

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001705A3

NUMERO DE DEPOT : 8900197

Classif. Internat.: C02F

Date de délivrance : 13 Février 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Février 1989 à 14h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

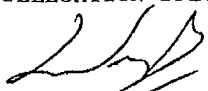
ARTICLE 1.- Il est délivré à : AMOCO CORPORATION
East Randolph Drive 200 CHICAGO, ILLINOIS 60601(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4
- 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : APPAREIL ET PROCEDE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 13 Février 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

Appareil et procédé pour le traitement des eaux uséesARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

La présente invention concerne le traitement des eaux usées ou eaux d'égout aux fins d'éliminer les impuretés consommatrices d'oxygène avant de relâcher les eaux usées effluentes dans l'environnement. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé et un appareil pour affaiblir la demande en alcali à mesure que les constituants organiques d'un courant traité en anaérobiose sont métabolisés en méthane et en dioxyde de carbone.

Diverses industries produisent des eaux usées qui contiennent de l'acide. Ces eaux usées peuvent être riches en constituants organiques et ne se prêtent en général pas à l'évacuation dans un lac ou une rivière à cause de la forte demande en oxygène associée aux polluants. Les lois et règlements en matière d'écologie limitent la quantité de substance ayant une demande chimique ou biochimique en oxygène que peuvent contenir les eaux usées avant qu'elles puissent être évacuées dans les cours d'eau publics.

Un procédé pour éliminer les substances ayant une demande chimique ou biochimique en oxygène est la dégradation métabolique de ces substances par des bactéries en milieu aérobie ou anaérobie. La présente invention concerne principalement des procédés anaérobies avec une application spéciale aux eaux usées acides où la solubilité est limitée.

Dans un procédé typique avec filtre anaérobie, les eaux usées passent dans un réacteur anaérobie dans lequel des micro-organismes contenus dans un milieu anaérobie métabolisent les substrats organiques des eaux usées et produisent du méthane et du dioxyde de carbone. Typiquement, le réacteur est un récipient sensiblement clos propre à recevoir un courant d'eaux

usées. Le réacteur peut contenir une matière de garnissage sur laquelle les micro-organismes peuvent se fixer. La matière de garnissage peut être disposée au hasard, comme des anneaux, ou bien être orientée, comme celles vendues sous les dénominations de Vinyl Core et Koro-Z qui sont des marques de produits.

De façon générale, les réacteurs peuvent être répartis en deux types sur la base des caractéristiques d'écoulement du liquide qui s'y trouve contenu. Dans un réacteur à courant ascendant, les eaux usées entrent généralement par la partie basse d'un récipient de réaction clos et s'élèvent. Le méthane et le dioxyde de carbone s'élèvent aussi avec le liquide et passent de la phase liquide dans la phase gazeuse à mesure que les gaz se rapprochent de la surface en fonction de la différence de pression et des coefficients de partage. Le liquide épuré est évacué près du niveau supérieur atteint par le liquide. Le sommet du récipient définit une zone fermée sensiblement exempte de liquide qui permet la collecte des gaz.

Dans un réacteur à courant descendant, les eaux usées entrent généralement au sommet du réacteur et descendent. Le méthane et le dioxyde de carbone se déplacent à contre-courant du liquide et suivent un mouvement ascendant. Toutefois, le mouvement du liquide en sens descendant et l'augmentation de la pression à mesure que la profondeur s'accroît tendent à retenir les gaz solubles dans le liquide en formant une liqueur tamponnée acide. A nouveau, la partie supérieure du récipient définit une région close sensiblement exempte de liquide où les gaz se collectent.

Dans les systèmes à courant descendant et aussi à courant ascendant, l'effluent quittant le réacteur anaérobie passe par un appareil de dégazage

et un bassin de sédimentation. Le méthane est recueilli et utilisé comme source d'énergie. La boue produite au cours du procédé tombe au fond du bassin de sédimentation et est remise en circulation ou bien subit un traitement supplémentaire avant son évacuation finale.

Normalement, lorsque le réacteur fonctionne, le procédé anaérobie produit du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone produit par la réaction anaérobie crée une pression partielle qui fait que le dioxyde de carbone se dissout dans le milieu aqueux et forme de l'acide carbonique. La formation de l'acide carbonique et dans le cas des polluants du type des hydrates de carbone, la formation d'acide acétique peuvent faire baisser le pH dans le réacteur, ce qui nécessite une addition de soude caustique pour maintenir le réacteur à un pH de fonctionnement normal de 6,8 ou davantage. L'absence d'effet tampon dans les eaux usées très concentrées crée une demande constante pour de la soude caustique. L'addition de la soude caustique peut être l'opération la plus onéreuse de la conduite d'un procédé anaérobie.

La conception à courant descendant du réacteur peut contribuer à une accumulation d'acidité dans le réacteur. La poursuite du métabolisme des matières organiques peut contribuer à un gradient du pH dans le réacteur. Les régions voisines du fond du réacteur, sous l'influence de la pression due à la hauteur de la colonne de liquide, et à l'écart des moyens pour évacuer le dioxyde de carbone, peuvent avoir des concentrations plus élevées en acide carbonique.

Les inconvénients de la formation d'acide dans le réacteur sont aggravés lorsque les eaux usées admises sont elles-mêmes acides. En effet, différents procédés industriels peuvent produire des acides or-

ganiques et d'autres polluants organiques d'une solubilité limitée dans le courant d'eaux usées où ils restent en suspension. A titre d'exemple non limitatif, on peut observer que la production de l'acide téréphtalique pour les besoins de l'industrie des matières plastiques conduit à des polluants contenant de l'acide acétique, de l'acide benzoïque, de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique, de l'acide orthophtalique, de l'acide p-toluïque, de l'acide trimellitique, du 4-carboxybenzaldéhyde et de l'acide hydroxyméthylbenzoïque. Certains de ces acides aromatiques peuvent exister dans les courants usés en concentrations supérieures à leur solubilité. Lorsqu'ils sont présents, les acides aromatiques peuvent donner naissance à une alimentation acide et doivent être neutralisés avant la dégradation. Lorsqu'ils entrent dans un réacteur où le pH est bas, les acides aromatiques peuvent précipiter à partir de la solution, ce qui réduit l'efficacité du processus anaérobie de métabolisation des constituants organiques du courant d'eaux usées.

Les régions voisines du fond du réacteur où les concentrations en acide carbonique sont élevées sont des sources potentielles de base avec l'élimination de l'acide carbonique. Ainsi, dans l'hypothèse où le contenu du réacteur est tamponné à peu près jusqu'au pH de la neutralité, l'élimination de l'acide carbonique ou du dioxyde de carbone donne naissance à une liqueur alcaline disponible pour la neutralisation de l'acide entrant.

En outre, l'alimentation brute provenant de nombreuses opérations industrielles ne se prête pas à la décomposition biologique à cause de contraintes thermiques. Dans un procédé typique, l'alimentation provenant des opérations industrielles est accumulée

dans des étangs de retenue pour constituer une réserve permanente d'alimentation pour le processus anaérobie. Les étangs de retenue sont en outre munis de moyens d'aération, notamment des appareils de pulvérisation ou des écrans descendants, afin d'amener la température élevée de l'alimentation brute provenant des opérations industrielles sensiblement jusqu'à la température ambiante.

La régulation de la température et du pH dans les procédés anaérobies consomme de l'énergie et est onéreuse. Certains réacteurs à courant ascendant permettent que la liqueur épurée quittant le réacteur et dont le pH est sensiblement celui de la neutralité soit recyclée pour tamponner les eaux usées entrantes. Voir brevet EUA 4.568.464 du 4 février 1986 de Blay et collaborateurs; demande de brevet anglais n° 19176/75 publiée le 26 janvier 1977 de Witt et collaborateurs et "Anaerobic Filter Cuts Costs, Generates Energy" Chemical Week, 42, 23 mai 1979.

Certains réacteurs à courant descendant permettent d'utiliser un système de recyclage pour favoriser une répartition uniforme du liquide dans le réacteur. Voir brevet EUA 4.311.593 du 19 janvier 1982 de Benjes et collaborateurs.

Le brevet EUA 4.530.767 de Love décrit un procédé pour chasser le dioxyde de carbone par épuration avec de l'air dans un réacteur à courant ascendant en utilisant une hotte.

Les brevets EUA 3.981.800 d'Ort et 3.939.066 de Bauer décrivent un procédé pour chasser le dioxyde de carbone dans un procédé anaérobie en utilisant un relâchement de pression.

Le brevet EUA 3.980.556 de Besik décrit un procédé pour chasser au moyen d'air les gaz azotés des boues activées et recycler la matière régénérée

au réacteur.

Le brevet EUA 4.375.412 de Schimel décrit un procédé pour évacuer les gaz azotés sous l'effet d'une dépression.

Toutefois, ces mémoires ne décrivent ni ne suggèrent des procédés et appareils pour le traitement anaérobie des eaux usées acides où la solubilité est limitée, en ajustant le pH et en réglant la température.

APERCU DE L'INVENTION

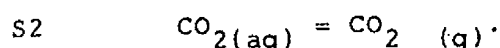
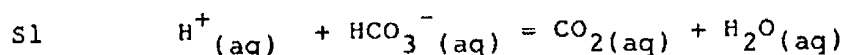
La présente invention a pour objet un procédé et un appareil pour réduire et imposer la concentration en acide dans un courant traité en anaérobiose, pour favoriser la dissolution des constituants acides dont la solubilité est limitée et pour régler la température de l'alimentation entrant dans le réacteur.

Une forme de réalisation de la présente invention est un procédé anaérobie. L'un des stades du procédé est la dégradation anaérobie d'un substrat dans un milieu anaérobie où le métabolisme anaérobie produit un composé gazeux capable de se dissoudre dans le milieu pour former une liqueur tamponnée acide. Au moins une fraction de la liqueur tamponnée acide est mise en contact avec un gaz sensiblement inerte pour chasser le composé gazeux. La liqueur est disponible pour une opération ultérieure, notamment la réintroduction dans le réacteur.

De préférence, la liqueur est mélangée avec au moins une partie d'un substrat contenant l'alimentation pour former un mélange d'alimentation liquide. Lorsque le substrat comprend un acide organique dont la solubilité est limitée, l'élimination du composé gazeux favorise la dissolution de l'acide organique.

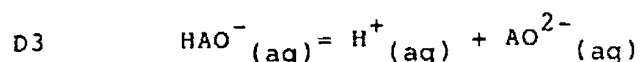
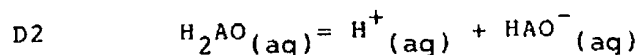
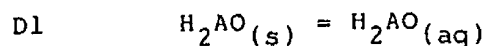
Dans le cas où les composants gazeux con-

tribuant à l'acidité dans le réacteur anaérobie comprennent du dioxyde de carbone, la chimie de la mise en contact d'une fraction de la liqueur acide avec l'atmosphère sensiblement inerte peut être résumée par la série des équations dites S1 et S2 ci-après:



Par conséquent, l'élimination du dioxyde de carbone hors de la liqueur acide fait baisser la concentration en ions hydrogène.

La concentration en ions hydrogène a aussi une relation avec la solubilité des acides organiques contenus dans les courants d'eaux usées provenant de nombreuses opérations industrielles. Les équations relatives aux acides organiques solides entrant en solution peuvent être résumées par le jeu des relations dites D1, D2 et D3 ci-après:



Dans les équations ci-dessus, AO représente un acide organique qui peut, à titre d'exemple non limitatif, être un acide aromatique comme l'acide benzoïque, l'acide toluïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide orthophtalique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique, le 4-carboxy-benzaldéhyde, l'acide hydroxyméthylbenzoïque, l'acide t-butylisophtalique, l'acide pyromellitique, l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique ou l'acide phénylindane-dicarboxylique.

L'équation S1 est une fonction du pH et il

est à prévoir que l'équilibre s'établisse de façon virtuellement instantanée. Toutefois, l'équation S2 implique un changement de phase et il est à prévoir qu'elle impose la cinétique. Dans la mesure où on peut relâcher le dioxyde de carbone à partir d'une liqueur acide, on peut imposer la concentration en ions hydrogène en relation avec la formation de l'acide carbonique.

Les équations de la seconde série, relatives à la dissolution, sont aussi en relation avec le pH. Les équations D2 et D3 sont des fonctions du pH et il est à prévoir que l'équilibre s'établisse de façon virtuellement instantanée. L'équation D1 implique un changement de phase et il est à prévoir qu'elle impose la cinétique de la dissolution, laquelle est limitée principalement par les caractéristiques des particules. Toutefois, le potentiel chimique principal est le pH de la solution, qui peut être modifié par expulsion du dioxyde de carbone hors d'un mélange acide contenant l'acide organique solide.

Dans une forme de réalisation de la présente invention, le méthane est utilisé comme gaz sensiblement inerte. Ainsi, dans une forme de réalisation, le mélange du substrat organique et de l'effluent du réacteur est mis en contact avec du méthane dans un milieu sensiblement clos. En premier lieu, le méthane produit par le procédé anaérobie est débarrassé du dioxyde de carbone et est mis ensuite en contact avec le substrat organique mélangé à l'effluent du réacteur. Le dioxyde de carbone passe par partage dans le méthane et le mélange gazeux de méthane et de dioxyde de carbone résultant convient pour d'autres opérations.

Une forme de réalisation de la présente invention facilite l'élimination du dioxyde de carbone hors du mélange formé par le substrat organique et

l'effluent du réacteur. Dans cette forme de réalisation, l'effluent du réacteur, qui est riche en dioxyde de carbone, est mis en contact avec une alimentation provenant d'une opération industrielle et ayant une température supérieure à la température ambiante. La température élevée facilite l'élimination du dioxyde de carbone et le chasse hors du mélange.

L'incorporation mutuelle de l'effluent à température inférieure et de l'alimentation à température supérieure donne un mélange à température intermédiaire. Un nouvel abaissement de la température du mélange s'obtient en mettant celui-ci en contact avec un gaz sensiblement inerte. Dans un système clos, ce gaz peut être du méthane qui est obtenu comme produit de réaction du procédé anaérobie. Néanmoins, un système clos n'est pas nécessairement requis pour toutes les applications.

Une forme de réalisation de la présente invention est un procédé pour régler la température de l'alimentation pénétrant dans un réacteur anaérobie. Le procédé comprend un stade au cours duquel le mélange formé par le substrat organique et l'effluent du réacteur peut être mis en contact avec un gaz sensiblement inerte à l'aide de moyens appropriés, notamment par pulvérisation de ce mélange en présence d'air, passage du mélange sur une série de déflecteurs en présence d'air et barbotage d'air dans le mélange. La température du mélange est imposée par l'augmentation ou la diminution de l'ampleur du contact du gaz inerte avec le mélange.

De préférence, les gaz utilisés pour chasser le dioxyde de carbone ou refroidir les alimentations chaudes sont des gaz qui n'entravent pas notablement les procédés anaérobies ou qui peuvent être isolés

ou séparés dans des procédés anaérobies, qui n'entrent pas aisément en solution et qui ne réagissent pas avec le substrat d'une façon qui peut rendre celui-ci moins biodégradable. Les gaz préférés sont le méthane et l'air atmosphérique.

Dans une forme de réalisation de la présente invention, le dioxyde de carbone est séparé du mélange de méthane et de dioxyde de carbone sortant du réacteur anaérobie pour donner une certaine quantité de méthane qui est utilisé comme gaz sensiblement inerte. En premier lieu, le méthane et le dioxyde de carbone sont séparés par élimination du dioxyde de carbone d'une manière connue, par exemple sous pression en présence d'eau ou par addition d'un alcali caustique. Ensuite, le méthane est mis en contact avec l'effluent pour chasser le dioxyde de carbone. Le mélange de méthane et de dioxyde de carbone ainsi formé se prête à d'autres opérations, notamment le recyclage à la séparation du dioxyde de carbone hors du mélange gazeux ou bien l'utilisation comme source d'énergie.

La présente invention a aussi pour objet un appareil pour réduire ou imposer la concentration en acide dans un courant traité en anaérobiose, pour favoriser la dissolution des constituants acides dont la solubilité est limitée et pour régler la température de l'alimentation entrante.

Suivant une forme de réalisation, la présente invention a pour objet un appareil comprenant un réacteur anaérobie conçu pour la digestion d'un substrat organique dans un procédé qui produit des composés gazeux capables de se dissoudre en une liqueur. Le réacteur anaérobie comprend en outre des moyens d'admission comprenant une canalisation pour introduire le substrat organique dans le réacteur. Le réacteur comprend aussi des moyens d'évacuation comportant une

canalisation pour évacuer les eaux usées du réacteur. L'appareil comprend de surcroît un séparateur-dissolveur en communication avec les moyens d'admission du réacteur et les moyens d'évacuation du réacteur. Le séparateur-dissolveur est propre à recevoir l'alimentation d'eaux usées et l'effluent du réacteur et à mettre l'effluent en contact avec un gaz sensiblement inerte pour permettre que les composés gazeux dissous s'incorporent par partage au gaz sensiblement inerte. Le séparateur-dissolveur en communication avec les moyens d'admission du réacteur est propre à évacuer un mélange d'effluent et d'alimentation vers le réacteur.

La présente invention a pour objet un procédé et un appareil qui diminuent la consommation d'alcali caustique pour maintenir un pH opérationnel dans un courant traité en anaérobiose. La consommation d'alcali caustique peut être diminuée de 40 à 60% et la teneur en dioxyde de carbone du gaz usé peut être diminuée d'environ 30 à 20% sans influence sur la performance du procédé anaérobie.

Les formes de réalisation de la présente invention conviennent particulièrement bien pour les réacteurs à courant descendant qui tendent à créer ou entretenir un gradient de dioxyde de carbone-acide carbonique dû aux effets de la pression et de l'écoulement de la liqueur. Une fraction de l'effluent du réacteur sortant au fond de celui-ci est détournée vers le séparateur-dissolveur. Du fait que le dioxyde de carbone se concentre dans l'effluent, une plus faible quantité de dioxyde de carbone est relâchée avec le méthane, ce qui rend celui-ci plus intéressant comme source d'énergie.

Une forme de réalisation de la présente invention utilise un séparateur-dissolveur qui comprend

un récipient de retenue. Ce récipient comprend des moyens d'admission pour recevoir l'effluent provenant d'un réacteur anaérobie. Le récipient comprend aussi des moyens d'évacuation pour faire sortir l'effluent du récipient. Le récipient comprend en outre des moyens d'admission de gaz pour recevoir un gaz sensiblement inerte dans le récipient. Enfin, le récipient comprend des moyens de mélange de liquide et de gaz communiquant avec les moyens d'admission de gaz et/ou les moyens d'admission pour l'effluent. Par exemple, mais non limitativement, dans une forme de réalisation de l'invention, on utilise un appareil de pulvérisation en communication avec le moyen d'admission de l'effluent, un système d'aération à gaz comprenant une soufflante et des événements en communication avec les moyens d'admission de gaz, un diffuseur à air ou à gaz en communication avec les moyens d'admission de gaz, le diffuseur se trouvant immergé dans l'effluent et contenu dans le récipient, une série d'écrans en communication avec les moyens d'admission pour l'effluent qui augmentent le degré de contact du gaz entrant dans le récipient, ou bien toute combinaison des systèmes ci-dessus.

Une forme de réalisation préférée de l'invention comprend un séparateur-dissolveur comportant des moyens d'admission d'alimentation y compris une canalisation, qui est conçu pour mélanger l'alimentation avec l'effluent aux fins de favoriser la dissolution d'un substrat tandis que le dioxyde de carbone est éliminé de l'effluent.

Une forme de réalisation préférée de l'invention comprend aussi un réacteur et un séparateur-dissolveur où le réacteur comprend des moyens pour collecter le méthane. De plus, le séparateur-dissolveur comprend des moyens pour recevoir le méthane en

communication avec le moyen d'admission de gaz s'utilisant pour chasser le dioxyde de carbone hors d'un effluent sortant du réacteur.

Des formes de réalisation de la présente invention permettent de régler la température d'un courant d'eaux usées entrant dans un réacteur et facilitent l'expulsion du dioxyde de carbone. Ainsi, la mise en contact de l'effluent avec une alimentation dont la température est élevée favorise l'expulsion du dioxyde de carbone hors de l'effluent et modère de surcroît la température du mélange. En outre, le contact intime du mélange d'effluent et d'alimentation avec un gaz sensiblement inerte permet un refroidissement sensible de ce mélange, qui peut être réglé par le degré du contact entre le gaz et le liquide. A titre d'exemple non limitatif, le refroidissement peut être accentué par augmentation du débit de gaz dans le séparateur-dissolveur.

Les particularités de la présente invention conviennent spécialement pour les réacteurs à courant descendant dans la partie inférieure desquels les concentrations en dioxyde de carbone-acide carbonique peuvent être importantes. En outre, les réacteurs à courant descendant tendent à évacuer le dioxyde de carbone dans l'effluent, ce qui rend le méthane produit par le procédé anaérobie mieux disponible comme source d'énergie. Des formes de réalisation de la présente invention mettant en jeu un système non fermé pour chasser le dioxyde de carbone hors de l'effluent exercent aussi des fonctions d'évaporation qui peuvent faire diminuer le volume du courant d'eaux usées.

Ces particularités et d'autres de l'invention ressortiront de la description illustrative et non limitative, donnée avec référence aux dessins,

des formes de réalisation préférées de la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DU DESSIN

La figure 1 est une représentation schématique d'un système anaérobie de traitement des eaux usées indiqué de façon générale en 11. Le système 11 de traitement anaérobie des eaux usées comprend deux composants majeurs: un réacteur anaérobie 13 et un séparateur-dissolveur 15.

Le réacteur anaérobie 13 reçoit un courant d'eaux usées provenant de l'épurateur-dissolveur 15 par une conduite 31. Les polluants peuvent comprendre des acides organiques tels que des acides carboxyliques, comme l'acide ascorbique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide acrylique, l'acide glycolique, l'acide maléique, l'acide adipique, l'acide benzoïque, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide hydroxyacrylique, l'acide glycérique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide glutarique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide t-butylisophtalique, l'acide pyromellitique, l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique et l'acide phényl-indane-dicarboxylique, ainsi que d'autres composés organiques tels que des alcools, des cétones, des esters, des aldéhydes et des phénols. Les acides organiques entrant dans le réacteur peuvent avoir une solubilité limitée.

Ces substrats organiques acides sont reçus dans le réacteur où ils sont métabolisés par une population de bactéries, notamment bacillus, pseudomonas chlororaphis, pseudomonas aeruginosa, bacillus amyloliquefaciens, staphylococcus (diverses espèces), desulfovibrio, aerococcus, aeromonas, staphylococcus aureus, lactobacillus ruminis, methanobacterium formicicum et methanobacterium mobile.

Pendant la digestion des matières organiques dans le réacteur, la population de bactéries produit du méthane et du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est à même de réagir avec l'eau pour former de l'acide carbonique.

Le réacteur 13 est un récipient de retenue sensiblement clos. Le réacteur 13 comprend une paroi cylindrique sensiblement verticale 33, une paroi de fond 35 et un toit flottant collecteur 37.

Le toit flottant collecteur 37 fait partie d'un système collecteur de gaz 38. Le toit flottant collecteur 37 de forme tronconique présente des surfaces en pente 39 qui descendent radialement. Le bord radialement extérieur du toit flottant collecteur 37 descend verticalement en formant une jupe verticale 41 qui s'adapte de façon étanche sur l'intérieur de la paroi cylindrique 33. La jupe verticale 41 repose dans une lèvre d'étanchéité 43 coopérante qui fait saillie sur la paroi cylindrique 33 radialement vers l'intérieur.

Le méthane produit pendant la digestion anaérobie des matières organiques dans le réacteur s'élève dans la liqueur aqueuse contenue dans le récipient et se rassemble dans l'espace libre délimité par le toit flottant collecteur 37. Le toit flottant collecteur de gaz 37 permet une modification de volume en s'élevant le long de la paroi cylindrique 33 pour recevoir des volumes supplémentaires de méthane.

Le méthane collecté sous le toit flottant collecteur de gaz 37 parvient à un compresseur 47 en passant par une conduite 49 et une valve de régulation 51 faisant toutes deux partie du système collecteur de gaz 38. Au cas où le méthane doit être relâché du système collecteur de gaz 38, ce dernier

comprend une valve régulatrice 51 communiquant par une conduite 55 avec une torche de sûreté 53. La torche de sûreté 53 permet de brûler le méthane en excès.

Le réacteur anaérobie 13 contient un garnissage 45 ayant une surface spécifique importante pour la fixation et la croissance d'une population bactérienne. Ce garnissage peut consister en des corps orientés au hasard, comme des fragments de roche ou des anneaux, ou des corps orientés, comme des faisceaux ou des blocs de polymère vinylique vendus sous les noms de Vinyl Core et Koro-Z. Le garnissage 45 repose sur une grille de réacteur 59 ménageant un volume libre 61 pour la collecte de l'effluent sensiblement purifié.

Les eaux usées entrent dans le réacteur 13 par les moyens d'admission d'eaux usées qui comprennent une conduite d'admission au réacteur 31 et un réseau de distribution 65 qui distribue les eaux usées entrantes en substance uniformément à la face supérieure du garnissage 45. Ainsi, les eaux usées entrantes sont admises au sommet du garnissage 45, s'écoulent dans celui-ci et en descendant offrent aux bactéries anaérobies portées par le garnissage 45 l'occasion de métaboliser et digérer le substrat organique véhiculé par la solution aqueuse. Les eaux usées continuent leur descente dans le réacteur 13 jusque dans le volume libre 61 et sortent du réacteur par les moyens d'évacuation d'eaux usées qui comprennent une conduite d'évacuation du réacteur 69.

Une fraction de l'effluent du réacteur sort de celui-ci par la conduite 69 et parvient à une jonction 71 qui répartit l'effluent sur deux trajets. L'un des trajets, qui est celui de la conduite 73, mène à d'autres opérations ou à l'évacuation dans

le milieu extérieur. Par exemple, mais non limitativement, la conduite 73 peut conduire à un système d'oxydation biologique aérobie où s'achève la dégradation des déchets organiques. Le système d'oxydation biologique aérobie peut également assurer des épurations supplémentaires au moyen d'étangs de retenue des boues et ainsi de suite.

Le second trajet, qui est celui de la conduite 75, amène une fraction de l'effluent du réacteur au séparateur-dissolveur 15. L'effluent du réacteur 13 qui passe par la conduite 75 est riche en dioxyde de carbone.

De façon générale, la dégradation des acides aromatiques n'amène pas le pH dans le réacteur à une valeur sensiblement inférieure à celle de l'alimentation entrante du fait que les acides aromatiques disparaissent à mesure que l'acide carbonique se forme. L'étape limitant la cinétique de la dégradation des acides aromatiques est l'attaque initiale de la structure cyclique. Il n'y a pas d'accumulation appréciable de composés intermédiaires ou sous-produits acides.

Au contraire, la dégradation des polluants riches en hydrates de carbone donne lieu à des pH plus faibles dans le réacteur que dans l'alimentation entrante. La concentration plus élevée en acide des déchets traités est attribuable à divers facteurs. Les déchets du type des hydrates de carbone sont sensiblement neutres et leur métabolisation complète fait apparaître une substance acide qui est le dioxyde de carbone. De surcroît, les hydrates de carbone commencent rapidement à se dégrader en composés intermédiaires qui sont métabolisés plus lentement. Ces intermédiaires peuvent comprendre des composés acides, comme l'acide acétique.

Le séparateur-dissolveur 15 reçoit l'effluent du réacteur 13, lequel effluent est tamponné à peu près à pH 7 par l'acide carbonique comme agent neutralisant pour les déchets acides. Dans une forme de réalisation, une fraction de l'effluent du réacteur 13 est amenée au séparateur-dissolveur 15. Le séparateur-dissolveur 15 est propre à recevoir l'effluent et à mettre celui-ci en contact avec un gaz sensiblement inerte.

Le séparateur-dissolveur 15, comme illustré, comprend un récipient 83 propre à recevoir des liquides, notamment l'effluent du réacteur 13. Les moyens pour mettre l'effluent en contact avec un gaz inerte comprennent un appareil de pulvérisation 85, un aérateur ou diffuseur 87 et une série d'écrans en cascade (non représentés).

L'appareil de pulvérisation 85 communique avec le réacteur 13 par la conduite 75 et par la conduite 69 sur laquelle est montée une pompe de recyclage PR. L'appareil de pulvérisation 85 est conçu pour recevoir un liquide et disperser celui-ci dans un gaz inerte à l'intérieur du récipient 83.

L'aérateur 87 est conçu pour recevoir un gaz sensiblement inerte et disperser celui-ci dans un liquide, notamment l'effluent du réacteur que contient le récipient 83. L'aérateur 87 communique avec une soufflante 89 par une conduite 91.

La soufflante 89 peut aspirer de l'air atmosphérique, mais dans un système clos, il peut être avantageux d'alimenter l'aérateur 87 en méthane par des conduites (non représentées) qui communiquent avec le système collecteur de gaz 38. De préférence, lorsque le méthane sert de gaz inerte, l'aérateur 89 communique avec le compresseur 47 et un séparateur à dioxyde de carbone (non représenté). Le dioxyde

de carbone peut être séparé du méthane ou d'autres gaz par divers procédés, notamment la mise sous pression du mélange gazeux en présence d'eau d'une façon classique ou bien l'addition d'un agent caustique.

Le séparateur-dissolveur 15 comprend en outre des moyens, notamment un évent 93, pour évacuer les gaz du récipient 83. Dans un système ouvert, l'évent 93 peut être ouvert à l'atmosphère comme illustré. Dans un système clos, l'évent 93 communique avec le système collecteur de méthane 38 du réacteur 13 par des moyens appropriés comprenant des conduites (non représentées).

L'effluent vient en contact avec le gaz sensiblement inerte dans le séparateur-dissolveur 15. Le dioxyde de carbone véhiculé par l'effluent se partage entre celui-ci et la phase gazeuse, ce qui fait s'élever le pH du liquide restant. Le liquide restant peut être évacué du séparateur-dissolveur 15 par une conduite d'évacuation 31 en vue d'autres opérations, notamment le renvoi du liquide au réacteur 13.

Une forme de réalisation de la présente invention comprend un séparateur-dissolveur 15 conçu pour recevoir une alimentation fraîche provenant d'opérations industrielles. Comme illustré, une conduite 75 menant au séparateur-dissolveur 15 comprend une jonction 97 où est reçue une alimentation fraîche provenant d'opérations industrielles au sortir d'une conduite d'alimentation 99, sur laquelle est montée une pompe d'alimentation PA. La conduite d'alimentation 99 peut faire la communication directe avec les opérations industrielles ou recevoir les eaux usées de bassins d'attente. Pour faciliter le mélange de l'alimentation fraîche avec l'effluent du réacteur, la conduite 75 comprend un mélangeur en ligne 101.

Le mélange d'alimentation et d'effluent

est reçu dans le séparateur-dissolveur 15 qui sépare le dioxyde de carbone et élève le pH du mélange. Dans le cas où des acides aromatiques de solubilité limitée sont contenus dans le mélange, l'élévation du pH de ce dernier fait passer les solides en solution.

Il est évident pour l'homme de métier que l'alimentation peut être mélangée avec l'effluent avant ou bien après l'élimination du dioxyde de carbone. Néanmoins, lorsque la température de l'alimentation est plus élevée que celle de l'effluent, le mélange de l'alimentation avec l'effluent avant l'élimination du dioxyde de carbone favorise l'élimination de celui-ci par baisse de solubilité.

Par exemple, si le pH de l'alimentation entrante provenant d'une opération industrielle produisant de l'acide téréphtalique peut être de 4,0 à 4,5 et si le pH de l'effluent du réacteur peut être à l'entrée d'environ 7, le mélange allant du séparateur-dissolveur 15 au réacteur 13 est sensiblement neutre et a un pH de 6 à 7,5.

Dans l'hypothèse où la phase gazeuse et la phase liquide dans le réacteur 13 et dans le séparateur dissolvant 15 sont à l'équilibre, il est possible d'établir pour la performance du séparateur-dissolvant un modèle mathématique dans lequel

$$E = 1 - \frac{(1+H_r/K_c)(B-1+X)}{nx} + \frac{(B-1+X)A(H_r)}{(K_c)(K_h)-A(H_r)(B-1+X)} ;$$

$$Z = \frac{nEX + (1 + H_s/K_c)/(1 + H_s/K_a)}{(1+H_r/K_c)(B-1+X) - (1-H_s/K_c)} \quad (1-x) \quad B - \frac{(1-x)}{(1+H_s/K_a)} ; \text{ et}$$

$$P = \frac{ZAH_r(B - 1 + X)(1 + K_c/H_r) - nEXAK_c}{(Z + 1) K_h K_c (1 + K_c/H_s)}$$

où les termes ont les significations suivantes :

- A est la normalité de l'acide des eaux usées d'alimentation,
- B est le rapport de la base dans le réacteur 13 à l'acide dans les eaux usées d'alimentation; B peut être exprimé sous la forme du rapport de la concentration en ions sodium dans le réacteur 13 à la concentration en acide dans l'alimentation,
- E est la fraction du dioxyde de carbone produit dans le réacteur 13 qui est séparée dans le séparateur-dissolveur 15,
- H_r est la concentration en ions hydrogène dans le réacteur 13,
- H_s est la concentration en ions hydrogène dans le séparateur-dissolveur 15,
- K_a est la constante d'équilibre de l'acide de l'alimentation,
- K_c est la constante d'équilibre de l'acide carbonique,
- K_h est la constante de la loi de Henry pour le dioxyde de carbone,
- n est le nombre de moles de dioxyde de carbone produit par équivalent d'acide digéré,
- P est la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre dans le gaz dans le séparateur-dissolveur 15,
- X est la conversion fractionnaire de l'acide dans le réacteur 13,
- Z est le rapport du débit d'effluent au débit d'alimentation au séparateur-dissolveur 15.

La figure 2 illustre les conditions de

travail nécessaires pour arriver à des éliminations spécifiques du dioxyde de carbone. La relation entre Z , qui est le rapport du débit d'effluent au débit d'alimentation au séparateur-dissolveur 15, et P , qui est la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre dans le gaz dans le séparateur-dissolveur 15, est portée en diagramme pour diverses valeurs de E , qui est la fraction du dioxyde de carbone produit qui est éliminée dans le séparateur-dissolveur 15. Les relations illustrées à la figure 2 sont basées sur des eaux usées contenant, comme constituant principal, de l'acide acétique dont le K_a est de $1 \times 10^{-4,76}$. Pour la figure 2, les hypothèses sont que A vaut 0,08N, B vaut 0,1277, H_r vaut 1×10^{-7} , K_c vaut $1 \times 10^{-6,46}$, K_h vaut $10^{-1,57} \text{ M/ATM}$, n vaut 1,66, X vaut 0,85 et H_r vaut $1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Les valeurs aux points dans la figure 2 sont les valeurs du pH du séparateur-dissolveur pour les valeurs particulières de Z et E qui sont indiquées. Les courbes pour les différentes valeurs de E tendent à passer par des maxima qui suggèrent des points de rapport de recyclage, Z , et de pression partielle de dioxyde de carbone, P , où le séparateur-dissolveur est le plus efficace. Les pertes de méthane aux valeurs supérieures de E suggèrent que des valeurs moins élevées de E entre environ 0,25 et 0,50 sont avantageuses. Par conséquent, il existe un rapport de recyclage préféré d'environ 1 à 6 et plus avantageusement d'environ 1,5 à 4.

L'expulsion du dioxyde de carbone hors d'une fraction de l'effluent du réacteur et le mélange de l'alimentation fraîche avec l'effluent ainsi dégazé réduisent de 20 à 40% les besoins en agents caustiques.

Une forme de réalisation de la présente invention permet en outre de régler la température

du mélange formé par l'effluent et l'alimentation. Par exemple, la température des eaux usées résultant de la production industrielle de l'acide téréphtalique peut être de 54 à 60°C (130 à 140°F). Une température d'environ 38°C (100°F) est souhaitée pour le liquide entrant dans le réacteur 13.

Le fait de mélanger l'effluent avec l'alimentation fraîche fait baisser la température. Une nouvelle baisse de la température résulte de la mise en contact d'un gaz inerte avec le liquide dans le séparateur-dissolveur 15. En effet, de l'air atmosphérique peut être soufflé dans le séparateur-dissolveur 15 au moyen de l'aérateur 87 suivant les besoins pour abaisser la température du mélange d'effluent et d'alimentation. Le réglage de la température dans le séparateur-dissolveur 15 évite des manoeuvres supplémentaires et des dispositifs complémentaires, comme des appareils de pulvérisation et bassins de retenue, à l'amont du réacteur 13.

Une forme de réalisation préférée de séparateur-dissolveur 15 pour un système ouvert a la conformation générale d'une tour de refroidissement propre à recevoir un mélange d'effluent et d'alimentation. Une tour de refroidissement préférée est une tour de refroidissement série V modèle T1000 de la société Baltimore Aircool.

Une forme de réalisation de la présente invention permet d'ajouter des nutriments Nu et des agents caustiques NaOH, suivant les besoins, pour compléter la régulation du pH et apporter les facteurs de croissance appropriés aux micro-organismes dans le réacteur 13. Les nutriments Nu sont admis par la conduite 100 et les agents caustiques NaOH sont admis par la conduite 102 passant par un réservoir R et un réservoir de jour RJ, ces deux conduites communiquant

avec la conduite d'évacuation 31 du séparateur-dissolveur.

Une conduite 105 de vapeur V en communication thermique avec la conduite d'évacuation 31 du séparateur-dissolveur permet de chauffer la conduite 31 pour améliorer la régulation thermique de l'alimentation entrant dans le réacteur 13.

Dans les formes de réalisation préférées de la présente invention, de la robinetterie et des détecteurs de pH, de température, de débit, de matière et de niveau de liquide dans les récipients permettent la surveillance et la régulation du système d'une façon bien connue.

Des pompes et compresseurs sont également prévus dans les formes de réalisation préférées de la présente invention pour déplacer les liquides et les gaz de façon classique.

Bien que divers modes et détails de réalisation aient été décrits pour illustrer la présente invention, il va de soi que celle-ci est susceptible de nombreuses variantes et modifications sans sortir de son cadre.

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

1 - Procédé anaérobie, caractérisé en ce qu'il comprend les stades:

a. de dégrader en anaérobiose un substrat dans un milieu anaérobie en écoulement sensiblement descendant dans un réacteur à courant descendant comprenant une région de collecte inférieure, dans lequel un métabolisme anaérobie produit un composé gazeux capable de se dissoudre dans le milieu en formant une liqueur tamponnée acide;

b. de mettre au moins une fraction de cette liqueur sortant de la région de collecte inférieure du réacteur en contact avec un gaz sensiblement inerte pour éliminer le composé gazeux afin de rendre la liqueur moins acide, et

c. d'amener la liqueur dans le milieu anaérobie pour diminuer les besoins en agent caustique.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une partie de la liqueur est combinée avec une alimentation contenant un substrat comprenant des acides organiques pour former un mélange de liqueur et d'alimentation avant d'amener la liqueur dans le milieu anaérobie pour favoriser la dissolution des acides organiques.

3 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange de liqueur et d'alimentation est formé avant l'élimination du composé gazeux.

4 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'alimentation a une température supérieure à la température de la liqueur et l'alimentation et la liqueur sont combinées en un mélange de liqueur et d'alimentation avant que la liqueur soit mise en contact avec le gaz sensiblement inerte.

5 - Procédé suivant la revendication 4, ca-

ractérisé en ce que le mélange de liqueur et d'alimentation est maintenu en contact avec le gaz sensiblement inerte pendant une durée déterminée par la température du mélange.

6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la durée est déterminée par l'abaissement de la température du mélange jusqu'à sensiblement 38°C (100°F).

7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que le rapport de la fraction de la liqueur à l'alimentation, dans le mélange, est déterminé en conformité avec la relation suivante:

$$Z = \frac{nEX + (1+H_s/K_c)/(1+H_s/K_a)}{(1+H_r/K_c)(B-1+X) - (1-H_s/K_c) \frac{(1-x)}{B - \frac{(1-x)}{(1+H_s/K_a)}}};$$

où

A est la normalité de l'acide de l'alimentation;

B est le rapport de la base dans le milieu anaérobie à l'acide de l'alimentation;

E est la fraction du composé gazeux produit dans le milieu anaérobie qui est séparée;

H_r est la concentration en ions hydrogène dans le mélange dans le réacteur;

H_s est la concentration en ions hydrogène dans le mélange lors de la mise en contact;

K_a est la constante d'équilibre de l'acide organique;

K_c est la constante d'équilibre de l'acide carbonique;

K_h est la constante de la loi de Henry pour le dioxyde de carbone;

n est le nombre de moles de dioxyde de carbone produit par équivalent d'acide organique digéré;

p est la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre dans le gaz dans le mélange;
X est la conversion fractionnaire de l'acide dans le milieu anaérobie; et
Z est le rapport de la liqueur tamponnée acide à l'alimentation.

8 - Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport de la liqueur tamponnée acide à l'alimentation est d'environ 1 à 6.

9 - Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport est situé entre 1,5 et 4.

10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fraction de la liqueur provient de la partie inférieure du réacteur à courant descendant.

11 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé gazeux est le dioxyde de carbone qui se dissout dans la liqueur et qui réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique.

12 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat comprend un composé organique acide dont la solubilité dépend du pH, le stade d'élimination du composé gazeux hors de la liqueur favorisant la dissolution du composé organique.

13 - Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le substrat comprend au moins un acide organique choisi dans la classe formée par l'acide téréphtalique, l'acide p-toluïque, l'acide isophtalique, l'acide orthophtalique, l'acide benzoïque, l'acide trimellitique, le 4-carboxybenzaldéhyde, l'acide hydroxyméthylbenzoïque et les mélanges de ces acides.

14 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz sensiblement inerte est le méthane.

15 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le gaz sensiblement inerte est l'air atmosphérique.

16 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la liqueur est aérée au moyen du gaz inerte.

17 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la liqueur est pulvérisée dans une région contenant le gaz inerte.

18 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la liqueur est mise en contact avec le gaz inerte par augmentation de la surface de la liqueur exposée au gaz inerte en conséquence de l'écoulement de la liqueur à travers un ou plusieurs écrans.

19 - Procédé anaérobie, caractérisé en ce qu'il comprend les stades:

a. de dégrader en anaérobiose un substrat qui comprend un acide organique dans un milieu anaérobie contenu dans un réacteur à courant descendant comprenant une région de collecte inférieure, dans lequel un métabolisme anaérobie produit du dioxyde de carbone qui se dissout dans le milieu en formant une liqueur tamponnée par l'acide carbonique;

b. de mettre au moins une fraction de cette liqueur sortant de la région de collecte inférieure du réacteur en contact avec un gaz sensiblement inerte pour chasser le dioxyde de carbone, le rapport de la fraction de la liqueur à l'alimentation, dans ce mélange, étant déterminé en conformité avec la relation suivante :

$$Z = \frac{nEX + (1+H_s/K_c)/(1+H_s/K_a)}{(1+H_r/K_c)(B-1+X) - (1-H_s/K_c) \frac{(1-x)}{B - \frac{(1-x)}{(1+H_s/K_a)}}} ;$$

où

- A est la normalité de l'acide de l'alimentation;
 B est le rapport de la base dans le milieu anaérobie à l'acide de l'alimentation;
 E est la fraction du composé gazeux produit dans le milieu anaérobie qui est séparée;
 H_r est la concentration en ions hydrogène dans le mélange dans le réacteur;
 H_s est la concentration en ions hydrogène dans le mélange lors de la mise en contact;
 K_a est la constante d'équilibre de l'acide organique;
 K_c est la constante d'équilibre de l'acide carbonique;
 K_h est la constante de la loi de Henry pour le dioxyde de carbone;
 n est le nombre de moles de dioxyde de carbone produit par équivalent d'acide organique digéré;
 P est la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre dans le gaz dans le mélange;
 X est la conversion fractionnaire de l'acide dans le milieu anaérobie; et
 Z est le rapport de la liqueur tamponnée acide à l'alimentation,

c. de mélanger la liqueur avec une alimentation contenant du substrat pour former un mélange de liqueur et d'alimentation afin de favoriser la solubilité de l'acide organique, et

d. d'amener le mélange dans le milieu anaérobie.

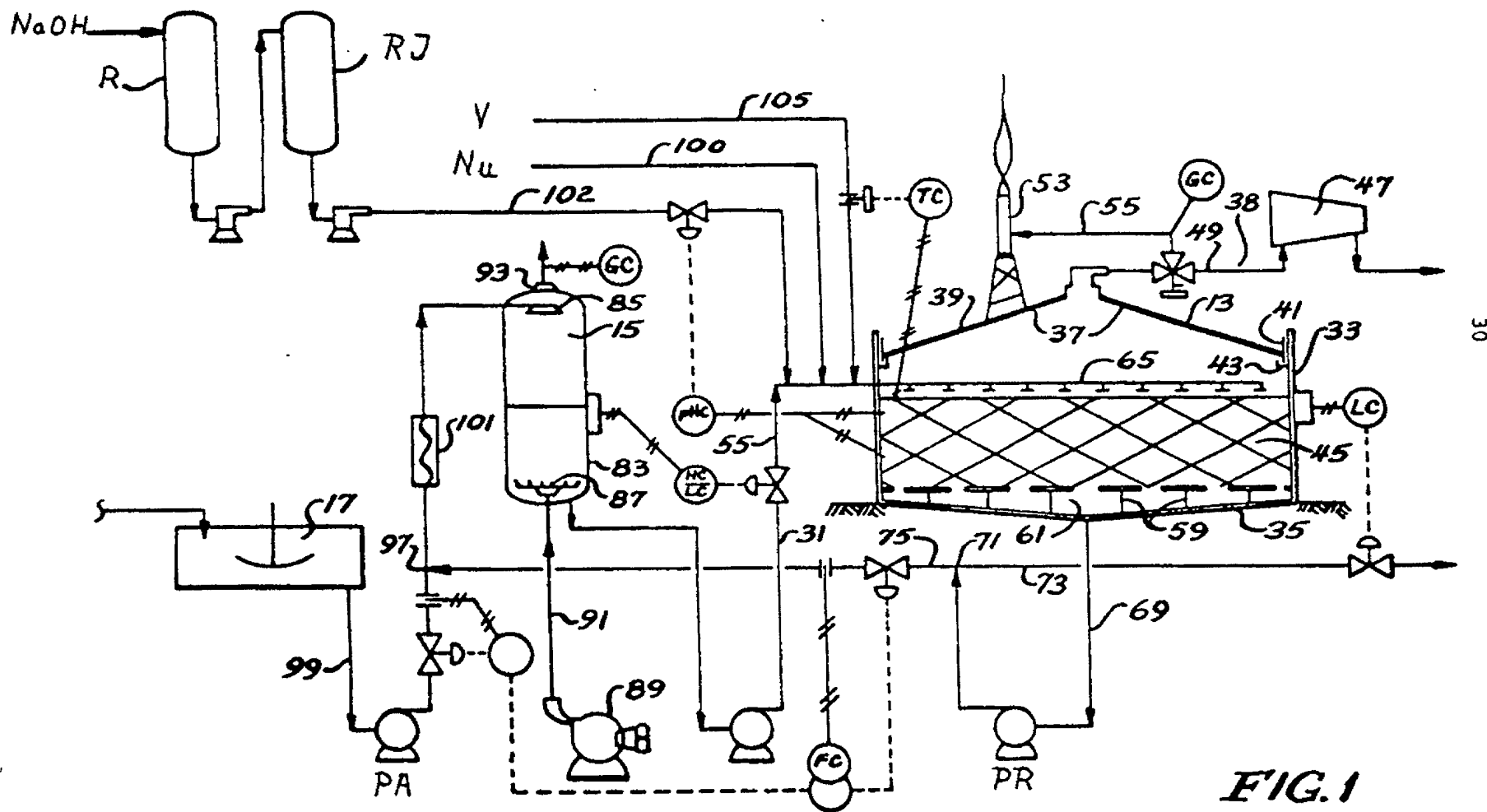
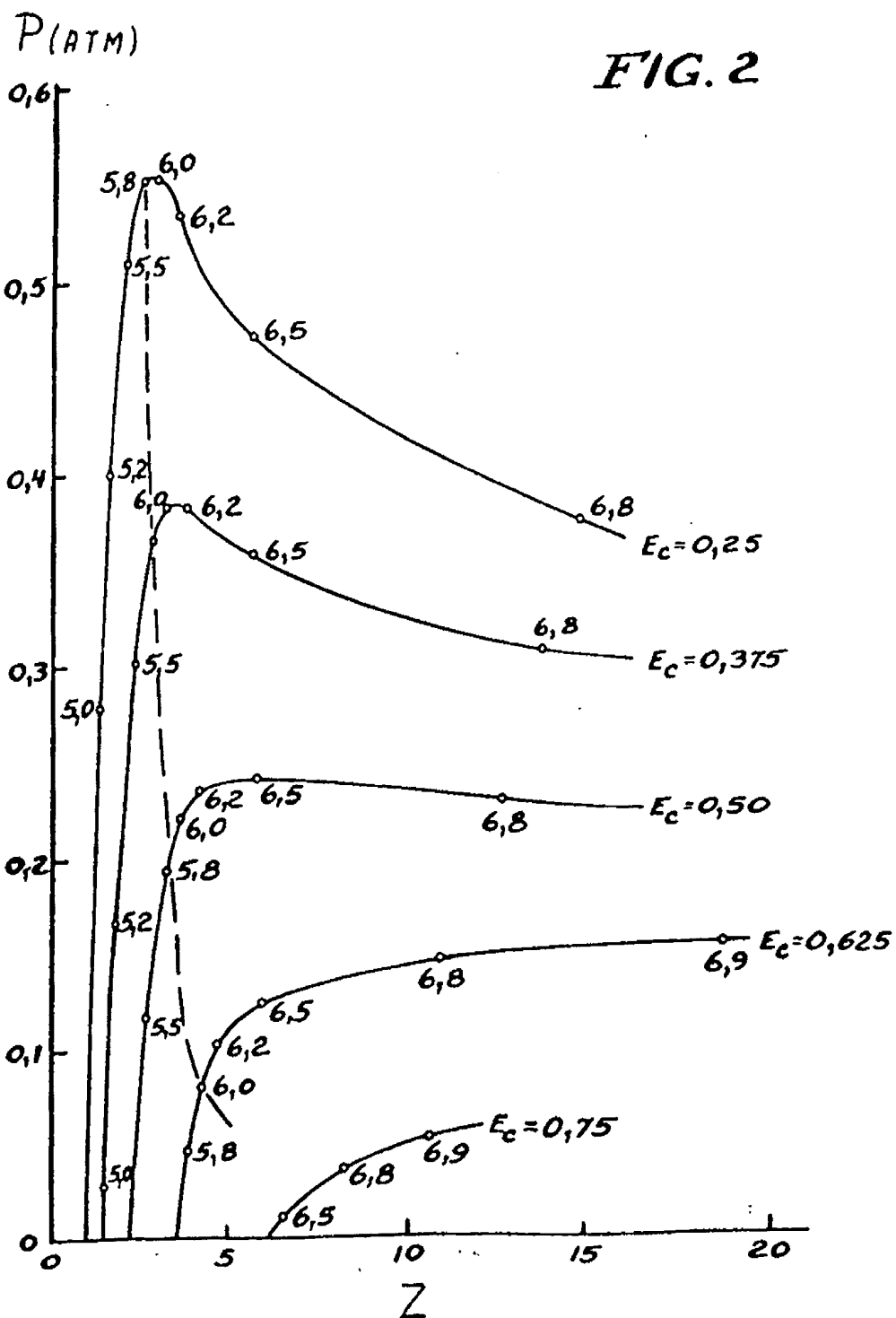


FIG. 1

08900197





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900197
BO 1462

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	US-A-4 735 724 (D.P. CHYNOWETH) * Colonne 4, lignes 13-26,47-62; colonne 5, lignes 36-55; colonne 6, lignes 2-6 *	1,11,12 ,19	C 02 F 3/28
Y	US-A-4 530 762 (L.S. LOVE) * Colonne 2, lignes 24-45; colonne 3, lignes 15-39; colonne 5, lignes 11-34 *	1,11,12 ,19	
A	-----	18	
A	US-A-4 040 953 (J.E. ORT) * Colonne 5, lignes 15-52; colonne 7, lignes 61-68 *	1,2,11	
A,D	US-A-4 311 593 (H.H. BENJES) * Figure 1; colonne 8, revendication 1 *	1,13,19	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 02 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21-09-1989		GONZALEZ Y ARIAS M.L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900197
BO 1462

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04/10/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4735724	05-04-88	Aucun	
US-A- 4530762	23-07-85	CA-A- 1245779 EP-A- 0161041	29-11-88 13-11-85
US-A- 4040953	09-08-77	Aucun	
US-A- 4311593	19-01-82	AU-B- 555425 AU-A- 7517981 EP-A,B 0048148 JP-A- 57110393	25-09-86 25-03-82 24-03-82 09-07-82