiel électrochimique de l'anode est supérieur ou supérieur et égal à 1.7 V par rapport à l'électrode à  
30 l'hydrogène, ou préférentiellement 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2 ou 2.3 V à pH 7.

Dans un mode de réalisation particulier, l'anode comprend une électrode en diamant dopé au bore (DDB), dont le potentiel par rapport à l'électrode à l'hydrogène est de l'ordre de 2.4 V à pH 7.

Selon une caractéristique avantageuse, l'effluent comprend des  
5 acides naphthéniques au moins à hauteur de 5, 10, 50 ou 70 % en masse par rapport à la charge en carbone organique total.

L'invention propose également un dispositif de traitement d'un effluent industriel de type soudes usées phénoliques, caractérisé en ce qu'il comprend un électrolyseur comprenant une anode dont le potentiel par rapport  
10 à l'électrode à l'hydrogène est supérieur à 1.7 V à pH 7.

L'invention va maintenant être décrite en relation avec les figures annexées.

La figure 1 présente des formules chimiques d'acides naphthéniques contenus dans les soudes dites « phénoliques ».

15 La figure 2 présente des molécules de la famille des crésols contenus dans les soudes dites « phénoliques ».

Les figures 3 et 4 présentent des formules d'acides naphthéniques contenus dans les soudes dites « phénoliques ».

La figure 5 présente un premier mode de réalisation d'un dispositif de  
20 traitement des soudes dites « phénoliques » selon l'invention.

La figure 6 présente l'évolution de la charge organique d'un modèle d'effluent de type soudes phénoliques traité par une électrolyse ne répondant pas à la définition de l'invention.

La figure 7 présente l'évolution de la charge organique du même  
25 modèle d'effluent traité cette fois-ci par un procédé selon l'invention.

La figure 8 présente l'évolution de la charge organique d'un volume de soudes phénoliques réelles, traité par un procédé selon l'invention.

La figure 9 présente des tracés de respirométrie portant sur une biomasse qu'on a exposée à une injection d'un volume de soudes dites  
30 « phénoliques » préalablement traitées par un procédé selon l'invention, chaque tracé portant sur un niveau initial d'abattement de la charge organique par le procédé selon l'invention différent.

La figure 10 présente l'évolution de la charge organique d'un volume de soudes dites « phénoliques » réelles, traité par un procédé selon l'invention incluant une recirculation mise en œuvre avec un premier taux de recirculation.

La figure 11 présente l'évolution de la charge organique d'un volume  
5 de soudes dites « phénoliques » réelles, traité par une électrolyse mettant en œuvre des anodes de type MMO à fort surpotentiel vis-à-vis de l'oxydation de l'eau en dioxygène (le surpotentiel étant défini comme la différence entre potentiel expérimental de l'électrode et le potentiel thermodynamique de la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène) avec une recirculation mise en  
10 œuvre avec un deuxième taux de recirculation, supérieur au premier.

La figure 12 présente l'évolution de la charge organique d'un volume de soudes dites « phénoliques » réelles, traité par un procédé selon l'invention incluant une recirculation mise en œuvre avec le deuxième taux de recirculation.

15 Les figures 13 et 14 présentent deux autres modes de réalisation d'un dispositif de traitement des soudes dites « phénoliques » selon l'invention.

En figure 1, on a représenté différentes structures d'acides naphthéniques pouvant être présents dans les soudes usées phénoliques. Ces molécules sont classées en quatre colonnes. La première colonne présente des  
20 molécules monocycliques, la deuxième colonne des molécules bi-cycliques, la troisième colonne des molécules tri-cycliques et la quatrième colonne des molécules tétra-cycliques.

Les cycles sont essentiellement des cycles saturés et les molécules de la première ligne ont en commun de posséder un cycle cyclopentane. Les  
25 molécules de la deuxième ligne ne comportent que des cycles cyclohexanes. Les deux molécules de la troisième ligne comportent deux cycles cyclohexanes, un cycle cyclopentane étant également accolé aux deux cycles cyclohexanes.

Toutes ces molécules ont un groupement carboxylique greffé sur l'un ou l'autre des carbones de leur squelette, des substituants variés, notamment  
30 des substituants alkyles notés R peuvent être également présents à différents endroits des cycles. Ces substituants peuvent également être en nombre variable.

En figure 2, on a représenté des crésols (ou hydroxytoluène). La première de ces molécules est l'ortho-crésol, les autres molécules sont des ortho-crésols substitués par un ou plusieurs groupements méthyl sur le site phényl.

5 Les molécules des figures 1 et 2 constituent des exemples, non exhaustifs, des molécules variées composant les soudes usées phénoliques. Ces différentes molécules peuvent être présentes dans des proportions variables, en fonction du pétrole traité dans la raffinerie et également en fonction des conditions opératoires du fonctionnement de celles-ci.

10 En figure 3, on a représenté une formule générale valable pour les acides naphténiques portant un cycle cyclopentane. On précise ainsi que le groupement carboxylique peut être porté par un groupement alkyl lui-même greffé sur le cycle. La masse moléculaire des acides naphténiques varie typiquement de 120 g/mol à 700 g/mol, ces valeurs n'étant pas limitatives mais  
15 seulement indicatives, la plupart des molécules ayant un poids compris entre 184 g/mol et 320 g/mol.

La figure 4 représente enfin une molécule relativement lourde parmi les acides naphténiques possédant trois cycles.

Toujours sans vouloir limiter les enseignements de la présente  
20 invention à des structures moléculaires particulières, des acides naphténiques tout particulièrement présents dans les soudes usées phénoliques sont les acides  $C_{11}H_{20}O_2$ ,  $C_{12}H_{22}O_2$ , et  $C_{13}H_{24}O_2$ . Les acides monocycliques sont généralement majoritaires. Comme évoqué, la composition précise dépend des coupes pétrolières, de l'installation et de l'origine des bruts utilisés. Les ions  
25 sodium et/ou potassium sont présents à des concentrations supérieures à 30g/L, le pH allant de 8 à plus de 14.

En figure 5 est représenté un dispositif mettant en œuvre l'invention. Dans le mode de réalisation représenté, ce dispositif comprend quatre réacteurs successifs référencés 110, 120, 130 et 140. L'effluent arrive par une  
30 arrivée d'effluent 100 et, après traitement, il est évacué par une sortie d'effluent 160.

Le premier réacteur est un réacteur d'ajustement du pH 110. Le deuxième réacteur est un dispositif de séparation 120. Le troisième réacteur est une cellule d'électrolyse 130. Le quatrième réacteur est enfin une filière de traitement des eaux par voie biologique 140, comprenant un ou plusieurs réacteurs de différents types.

Une voie de recirculation 150 réinjecte ici une partie de l'effluent sortant de la cellule d'électrolyse 130 vers l'entrée du réacteur de régulation du pH 110. Une voie d'extraction 121 élimine hors du dispositif de séparation 120 les phases non miscibles à la phase aqueuse liquide principale.

Une voie d'addition 111 apporte une solution acide concentrée ou une solution basique concentrée dans le réacteur d'ajustement du pH 110, de manière à ajuster le pH de l'effluent entrant. La nature de la solution ajoutée par la voie d'addition 111 et son volume sont déterminés en fonction d'une valeur de pH mesurée au point de mesure 112 dans le réacteur d'ajustement du pH 110, ou au point de mesure 113 à la sortie du réacteur de l'ajustement du pH 110 ou encore au point de mesure 114 dans le dispositif de séparation 120. Il est également possible de mesurer le pH au point 115 dans la voie de recirculation 150. La mesure peut être continue ou ponctuelle.

Le dispositif de séparation 120 est dans un mode de réalisation un décanteur. Alternativement, on utilise une centrifugeuse ou un filtre. Un flottateur peut également être utilisé. Ces différents dispositifs peuvent éventuellement être combinés quand la nature des phases qui apparaissent à ce stade le nécessite. En effet, à la sortie du réacteur d'ajustement du pH 110, il se forme, en fonction de l'effluent et des circonstances de traitement, différentes phases, telle qu'une mousse, plusieurs phases liquides non miscibles entre elles, ou encore une phase solide. Aussi, on utilise selon la nature des phases, tout type de séparateur liquide/liquide connu, et tout type de séparateur liquide/solide connu.

On précise que dans une variante, les réacteurs 110 et 120 sont combinés en un seul dispositif.

L'électrolyseur 130 procède à l'oxydation des composés organiques de l'effluent comme cela va être décrit en détail aux figures suivantes. La densité de courant appliquée peut être par exemple de 1000 A/m<sup>2</sup>.

5 L'effluent oxydé est dirigé vers la station d'épuration 140 qui peut être spécifique au dispositif selon l'invention ou, plus généralement, partagée avec d'autres voies de traitement d'effluents industriels. A la sortie de la station d'épuration, l'effluent est rejeté dans le milieu naturel.

Dans un mode de réalisation alternatif, l'effluent issu du dispositif d'électrolyse 130 est directement rejeté dans le milieu naturel, sa toxicité et sa  
10 demande chimique en oxygène (DCO) étant ramenées à des niveaux inférieurs aux exigences des normes de rejet.

L'électrolyseur 130 est, dans un mode de réalisation, un appareil à électrodes planes monopolaires. Dans des modes de réalisation alternatifs, les électrodes sont toutes les deux cylindriques, tridimensionnelles, ou de type à lit  
15 fluidisé. Des géométries différentes pour l'anode et la cathode peuvent également être utilisées.

Dans un mode de réalisation alternatif, la distribution de courant, au lieu d'être monopolaire, est bipolaire, c'est-à-dire avec des électrodes ayant un comportement anodique sur une face et cathodique sur la seconde face. La  
20 distribution de courant peut se faire par un régime fixe ou par un régime à inversion de polarité, ou encore par un régime de pulsations.

Dans un mode de réalisation, l'électrolyseur comprend une ou plusieurs membranes, placées entre l'anode et la cathode, et définissant une cellule compartimentée.

25 En figures 6 et 7, on a représenté l'évolution de la demande chimique en oxygène d'un effluent synthétique traité par une électrolyse avec une électrode de type MMO, cette évolution servant de témoin (figure 6), puis par un procédé selon l'invention (figure 7).

En figures 6 et 7, l'abscisse des graphiques représente la charge  
30 électrique totale appliquée à l'effluent rapporté au volume de celui-ci. Cette charge augmente avec le temps de réaction. Les tests ont été menés dans

différentes conditions de réaction, sans que les résultats ne varient de manière significative.

En figure 6, l'électrolyseur comporte une anode MMO à l'étain et à l'antimoine ( $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , noté Sn/Sb). La cathode est en acier inoxydable.

5 Dans l'expérience représentée par la courbe 610, le modèle de soudes usées est à la concentration de 6.1  $\text{gO}_2/\text{L}$  de DCO, et dans l'expérience représentée par la courbe 620, le modèle de soudes usées est à la concentration de 6,4  $\text{gO}_2/\text{L}$  de DCO, soit une valeur de DCO tout à fait similaire. Par contre, la courbe 610 est réalisée à pH 12 et la courbe 620 à pH 7.

10 Dans les deux cas, la demande chimique en oxygène de l'effluent traité reste proche de la valeur initiale à 6000  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Cette valeur se maintient jusqu'à une charge totale de 25 Ah/L.

A la fin des mesures, la destruction de la charge organique est inférieure à 8% dans le test mené à pH 7, et peut être considérée comme nulle  
15 compte tenu de l'erreur analytique couramment admise de 5% sur la mesure des valeurs de DCO. La destruction de la charge organique est quant à elle quasi-nulle dans le test mené à pH 12.

En figure 7, les courbes représentatives de trois tests sont figurées. La courbe 710 résulte d'un test mené avec un modèle de soudes usées  
20 initialement à 12,6  $\text{gO}_2/\text{L}$  de DCO. Son pH a initialement été ajusté à 7. La courbe 720 résulte d'un test mené sur un modèle de soudes usées à 6,1  $\text{gO}_2/\text{L}$  de DCO, dont le pH a initialement été amené à 12. Enfin, la courbe 730 résulte d'un test mené sur un modèle de soudes usées concentré à 6,1  $\text{gO}_2/\text{L}$  de DCO, comme la précédente, mais dont le pH a initialement été ajusté à 7.

25 L'anode utilisée dans le dispositif d'électrolyse est cette fois-ci une anode céramique recouverte de diamant dopé au bore (anode de diamant). Les résultats présentés ont été réalisés avec une électrode de diamant dopé au bore à hauteur de 3000 à 6000 ppm sur un support de silicium fournie par le fabricant ADAMANT. Des essais dans des conditions opératoires similaires ont  
30 permis d'obtenir des résultats comparables avec des électrodes de diamant dopé au bore (même teneur) sur support métallique Niobium du fabricant CONDIAS GmbH.

On constate que dès les faibles valeurs de charge appliquée, par exemple 2 Ah/L, la charge organique diminue fortement. Cette observation est faite pour les trois courbes 710, 720 et 730. Dans les trois cas, la destruction finale de la charge organique est supérieure à 98%, avec un rendement faradique d'oxydation moyen supérieur à 74%, atteignant même 100 % dans le cas de la courbe 730.

En figure 8, on a représenté des mesures effectuées lors de l'application d'un procédé selon l'invention à un volume de soudes usées phénoliques issues d'une raffinerie. Une neutralisation partielle jusqu'à un pH proche de 9 a tout d'abord été effectuée par ajout d'acide sulfurique. Le pH de l'effluent était initialement de 14. La demande chimique en oxygène de l'effluent est de 70.8 gO<sub>2</sub>/L. L'électrolyseur se compose d'une cathode en acier inoxydable et d'une anode de diamant. On constate sur la figure 8 que l'abattement de la DCO commence dès les faibles valeurs de charge électrique appliquée et est quasi-total pour une charge appliquée de 200 Ah/L. Le rendement faradique moyen d'oxydation est de 100%.

En figure 9, on a représenté des résultats de tests biologiques effectués avec des prélèvements d'effluent traité issus du test de la figure 8. La biomasse utilisée est constituée de boues activées qui ont été adaptées par exposition à un effluent industriel de raffinerie conventionnel, n'incluant pas de soudes usées phénoliques, et pouvant être assimilé par voie biologique.

Les figures 910 à 950 représentent toutes les cinq des respirogrammes, trois paramètres étant présentés : le pH, l'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) et enfin la vitesse de consommation de l'oxygène (rO<sub>2</sub>). Les courbes de vitesse de consommation de l'oxygène sont référencées respectivement 911, 921, 931, 941 et 951. Les concentrations en oxygène sont quant à elles référencées respectivement 912, 922, 932, 942 et 952. Le pH est représenté par les courbes 913, 923, 933, 943 et 953. L'axe des abscisses présente le temps et est gradué en heures. L'axe des ordonnées est gradué pour les courbes de concentration en oxygène dissous en mgO<sub>2</sub>/L et pour les courbes de vitesse de consommation de l'oxygène en mgO<sub>2</sub>/Lh.

Le test 910 a été réalisé par addition dans la biomasse d'un volume d'effluents industriels de raffinerie conventionnels additionné d'un volume de soudes usées phénoliques traité au cours du test de la figure 8 et prélevé à un instant où il a atteint une valeur de DCO résiduelle de 4 gO<sub>2</sub>/L. Les soudes phénoliques sont ajoutées à raison d'1 volume de soudes usées pour 1500 volumes d'effluent industriel de raffinerie conventionnel (apte à être assimilé par voie biologique), ce qui correspond au ratio de production de cet effluent par rapport à l'ensemble des effluents produits par une raffinerie donnée.

10 Au cours du test 920, seuls des effluents conventionnels sont ajoutés, à titre de test témoin.

Au cours du test 930, les effluents conventionnels et des soudes phénoliques issues du test de la figure 8 sont ajoutés, les soudes phénoliques ayant préalablement vu leur DCO ramenée à 21 gO<sub>2</sub>/L.

15 Dans le cas du test 940, on ajoute également un volume d'effluents conventionnels et un volume de soudes phénoliques du test de la figure 8, la DCO étant cette fois-ci seulement ramenée à 41 gO<sub>2</sub>/L.

Enfin, dans le test 950, à titre de test témoin, on ajoute l'effluent conventionnel avec un volume de soudes phénoliques non traitées par le procédé selon l'invention, et ayant donc une charge organique de l'ordre de 20 70gO<sub>2</sub>/L de DCO.

On constate que la respiration des bactéries, initiée par l'ajout de l'effluent qui sert de nutriment pour les bactéries, reste largement non affectée par la présence des soudes phénoliques traitées par le procédé selon l'invention, quand celui-ci est poussé suffisamment loin. Cela est notamment visible au test 910, où la courbe 911 rejoint rapidement son niveau initial après le pic suivant l'injection, indiquant que toute la DCO est dégradée par les bactéries.

30 Aux tests 930 et 940, les courbes 931 et 941 présentent tout d'abord le pic suivant l'injection, puis une descente avec rupture de pente, correspondant d'abord à l'assimilation de la fraction facilement biodégradable de la DCO puis à l'assimilation d'une fraction plus difficilement biodégradable.

Dans les tests 940 et 950, on constate une diminution progressive de la respiration des bactéries, les courbes 941 et 951 étant beaucoup plus aplaties dans les instants suivant l'injection que les courbes 921, 911 et 931. Sur la courbe 951 du test 950, il n'y a pas réellement de pic, et l'aire sous la  
5 courbe est plus faible que dans les expériences précédentes, ce qui indique qu'il n'y a pas de fraction de la DCO facilement biodégradable et qu'une partie de la DCO n'est pas biodégradée.

On précise que, pour valider les tests, le pH a fait l'objet d'un suivi (courbes supérieures des figures, référencées 913, 923, 933, 943 et 953) et il a  
10 été vérifié que sa valeur variait peu au moment de l'injection, comme cela apparaît au vu de l'axe de pH à droite, toutes les courbes restant stables aux alentours de la valeur de 7.5.

Ces tests démontrent la présence d'une fraction importante de DCO dure, c'est-à-dire non biodégradable par la biomasse, et que cette DCO dure  
15 est dégradée par le traitement électrolytique décrit ci-dessus, quand celui-ci est poursuivi suffisamment longtemps.

Par ailleurs, il a été constaté que la quantité de biomasse dans le réacteur diminue dans le test 940 et surtout au cours du test 950, ce qui démontre la biotoxicité de l'effluent insuffisamment traité et la diminution de  
20 cette biotoxicité pour l'effluent suffisamment traité selon le procédé selon l'invention. Au cours du test 950, un moussage instantané lors de l'injection est observé, qui montre que les bactéries connaissent un stress, suivi au bout de quelques heures d'un éclaircissement du réacteur, ce qui confirme la solubilisation d'une partie des bactéries suite à l'injection, c'est à dire la mort  
25 d'une partie des bactéries.

En figure 10, on a représenté l'évolution de la demande chimique en oxygène de l'effluent de raffinerie précédemment utilisé (en figures 8 et 9) après une diminution préalable par un facteur 4. Ainsi, on reproduit une recirculation du flux de sodes mise en œuvre avec un taux de recirculation moyen. Le pH a  
30 initialement été ramené à la valeur de 7.

L'abattement final en DCO est proche de 100%. Il est obtenu pour une valeur de charge électrique de 60 Ah/L.

En figures 11 et 12, on a représenté l'évolution de la demande chimique en oxygène du même effluent de raffinerie qu'aux figures 8 et 10. L'effluent a préalablement fait l'objet d'une dilution par un facteur 9.5 de manière à reproduire une recirculation du flux de sodes mise en œuvre avec un taux de recirculation élevé.

En figure 11, l'effluent est traité par une électrolyse utilisant une anode MMO Sn/Sb. En figure 12, l'effluent est traité selon un procédé selon l'invention, c'est-à-dire à l'aide d'une anode diamant. Dans les deux cas, la cathode est en acier inoxydable.

En figure 11, le pH a initialement été ramené à 9, alors qu'en figure 12, il a été ramené à 9 pour le test de la courbe 1210 et à 12 pour le test de la courbe 1220. Les valeurs initiales de charge organique sont, en fonction des tests, comprises entre 6,3 et 8,3 gO<sub>2</sub>/L de DCO.

Dans la mise en œuvre de la figure 11, la DCO reste stable, démontrant l'absence d'oxydation des molécules organiques par l'anode MMO utilisée.

Dans les mises en œuvre de la figure 12, on constate à chaque fois une diminution immédiate de la charge organique résiduelle, celle-ci approchant de 0 dès qu'une charge de l'ordre de 20 Ah/L, a été appliquée. Le rendement faradique moyen d'oxydation est compris entre 76 et 92 %.

En figure 13, on a présenté une variante de réalisation de l'invention. La recirculation de l'effluent traité par l'électrolyseur est effectuée entre le dispositif de régulation du pH 110 et le dispositif de séparation de phase 120. Le dispositif de la figure 13 est par ailleurs identique au dispositif déjà présenté en figure 5.

En figure 14, on a représenté une autre variante de réalisation du dispositif selon l'invention. Cette fois-ci, la recirculation de l'effluent traité par l'électrolyseur est effectuée entre le dispositif de séparation de phase 120 et l'électrolyseur 130 lui-même. Le dispositif selon la figure 14 est similaire au dispositif présenté en figure 5.

L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation présentés, mais s'étend à toutes les variantes à la portée de l'homme du métier.

## REVENDEICATIONS

- 5                    1. Procédé de traitement d'un effluent industriel de type soudes usées phénoliques (100), caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse (130) utilisant une anode dont le potentiel électrochimique est supérieur à 1.7 V par rapport à l'électrode à hydrogène à pH 7.
- 10                   2. Procédé de traitement selon la revendication précédente, l'effluent comprenant des acides naphéniques au moins à hauteur de 5, 10, 50 ou 70 % en masse par rapport à la charge en carbone organique total.
- 15                   3. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, où l'effluent est caractérisé par une charge en carbone organique total comprise entre 2000 et 125000 mg/L, ou une Demande Chimique en Oxygène comprise entre 5000 et 250000 mgO<sub>2</sub>/L.
- 20                   4. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, où la densité de courant appliquée pendant l'électrolyse est comprise entre 150 et 4000 A/m<sup>2</sup>.
- 25                   5. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape ultérieure de traitement de l'effluent par une filière de traitement des eaux par voie biologique (140).
- 30                   6. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape préalable de séparation (120) d'une phase aqueuse liquide qui fait l'objet de l'étape d'électrolyse et d'au moins une autre phase.
7. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, le pH de l'effluent étant ajusté (110) avant l'électrolyse.

8. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, comprenant une recirculation (150) d'une fraction de l'effluent ayant subi l'étape d'électrolyse vers l'effluent à traiter.

5

9. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, le potentiel électrochimique de l'anode étant supérieur ou égal à 1.8 V par rapport à l'électrode à l'hydrogène, ou 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, ou 2.3 V à pH 7.

10

10. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, l'anode comprenant une électrode en diamant dopé au bore (DDB).

11. Dispositif de traitement d'un effluent industriel de type soudes usées phénoliques, caractérisé en ce qu'il comprend un électrolyseur comprenant une anode dont le potentiel par rapport à l'électrode à l'hydrogène est supérieur à 1.7 V à pH 7.

15

1/6

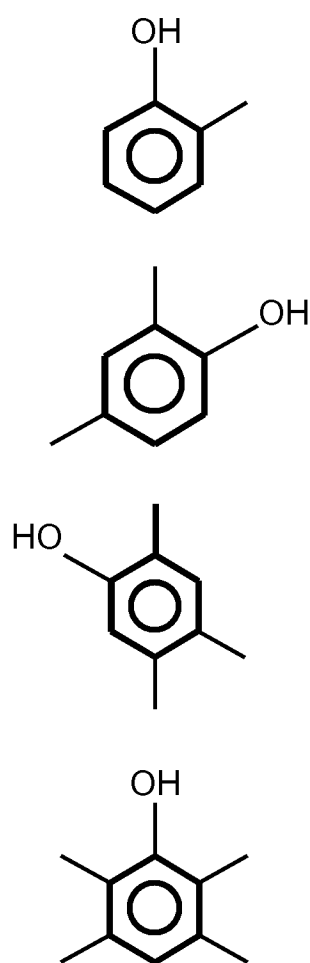
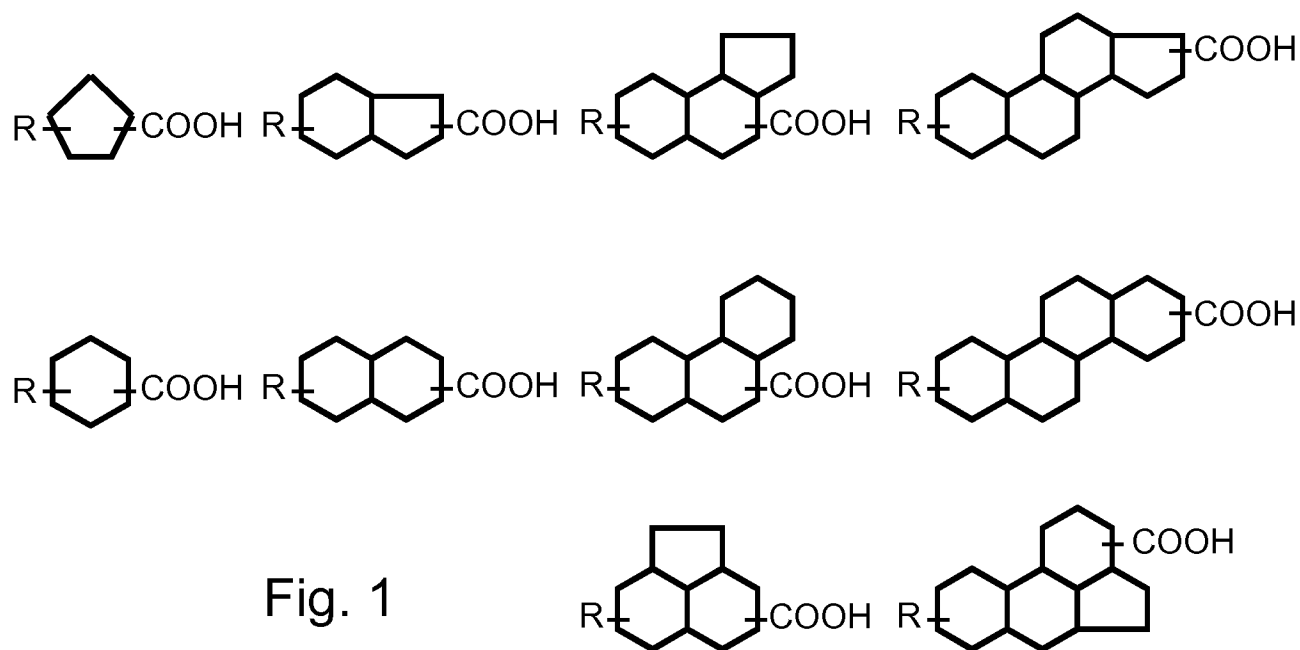


Fig. 2

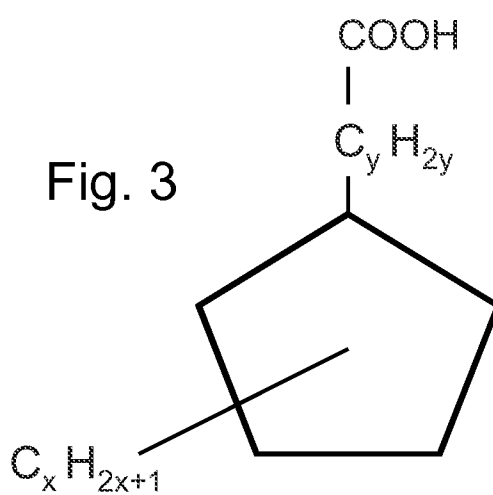


Fig. 3

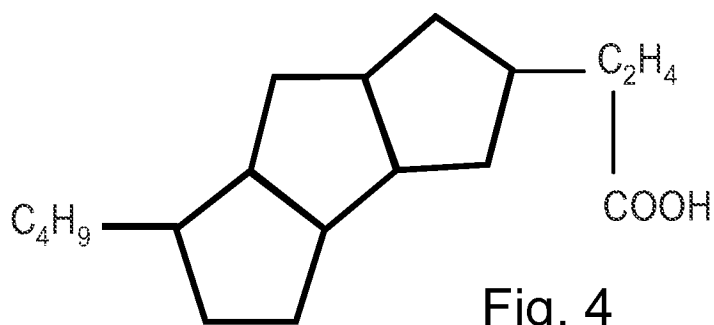


Fig. 4

2/6

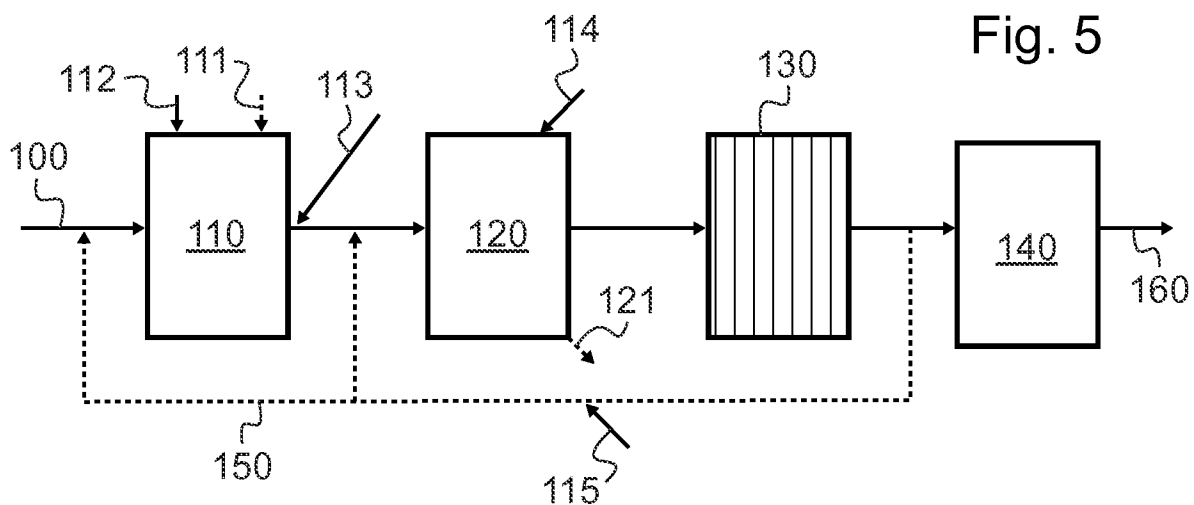
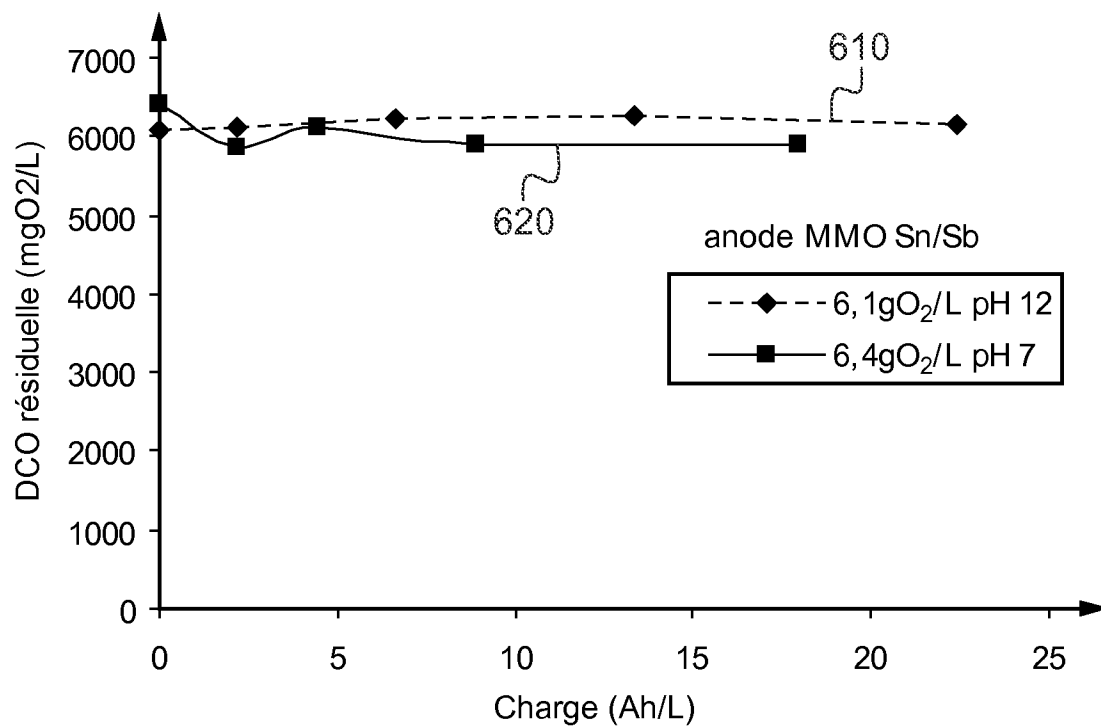


Fig. 6



3/6

Fig. 7

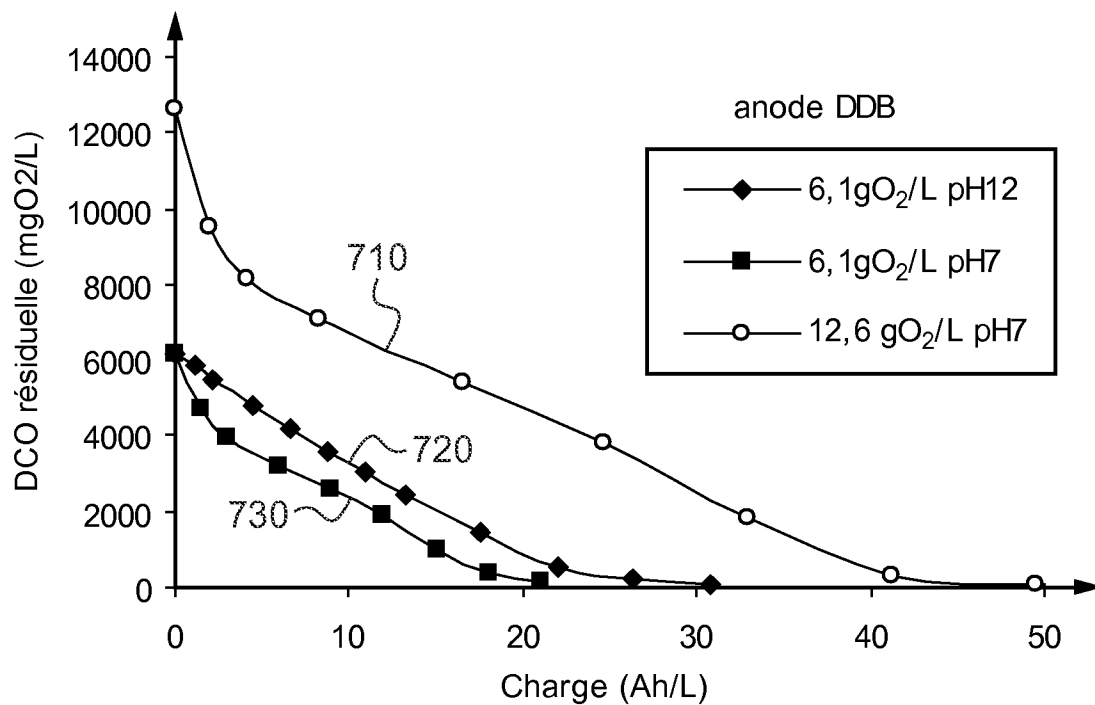


Fig. 8

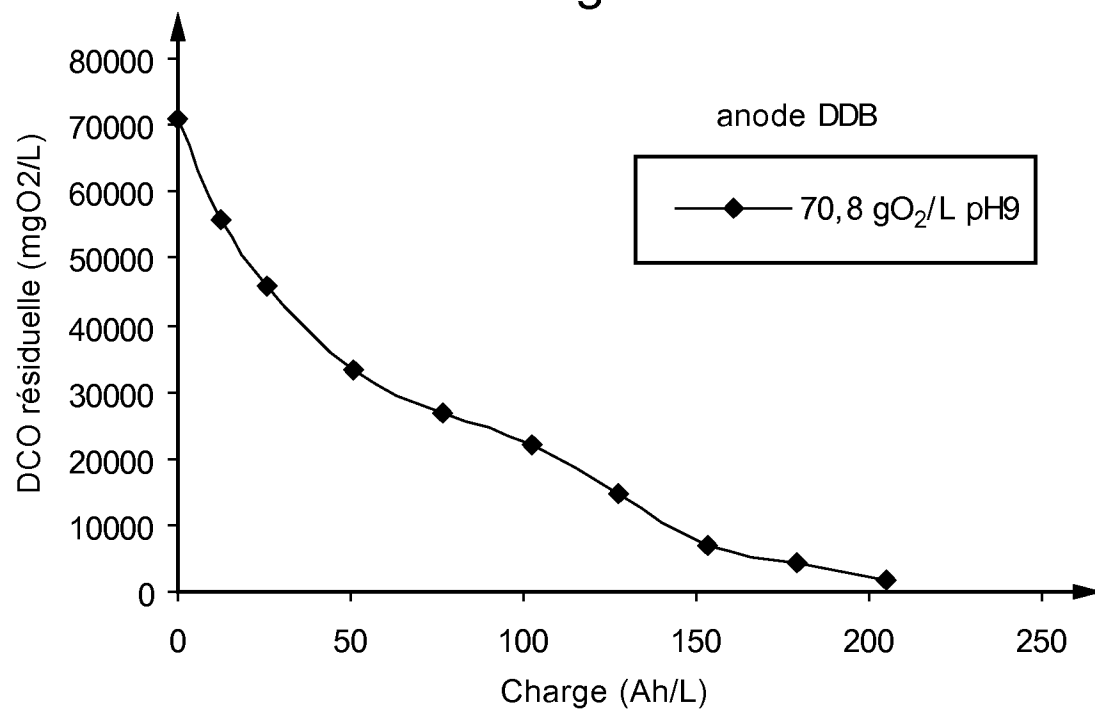
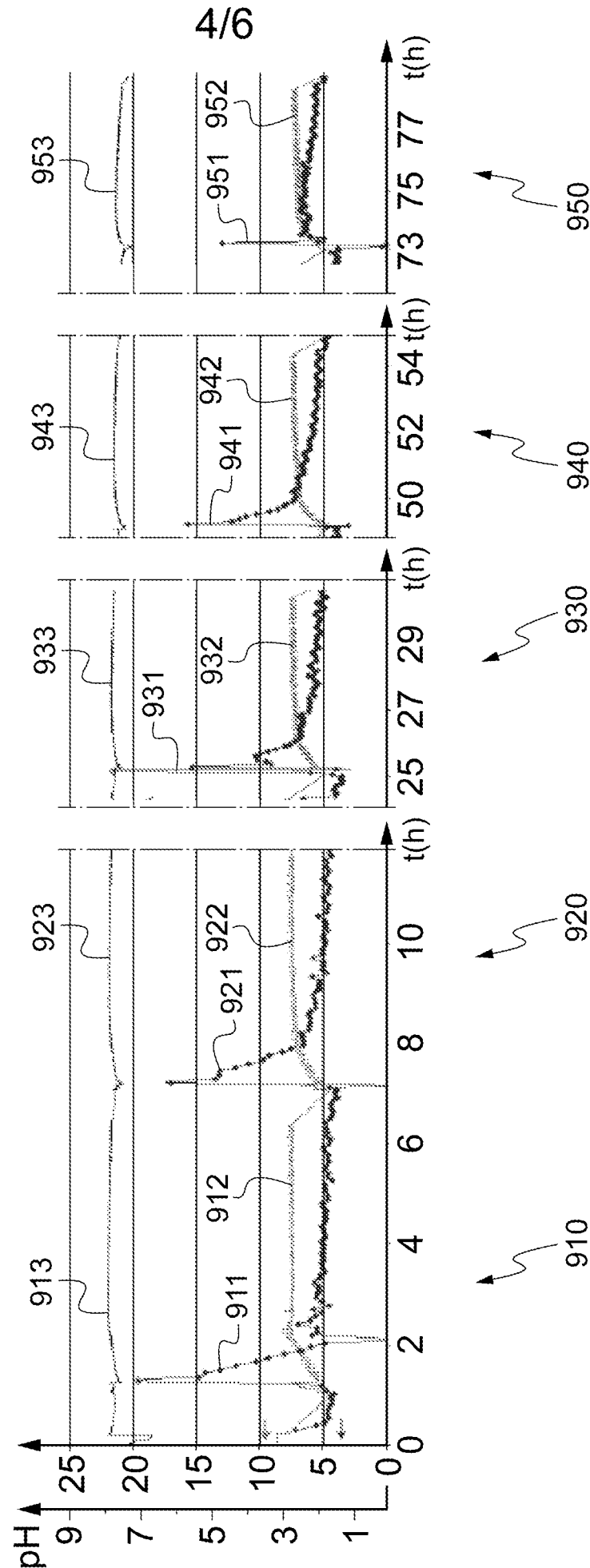


Fig. 9



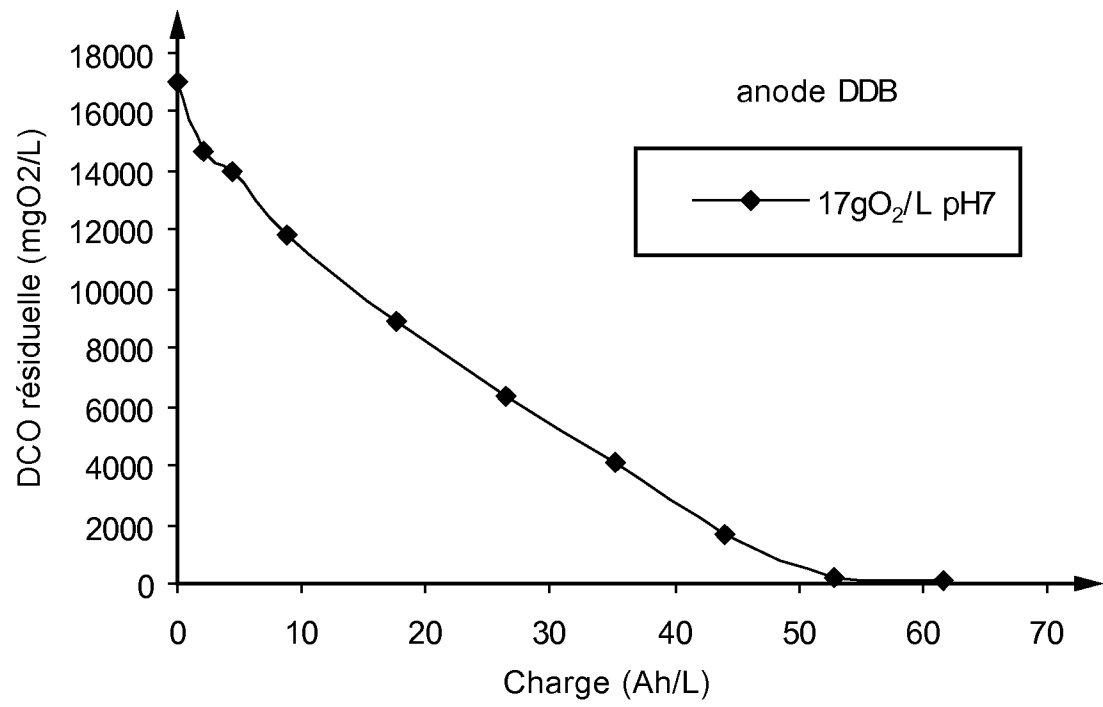


Fig. 10

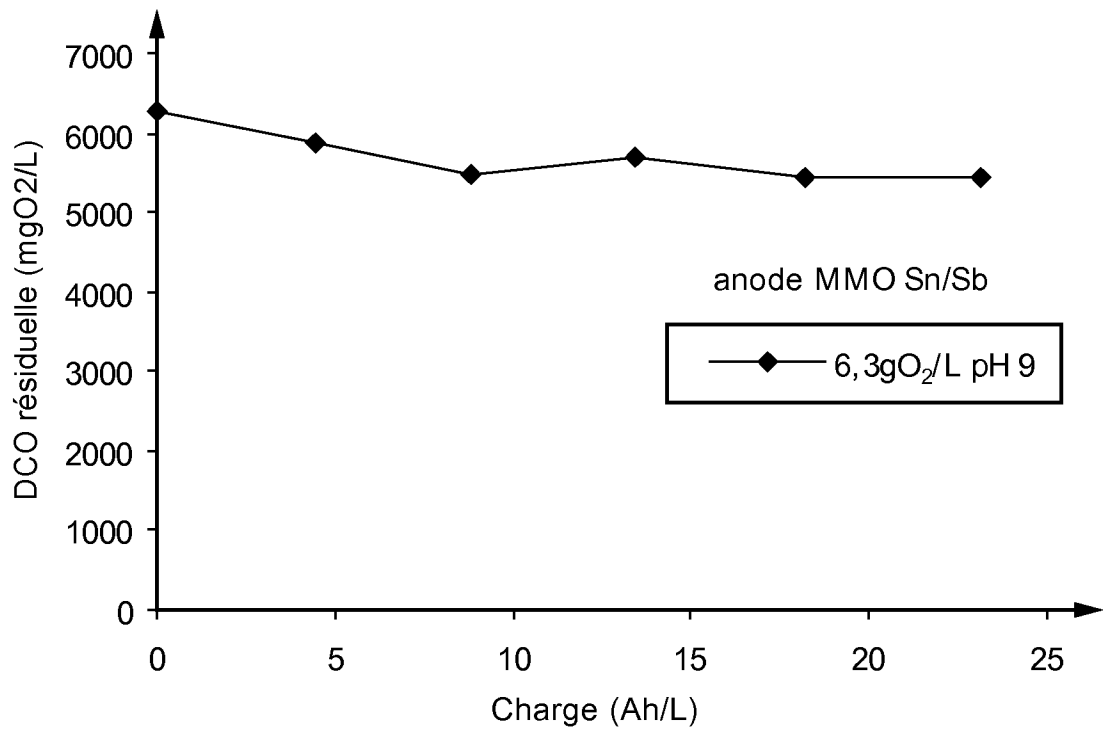


Fig. 11

6/6

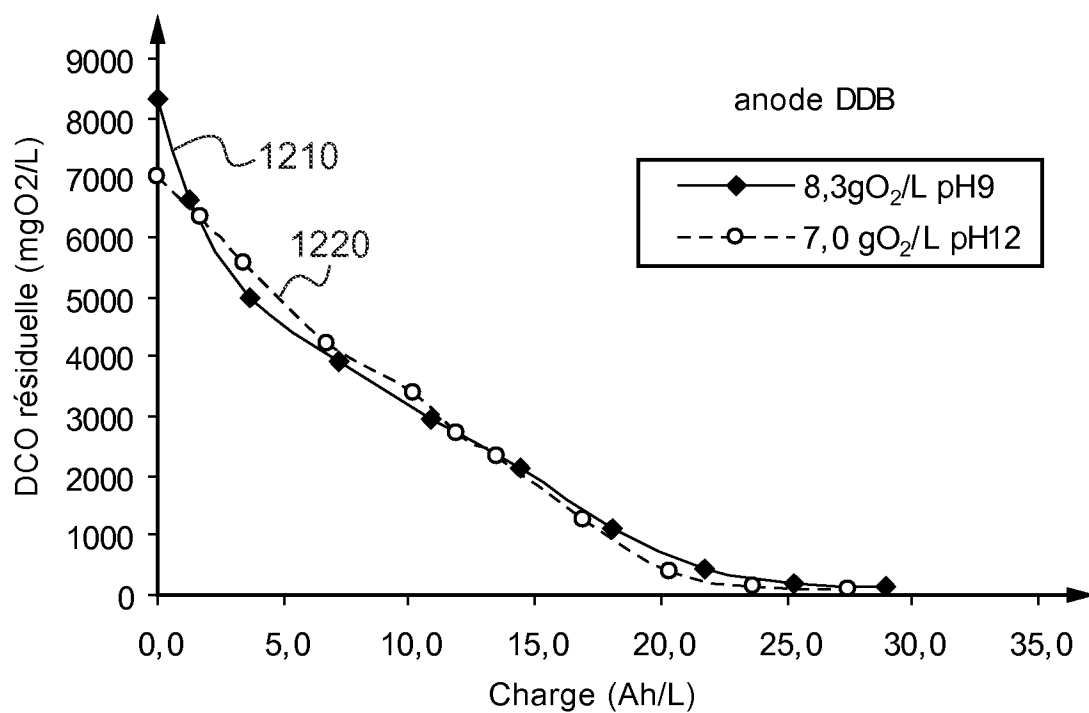


Fig. 12

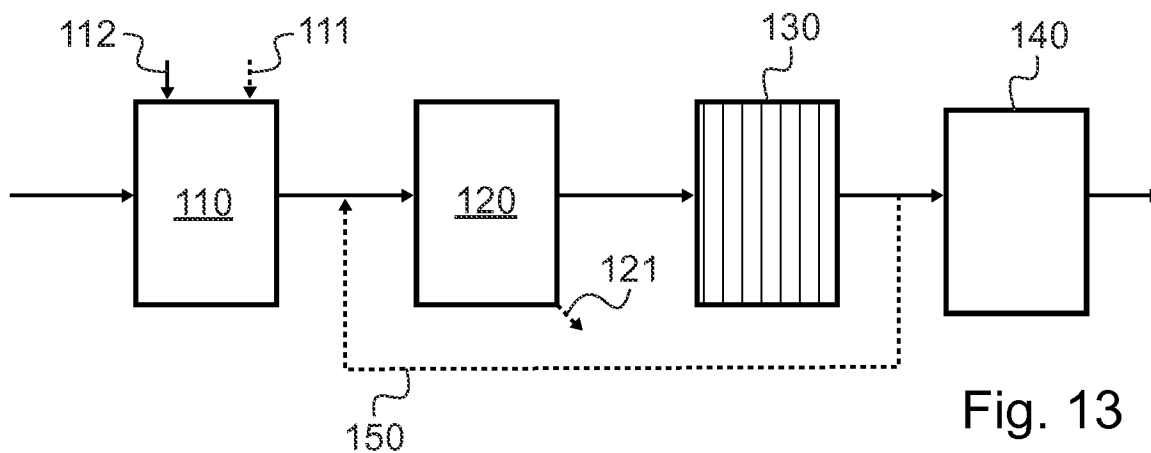


Fig. 13

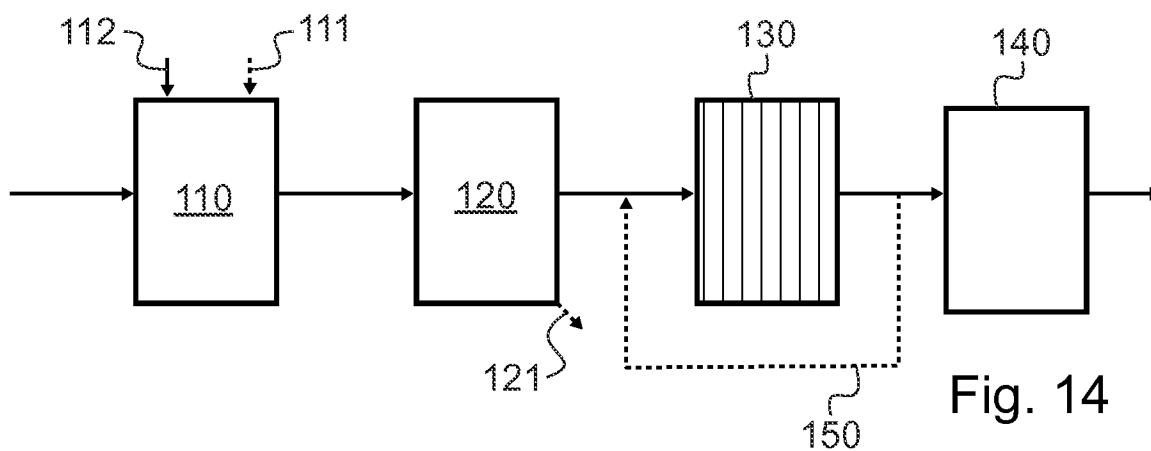


Fig. 14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/050804

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/467 C02F1/461

ADD. C02F103/36

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         | WO 99/34895 A1 (HURON TECH CORP [US])<br>15 July 1999 (1999-07-15)                                                                              | 11                    |
| Y         | page 13, lines 1-20; figure; examples<br>1,2,4                                                                                                  | 1-10                  |
| X         | WO 2008/029258 A2 (ELEMENT SIX LTD [GB];<br>WILMAN JONATHAN JAMES [GB]; BRAY PATRICK<br>SIMON []) 13 March 2008 (2008-03-13)                    | 11                    |
| Y         | page 31, line 17; claims 1,6                                                                                                                    | 1-10                  |
| A         | WO 2009/082205 A1 (PACQUES BV [NL];<br>ROZENDAL RENE ALEXANDER [NL]; VELLINGA<br>SJOERD HUBERTU) 2 July 2009 (2009-07-02)<br>the whole document | 1-11                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2011

Date of mailing of the international search report

24/06/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Liebig, Thomas

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/050804

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date      |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|
| WO 9934895                                | A1                  | 15-07-1999                  | AU 1931499 A 26-07-1999  |
|                                           |                     | CA 2316901 A1 15-07-1999    |                          |
|                                           |                     | EP 1044054 A1 18-10-2000    |                          |
|                                           |                     | MX PA00006773 A 10-09-2004  |                          |
|                                           |                     | US 6132590 A 17-10-2000     |                          |
| WO 2008029258                             | A2                  | 13-03-2008                  | EP 2064368 A2 03-06-2009 |
|                                           |                     | JP 2010502427 T 28-01-2010  |                          |
|                                           |                     | US 2010126879 A1 27-05-2010 |                          |
| WO 2009082205                             | A1                  | 02-07-2009                  | CA 2710424 A1 02-07-2009 |
|                                           |                     | CN 101918106 A 15-12-2010   |                          |
|                                           |                     | EA 201001035 A1 30-12-2010  |                          |
|                                           |                     | EP 2237855 A1 13-10-2010    |                          |
|                                           |                     | US 2011011799 A1 20-01-2011 |                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050804

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C02F1/467 C02F1/461  
ADD. C02F103/36

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          | WO 99/34895 A1 (HURON TECH CORP [US])<br>15 juillet 1999 (1999-07-15)                                                                                    | 11                            |
| Y          | page 13, ligne 1-20; figure; exemples 1,2,4                                                                                                              | 1-10                          |
| X          | WO 2008/029258 A2 (ELEMENT SIX LTD [GB];<br>WILMAN JONATHAN JAMES [GB]; BRAY PATRICK<br>SIMON []) 13 mars 2008 (2008-03-13)                              | 11                            |
| Y          | page 31, ligne 17; revendications 1,6                                                                                                                    | 1-10                          |
| A          | WO 2009/082205 A1 (PACQUES BV [NL];<br>ROZENDAL RENE ALEXANDER [NL]; VELLINGA<br>SJOERD HUBERTU)<br>2 juillet 2009 (2009-07-02)<br>le document en entier | 1-11                          |



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



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

15 juin 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/06/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Liebig, Thomas

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050804

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 9934895                                      | A1 | 15-07-1999             | AU 1931499 A                            | 26-07-1999             |
|                                                 |    |                        | CA 2316901 A1                           | 15-07-1999             |
|                                                 |    |                        | EP 1044054 A1                           | 18-10-2000             |
|                                                 |    |                        | MX PA00006773 A                         | 10-09-2004             |
|                                                 |    |                        | US 6132590 A                            | 17-10-2000             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2008029258                                   | A2 | 13-03-2008             | EP 2064368 A2                           | 03-06-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 2010502427 T                         | 28-01-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2010126879 A1                        | 27-05-2010             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2009082205                                   | A1 | 02-07-2009             | CA 2710424 A1                           | 02-07-2009             |
|                                                 |    |                        | CN 101918106 A                          | 15-12-2010             |
|                                                 |    |                        | EA 201001035 A1                         | 30-12-2010             |
|                                                 |    |                        | EP 2237855 A1                           | 13-10-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2011011799 A1                        | 20-01-2011             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |