



(51) Classification internationale des brevets :
C02F 3/28 (2006.01) C02F 101/16 (2006.01)
C02F 3/30 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2014/067232

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2014 (22.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR 13 63410 23 décembre 2013 (23.12.2013) FR

(71) Déposants : SUEZ ENVIRONNEMENT [FR/FR]; Tour
CB21 - 16, Place de l'Iris, F-92040 Paris La Defense Cedex
(FR). INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE (INRA) [FR/FR]; 147, rue de l'Uni-
versité, F-75338 Paris Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs : PEREGRINA, Carlos; 7, chemin de Cor-
maillons, F-92500 Rueil Malmaison (FR). RENVOISE,
Laure; 39, rue Gay Lussac, F-78500 Sartrouville (FR).
BERNET, Nicolas; 35, Boulevard François Mitterrand, F-

11590 Cuxac D'aude (FR). TRABLY, Eric; 37, boulevard
François Mitterrand, F-11590 Cuxac d'Aude (FR).

(74) Mandataires : MOUGET-GONIOT, Claire et al.; 3, ave-
nue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

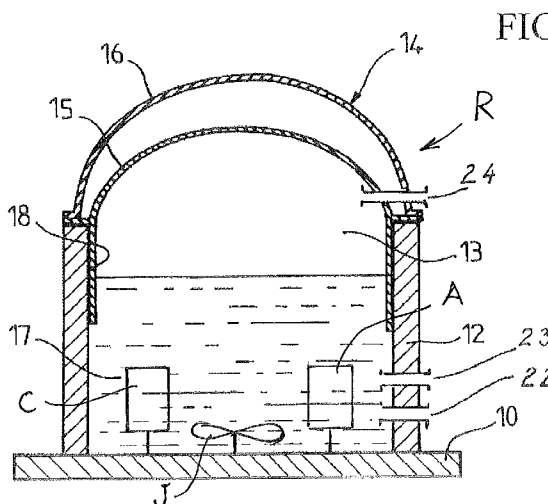
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP,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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR TREATING EFFLUENTS LOADED WITH AMMONIACAL NITROGEN, AND REACTOR FOR
THE IMPLEMENTATION OF THE PROCESS

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS CHARGES EN AZOTE AMMONIACAL, ET REACTEUR POUR
LA MISE EN OEUVRE DU PROCEDE



(57) Abstract : Process for treating effluents loaded with ammoniacal nitrogen in a single-chamber reactor (R), to remove the am-
moniacal nitrogen therefrom, according to which: provided in the reactor is an anode (A) on which a biofilm essentially containing
autotrophic bacteria is formed, and a cathode (C), then completely anaerobic conditions are established in the reactor; a volume of
effluent to be treated is introduced into the reactor; a potential difference is applied and maintained between the anode and the ca-
thode throughout the duration of the treatment for eliminating the ammoniacal nitrogen.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]





SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Procédé de traitement d'effluents chargés en azote ammoniacal dans un réacteur à chambre unique (R), pour en éliminer l'azote ammoniacal, selon lequel : on prévoit dans le réacteur une anode (A) sur laquelle un biofilm contenant essentiellement des bactéries autotrophes est formé, et une cathode (C), puis on établit des conditions d'anaérobie totale dans le réacteur; on introduit dans le réacteur un volume d'effluent à traiter; on applique et on maintient une différence de potentiel entre l'anode et la cathode pendant la durée du traitement d'élimination de l'azote ammoniacal.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS CHARGES EN AZOTE AMMONIACAL, ET REACTEUR POUR LA MISE EN OEUVRE DU PROCEDE

L'invention est relative à un procédé de traitement d'effluents
5 chargés en azote pour en éliminer l'azote, le procédé étant principalement anaérobie.

L'élimination des composés azotés présents dans les eaux usées est une des clés pour un contrôle de l'eutrophisation et des cycles biochimiques, nécessaire pour le maintien d'un écosystème.

10 Un traitement usuel consiste, dans une première phase aérobie de nitrification, à favoriser l'action de bactéries transformant l'ammonium en nitrites et nitrates, et dans une seconde phase anoxique de dénitrification, à favoriser l'action de bactéries réduisant nitrites ou nitrates pour évacuer l'azote sous forme gazeuse (N_2). Les traitements de ce type produisent, du
15 fait de la multiplication des bactéries, une biomasse formant des boues qu'il faut ensuite éliminer. Il est donc souhaitable de limiter cette production de boues.

De plus, la phase de nitrification nécessite un apport en oxygène important associé à une consommation énergétique élevée.

20 Enfin, la phase de dénitrification est généralement réalisée par des bactéries hétérotrophes et donc associée à la consommation de matière organique. Lorsque le contenu de l'effluent ne permet pas de subvenir aux besoins en matière organique (rapport C/N faible), il est nécessaire d'apporter un substrat organique ce qui engendre des coûts de réactifs.

25 De nombreux procédés d'élimination de l'azote ont déjà été décrits.

Ainsi, GUOQIANG ZHAN *et al.* (Bioresource Technology, Elsevier BV, GB, 116, 12 février 2012, 271-277) décrivent un procédé d'élimination de l'azote ammoniacal par application d'un potentiel faible
30 dans une cellule à électrolyse microbienne à compartiment unique, ledit procédé nécessitant un contrôle du taux d'oxygène qui doit être nécessairement supérieur à 0,11 mg/L.

La demande de brevet US 2013/112601 décrit un procédé de traitement des nitrates dans un réacteur à chambre multiples. Ce
35 procédé est réalisé en milieu anaérobie ou anoxique.

La demande de brevet CN 102336472 décrit un procédé de traitement de l'azote ammoniacal par un procédé ANAMMOX assisté

électriquement.

Toutefois ces différents procédés ne pallient pas complètement les défauts des procédés existants.

5 L'invention a donc pour but, surtout, de proposer un procédé de traitement d'effluents chargés en azote ammoniacal, avec une production limitée de biomasse et une consommation minime voire nulle d'énergie d'aération, en favorisant l'action de bactéries autotrophes.

10 L'invention s'appuie sur la technologie de l'électrolyse microbienne dans laquelle un biofilm microbien développé sur une anode réalise une réaction d'oxydation d'un substrat, le plus souvent organique, et transfère ses électrons à l'anode.

15 Les inventeurs ont découvert de manière surprenante un procédé qui permet d'éliminer l'azote ammoniacal sans avoir besoin d'oxygène (milieu anaérobie) par une voie métabolique innovante différente du système nitrification-dénitrification. En effet dans les procédés classiques, mis en œuvre en présence d'oxygène, l'azote ammoniacal est éliminé par les voies classiques de nitrification-dénitrification avec une consommation énergétique importante.

20 Selon l'invention, le procédé de traitement d'effluents chargés en azote dans un réacteur, pour en éliminer l'azote ammoniacal, est caractérisé en ce que :

- on prévoit dans le réacteur une anode sur laquelle un biofilm est formé, et une cathode,
- puis on établit des conditions d'anaérobiose dans le réacteur,
- 25 - on introduit dans le réacteur un volume d'effluent à traiter,
- et on applique et on maintient une différence de potentiel entre l'anode et la cathode pendant la durée du traitement d'élimination de l'azote.

30 Conformément à l'invention, le réacteur est étanche et de préférence à chambre unique, les électrodes n'étant pas séparées par une membrane.

Conformément à l'invention le procédé est mis en œuvre en l'absence d'oxygène, ce qui crée des conditions d'anaérobiose totale.

35 Une fois les phases d'enrichissement et de colonisation de l'électrode faites (phases préliminaires), il n'est plus nécessaire d'injecter de l'air pour l'élimination de l'azote ammoniacal. Le procédé se retrouve naturellement en anaérobie (milieu réducteur donc pas d'oxygène ni de composé oxygénés).

L'intérêt de se trouver en condition anaérobie est d'avoir un procédé à consommation nulle en énergie d'aération en condition normale de fonctionnement (en dehors des phases préliminaires) et une faible production de boue. Ces points représentent une innovation importante dans le domaine de l'épuration.

De préférence :

- on équipe le réacteur d'une anode et d'une cathode,
- on introduit dans le réacteur une culture de boues activées enrichie en bactéries autotrophes, le volume de culture introduit étant une fraction, notamment environ 10%, du volume de travail du réacteur, ce volume étant suffisant pour que anode et cathode baignent dans la culture,
- on effectue une phase aérobie de démarrage unique pour assurer la formation du biofilm sur l'anode,
- et ensuite on établit les conditions d'anaérobiose dans le réacteur, on introduit le volume d'effluent à traiter, et on applique et maintient une différence de potentiel entre l'anode et la cathode pendant la durée du traitement d'élimination de l'azote.

Selon une autre possibilité, la formation du biofilm sur l'anode est effectuée dans un dispositif annexe au réacteur, puis l'anode est transférée dans le réacteur du procédé, après cette phase de conditionnement, pour une utilisation en l'absence d'aération.

On peut appliquer progressivement la différence de potentiel, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel étant de plusieurs secondes, selon une croissance sensiblement linéaire.

En variante, on peut appliquer brusquement la différence de potentiel, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel, étant inférieure à quelques secondes selon une croissance sensiblement linéaire.

Le fonctionnement du procédé est dépendant du développement préalable d'un biofilm, contenant notamment des bactéries autotrophes sur l'anode, qui catalyse la réaction recherchée.

Avantageusement, les bactéries autotrophes de la culture sont acclimatées à une concentration en azote ammoniacal $N-NH_4$ supérieure à 300mg/L $N-NH_4$, en particulier d'environ 1000mg/L. L'acclimatation est réalisée de préférence à la concentration en azote ammoniacal de l'effluent à traiter.

De préférence, la culture est effectuée avec des boues activées

provenant d'une usine de traitement d'eaux usées ; pour enrichir cette culture en bactéries autotrophes, on soumet d'abord les boues prélevées à une aération continue, pendant plusieurs jours, notamment quatre jours, pour éliminer la matière organique ; puis un milieu synthétique pour la nitrification, à une concentration relativement basse d'azote ammoniacal, notamment à 100mg/L N-NH₄, est ajouté ; une aération continue pendant plusieurs jours, notamment quatre jours, est effectuée avec oxydation de l'ammonium par nitrification sous forme de nitrates ;

- et pour acclimater les bactéries autotrophes de la culture à un effluent dont la concentration en azote ammoniacal est plus élevée, les opérations sont répétées sur la culture en lui ajoutant des milieux à concentrations d'azote ammoniacal N-NH₄ de plus en plus fortes, notamment 200mg/L puis 300mg/L.

Les bactéries autotrophes de la culture peuvent être acclimatées à une concentration en azote ammoniacal N-NH₄ supérieure à 300mg/L N-NH₄, en particulier d'environ 1000mg/L.

Une fois cette phase de conditionnement de la bio-anode terminée, le procédé peut être démarré en condition anaérobie. Le matériau de l'anode se substitue à l'oxygène comme accepteur d'électron de la respiration des bactéries autotrophes.

Lors de la phase anaérobie un potentiel compris entre 200 et 1100 mV est appliqué à l'anode, relativement à un potentiel de référence, notamment le potentiel d'une électrode au calomel saturé.

La différence de potentiel est de préférence comprise entre 500 et 1100 mV, et est avantageusement égale à 800 mV.

Sous l'application de la différence de potentiel, une voie métabolique originale des bactéries est mise en œuvre, dans laquelle l'anode colonisée par un biofilm remplace l'oxygène comme accepteur d'électrons. Cette voie métabolique, qui est complètement différente de la voie classique nitrification-dénitrification, permet le traitement de l'azote ammoniacal en azote gazeux en phase anaérobie. Sans application d'un potentiel, l'élimination de l'azote ne se produit pas.

On se place à des potentiels inférieurs à ceux de l'électrolyse de l'eau, car si le procédé se retrouve en présence d'oxygène, l'oxygène va remplacer l'anode comme accepteur d'électron pour une partie de l'azote ammoniacal et former des nitrates. Ces nitrates seront éliminés par dénitrification via les bactéries hétérotrophes endogènes naturellement

présentes dans le milieu une fois l'oxygène consommé et/ou réduction électrochimique à la cathode (avec l'application d'un potentiel). Ainsi en présence d'oxygène, l'azote ammoniacal sera toujours éliminé mais pas par la voie métabolique originale mentionnée précédemment et pour des consommations énergétiques supérieures.

Si le système se trouve ponctuellement en présence d'oxygène, après consommation éventuelle de l'oxygène présent, l'anode (avec l'application d'un potentiel) agira toujours comme accepteur d'électron pour les microorganismes du biofilm, ainsi l'élimination de l'azote ammoniacal via l'anode sera toujours effective.

En anaérobiose, la voie métabolique réalisée dans le biofilm en contact avec l'anode est différente de la voie classique nitrification-dénitrification puisqu'elle permet le traitement de l'azote ammoniacal en azote gazeux en milieu réducteur donc sans production de nitrate. Sans application d'un potentiel, l'élimination de l'azote ne se produit pas.

L'invention est également relative à un réacteur pour le traitement d'effluents selon le procédé évoqué ci-dessus, le réacteur étant caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte étanche, un orifice d'arrivée des effluents, un orifice de sortie des effluents, un orifice d'extraction de gaz et deux électrodes permettant l'application d'une différence de potentiel aux effluents contenus dans le réacteur.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description qui suit d'un mode de réalisation préféré avec référence aux dessins annexés mais qui n'a aucun caractère limitatif. Sur ces dessins :

Fig. 1 est vue en élévation d'un réacteur expérimental de petite taille, selon l'invention.

Fig. 2 est une vue en coupe verticale d'un réacteur industriel selon l'invention.

Fig. 3 est une vue en coupe d'un réacteur séquentiel industriel selon l'invention.

Fig. 4 à Fig. 7 sont des vues simplifiées, sans les équipements intérieurs, et à plus petite échelle du réacteur de Fig.3, illustrant différentes étapes du procédé selon l'invention.

Fig. 8 est un ensemble de courbes représentant l'oxydation de l'ammoniac en fonction du temps, exprimée en mg N-NH₄ / L pour plusieurs valeurs de la différence de potentiel.

Fig. 9 est un ensemble de courbes représentant la concentration

en N-NO_3 en fonction du temps, exprimée en mg / L , pour plusieurs valeurs de la différence de potentiel, et

Fig. 10 est un ensemble de courbes représentant l'évolution du dégagement gazeux d'azote N-N_2 , exprimé en mg , en fonction du temps, pour plusieurs valeurs de la différence de potentiel.

Fig.1 illustre un montage expérimental comportant un récipient fermé 1, à paroi transparente, notamment en verre, dans lequel sont installées trois électrodes, à savoir : une anode A en graphite, une cathode C en platine, et une électrode de référence RE. L'électrode de référence, notamment au calomel, est placée de préférence à égale distance entre anode A et cathode C. L'anode A et la cathode C sont reliées respectivement aux bornes d'une source de tension continue permettant d'appliquer une différence de potentiel entre les électrodes, particulièrement entre anode et électrode de référence.

Lors d'expérimentations, il a été constaté que, dans le cadre d'un traitement d'une solution d'ammoniacale par des bactéries, l'activité des bactéries était augmentée de manière tout à fait surprenante par la présence d'un champ électrique dans l'eau contenant le milieu utilisé.

Des boues activées provenant d'une usine de traitement d'eaux usées ont été recueillies pour servir de culture qui a été enrichie en bactéries autotrophes.

Pour enrichir la culture, on soumet d'abord les boues prélevées à une aération continue, pendant plusieurs jours, notamment 4 jours, pour éliminer la matière organique.

Puis, un milieu synthétique pour la nitrification, à une concentration relativement basse d'azote ammoniacal, notamment à 100mg/L N-NH_4 , est ajouté. Une aération continue pendant plusieurs jours, notamment quatre jours, est effectuée et l'oxydation de l'ammonium, sous forme de nitrification, est observée. Une phase anaérobie a ensuite été effectuée durant deux jours et a permis la dénitrification et l'élimination de l'azote.

Pour acclimater les bactéries autotrophes de la culture à un effluent dont la concentration en azote ammoniacal est plus élevée, les opérations ont été répétées sur la culture en lui ajoutant des milieux à concentrations d'azote ammoniacal N-NH_4 de plus en plus fortes, notamment 200mg/L puis 300mg/L .

La culture qui avait été prélevée dans les boues activées est ainsi

enrichie en bactéries autotrophes, et acclimatée à une concentration ammoniacale élevée, d'au moins 300mg/L jusqu'à 1000mg/L (1g/L) et plus.

Cette culture enrichie est inoculée dans le récipient 1, à raison d'une fraction du volume de travail, notamment environ 10% du volume de travail. Le volume de culture introduit doit être suffisant pour que les électrodes baignent dans la culture. Le volume de travail est une fraction, en particulier sensiblement la moitié, du volume intérieur du récipient, ou du réacteur. Lorsque le volume de travail est rempli d'effluent à traiter, un ciel gazeux 13 (Fig. 2) subsiste au-dessus de l'effluent, notamment dans le cas d'un réacteur industriel de plus grandes dimensions, selon Fig. 2-7.

Le récipient est alimenté en air en continu pendant plusieurs jours, notamment cinq jours, pour aider au développement d'un biofilm, de quelques micromètres, sur l'anode A en graphite. Lors de cette première phase de croissance bactérienne, l'air ajouté dans le récipient 1 permet le développement des bactéries autotrophes. On laisse se former le biofilm, essentiellement de bactéries autotrophes, sur l'anode A en présence d'oxygène en condition aérobie. La colonisation de l'anode est visible et permet une appréciation de l'épaisseur du biofilm.

Dans une deuxième phase, le reste du volume de travail est complété par l'effluent à traiter, notamment un milieu ammoniacal synthétique à 300 mg/L N-NH₄ et des conditions d'anaérobiose strict pourront être établies en évacuant l'air ou l'oxygène du récipient 1 qui est balayé et rempli d'un gaz neutre en particulier argon ou azote.

Une différence de potentiel de quelques centaines de millivolts est ensuite appliquée sur les électrodes qui baignent dans l'effluent à traiter. Un événement, non représenté, est prévu sur le récipient 1 pour l'évacuation des gaz dégagés, notamment de l'azote. Un agitateur J schématiquement représenté permet d'homogénéiser la liqueur.

La différence de potentiel peut être appliquée progressivement ou brusquement. Pour une application progressive, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel est de plusieurs secondes selon une croissance sensiblement linéaire. Pour une application brusque, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel, selon une croissance sensiblement linéaire, est inférieure à 30 secondes.

Avantageusement, on applique tout d'abord un potentiel relativement élevé à l'anode, par rapport à l'électrode référence, supérieur à 200mV, pour déclencher le processus, puis la différence de potentiel est

réduite.

Cependant, la différence de potentiel ne doit pas être trop élevée. A partir d'environ 1000 millivolts, l'électrolyse de l'eau se produit avec formation d'oxygène et le processus n'est donc plus anaérobie et la production de nitrates augmente. Par ailleurs on peut voir sur Fig. 9 qu'une

5 différence de potentiel faible de 200 et 400 mV, correspondant aux deux courbes inférieures, est peu efficace pour l'élimination de l'azote N-N₂.

La production de biomasse est faible. En sortie, le gaz est essentiellement de l'azote dont l'évolution de la quantité dégagée et éliminée

10 est visible sur Fig. 10.

Le procédé, une fois qu'il est démarré, est complètement anaérobie. Ce n'est que dans la phase de démarrage qu'il est nécessaire de développer un biofilm sur l'anode en phase aérobie, comme résumé ci-après.

Le fonctionnement du procédé est dépendant du développement d'un biofilm de bactéries autotrophes sur l'anode qui catalyse la réaction

15 recherchée. Ce développement peut être réalisé à partir d'une boue activée nitrifiante, c'est-à-dire assurant la conversion de l'azote ammoniacal en nitrite et/ou en nitrate, issue d'une station d'épuration d'eaux usées. Cette boue activée peut être préalablement enrichie en bactéries autotrophes par des

20 apports successifs en azote ammoniacal dans un milieu aéré pendant plusieurs jours.

Le biofilm peut ensuite être formé sur l'anode en présence d'un tel enrichissement, ou d'une boue activée non enrichie, ou d'une autre source de bactéries. Un apport d'azote ammoniacal et d'air ou d'oxygène permet

25 une croissance des microorganismes autotrophes sur l'anode.

Ce conditionnement de l'anode en présence d'air ou d'oxygène peut être réalisé dans le dispositif pour mettre en œuvre le procédé, ou dans un dispositif annexe, l'anode devant alors être transférée dans le dispositif du procédé après cette phase de conditionnement pour une utilisation en

30 l'absence d'aération.

Pour la mise en œuvre industrielle du procédé, on utilise un réacteur R (Fig. 2) constitué d'un réservoir étanche comportant un radier en béton 10, une virole ou mur latéral 12 en acier ou en béton, le ciel gazeux 13 au-dessus de l'effluent à traiter, et une coupole supérieure étanche 14 et

35 résistante à la corrosion constituée d'une double membrane 15, 16.

L'alimentation et l'extraction des effluents à traiter sont réalisées au moyen d'ouvertures 22, 23 réalisées dans le mur latéral 12. L'extraction

des gaz est réalisée à travers un passage 24 réalisé dans la coupole 14. Au moins un agitateur J, en particulier à hélice, est également prévu pour une homogénéisation de l'effluent.

Deux électrodes, une cathode C et une anode A, sont disposées dans le réacteur pour baigner dans l'effluent à traiter et permettre l'application d'une différence de potentiel.

Le réacteur R1, selon Fig. 3, est avantageusement équipé de dispositifs permettant le fonctionnement en mode SBR, c'est-à-dire en mode réacteur séquentiel discontinu ("sequencing batch reactor").

Le système SBR utilise une cuve unique de réacteur dans laquelle les deux étapes aérobie et anaérobie sont réalisées successivement (Fig. 7).

Le réacteur R1 comprend un système de reprise d'eau traitée à flotteur 2, d'un type connu et décrit notamment dans le « Memento Technique de l'Eau » Tome 2, pages 920-922, Degremont 10^{ème} édition.

Le réacteur R1 comprend également un système de régulation G pour le niveau d'effluent, la programmation temporelle, la gestion de la température et une hélice 3 agissant comme agitateur J pour maintenir des conditions d'agitation homogènes.

Les électrodes utilisées sont à base de graphite pour l'anode A et de graphite ou d'acier inoxydable pour la cathode C.

Une pompe d'alimentation 4 reliée à l'orifice 23 permet l'introduction de l'effluent, une vanne 5 montée sur l'orifice 22 permet le contrôle du remplissage et de la vidange du liquide et une autre vanne 6 montée sur l'orifice 24 permet de réaliser la purge de l'excès de gaz produit.

Le fonctionnement comprend principalement quatre étapes.

Lors d'une première étape de remplissage illustrée par Fig. 4, une culture de boues activées enrichies en bactéries autotrophes est introduite par l'orifice 23, dans le réacteur selon un volume correspondant à 10 % environ du volume de travail du réacteur, les électrodes baignant dans la culture introduite. La culture a été préparée comme exposé précédemment à propos du réacteur expérimental.

Une phase aérobie est alors assurée, avec injection d'air, pour le développement des bactéries autotrophes et la formation du biofilm sur l'anode A (uniquement en phase de démarrage).

L'enceinte est ensuite purgée d'air et/ou d'oxygène et remplie de gaz, préférentiellement azote ou hydrogène, ou argon, à pression P1, pour assurer une condition d'anaérobiose totale.

L'ouverture 24 de la coupole est fermée par la vanne 6, et le volume de travail est rempli (Fig.5) avec l'effluent à traiter, riche en azote ammoniacal N-NH_4 , qui est pompé et introduit par l'ouverture 23.

5 La pression de l'enceinte augmente de P1 à P2. La pompe 4 est arrêtée par le système de contrôle G lorsque le niveau d'effluent dans le réacteur est atteint.

10 Lors de la seconde étape de bio-électrolyse (Fig. 5), en anaérobie, une différence de potentiel, avantageusement de 800 millivolts, est appliquée, à l'aide d'une source de tension continue U, dont les bornes sont reliées aux électrodes. La tension est appliquée pendant plusieurs jours, à l'effluent maintenu à une température de 30°C à la pression P2, avec agitation. La pression P2 peut être légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

15 L'excès de gaz produit, c'est-à-dire essentiellement quelques millibars d'azote N_2 , est purgé par l'ouverture 24 de la coupole, la vanne 6 étant ouverte.

Lors d'une troisième étape (Fig. 6) de décantation, l'agitation du liquide est arrêtée, ce qui provoque la décantation de l'excès des boues générées et la clarification de l'eau traitée se trouvant au-dessus des boues.

20 Lors d'une quatrième étape (Fig. 7) de vidange, une fois les boues épaissies, l'eau traitée est évacuée par le système à flotteur 2. L'excès de boues est extrait par ouverture de la vanne 5. Le ciel gazeux est maintenu étanche, la vanne 6 sur la sortie 24 étant fermée, ce qui entraîne une diminution de la pression de P2 à P1.

25 De manière surprenante, la présence de nitrites au cours du traitement n'a pas été détectée. Ceci pourrait s'expliquer par une réduction instantanée des nitrites. Le procédé selon l'invention permet d'éliminer l'azote N_2 avec une production limitée de biomasse, et en évitant la production de nitrites et de nitrates.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'effluents chargés en azote ammoniacal dans un réacteur à chambre unique, pour en éliminer l'azote ammoniacal, caractérisé en ce que :
- on prévoit dans le réacteur une anode sur laquelle un biofilm contenant essentiellement des bactéries autotrophes est formé, et une cathode,
 - puis on établit des conditions d'anaérobie totale dans le réacteur,
 - on introduit dans le réacteur un volume d'effluent à traiter,
 - on applique et on maintient une différence de potentiel entre l'anode et la cathode pendant la durée du traitement d'élimination de l'azote ammoniacal.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- on équipe le réacteur d'une anode et d'une cathode,
 - on introduit dans le réacteur une culture de boues activées enrichie en bactéries autotrophes, le volume de culture introduit étant une fraction, notamment environ 10%, du volume de travail du réacteur, ce volume étant suffisant pour que anode et cathode baignent dans la culture,
 - on effectue une phase aérobie de démarrage unique pour assurer la formation du biofilm sur l'anode,
 - ensuite on établit les conditions d'anaérobie totale dans le réacteur, on introduit le volume d'effluent à traiter, et on applique et maintient une différence de potentiel entre l'anode et la cathode pendant la durée du traitement d'élimination de l'azote ammoniacal.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation du biofilm sur l'anode est effectuée dans un dispositif annexe au réacteur, puis l'anode est transférée dans le réacteur du procédé, après cette phase de conditionnement, pour une utilisation en l'absence d'aération.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique progressivement la différence de potentiel, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel étant de plusieurs secondes, selon une croissance sensiblement linéaire.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique

brusquement la différence de potentiel, la durée pour atteindre la valeur finale de la différence de potentiel étant inférieure à 30 secondes, selon une croissance sensiblement linéaire.

5 6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la culture est effectuée avec des boues activées provenant d'une usine de traitement d'eaux usées, et pour enrichir cette culture en bactéries autotrophes, on soumet d'abord les boues prélevées à une aération continue, pendant plusieurs jours, notamment quatre jours, pour éliminer la
10 matière organique ; puis un milieu synthétique pour la nitrification, à une concentration relativement basse d'azote ammoniacal, notamment à 100mg/L N-NH₄, est ajouté ; une aération continue pendant plusieurs jours, notamment quatre jours, est effectuée avec oxydation de l'ammonium par nitrification sous forme de nitrates; une phase anaérobie a ensuite été
15 effectuée durant deux jours et a permis la dénitrification et l'élimination de l'azote,
- et pour acclimater les bactéries autotrophes de la culture à un effluent dont la concentration en azote ammoniacal est plus élevée, les opérations sont répétées sur la culture en lui ajoutant des milieux à concentrations d'azote
20 ammoniacal N-NH₄ de plus en plus fortes, notamment 200mg/L puis 300mg/L.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les bactéries autotrophes de la culture ont été acclimatées à une concentration en azote
25 ammoniacal N-NH₄ supérieure à 300mg/L N-NH₄, en particulier d'environ 1000mg/L.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors de la phase anaérobie un potentiel compris entre
30 200 et 1100 mV est appliqué à l'anode relativement à un potentiel de référence, notamment le potentiel d'une électrode au calomel saturé.

9. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 8, caractérisé en ce que le potentiel est compris entre 500 et 1100 mV.

35 10. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 9, caractérisé en ce que le potentiel est de 800 mV.

11. Réacteur à chambre unique pour le traitement d'effluents selon l'une quelconque des revendications précédentes, le réacteur comprenant une coupole supérieure étanche (14), un orifice d'arrivée (23) des effluents, un
- 5 orifice de sortie (22) des effluents, un orifice d'extraction de gaz (24) et deux électrodes permettant l'application d'une différence de potentiel aux effluents contenus dans le réacteur.

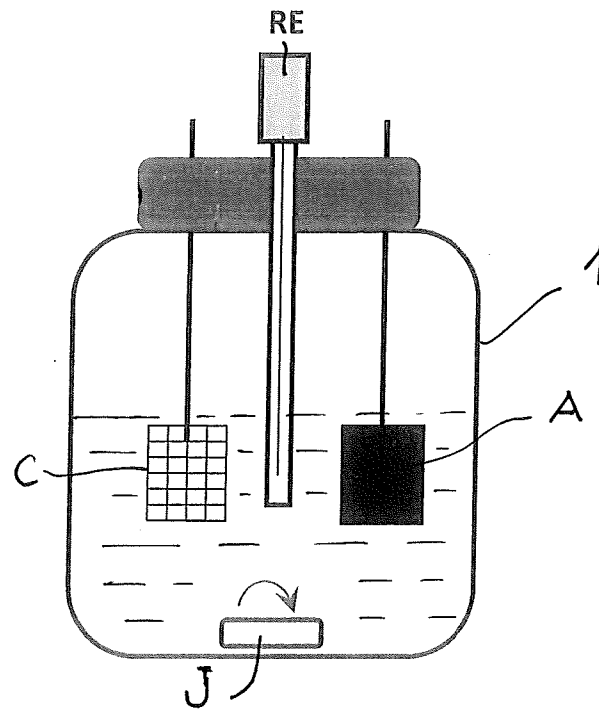


FIG. 1

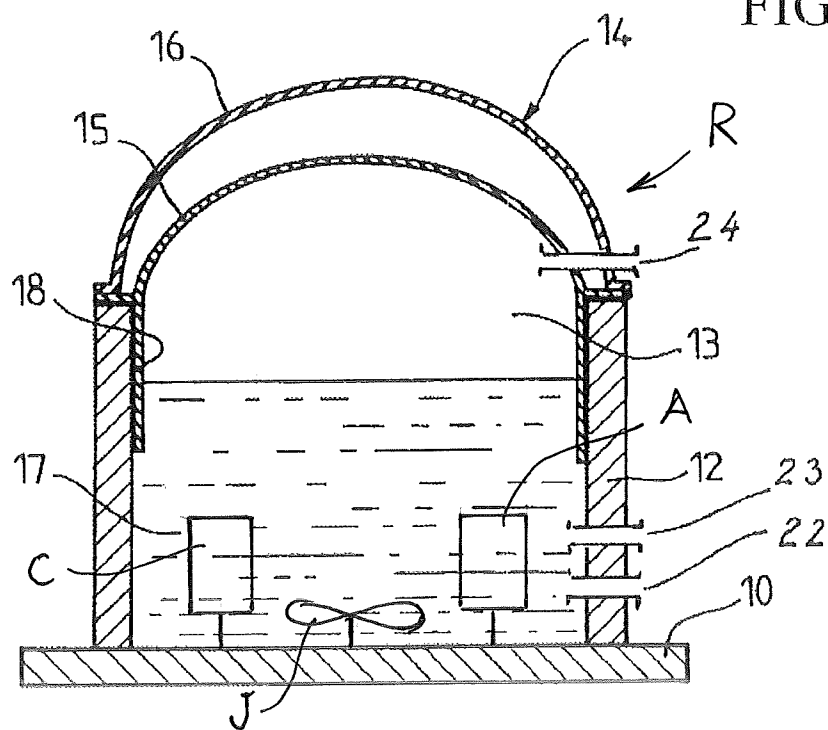
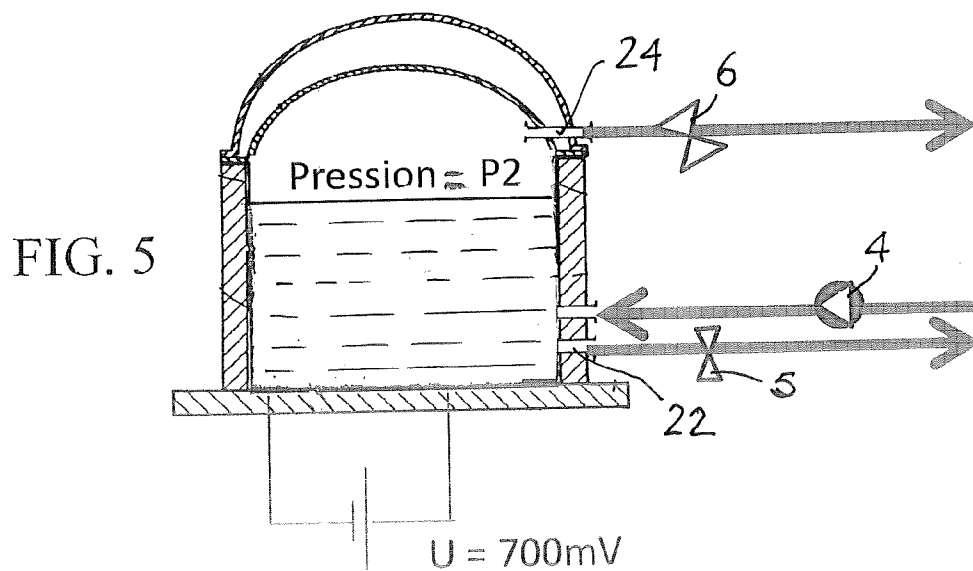
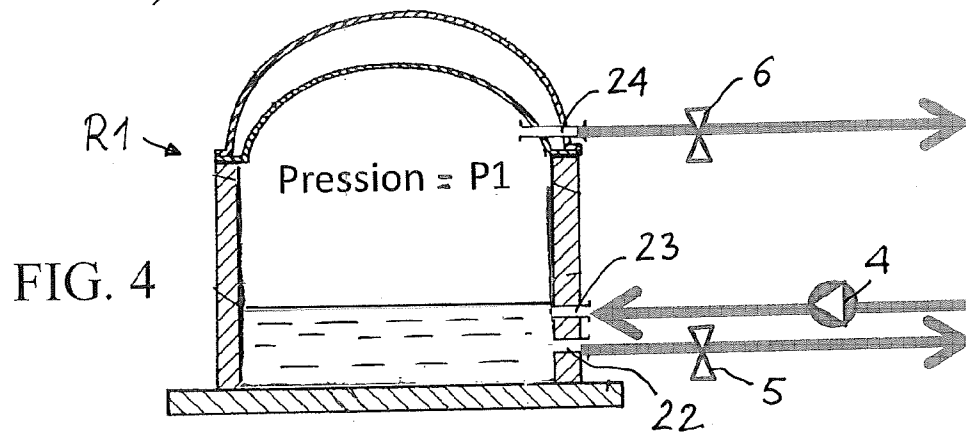
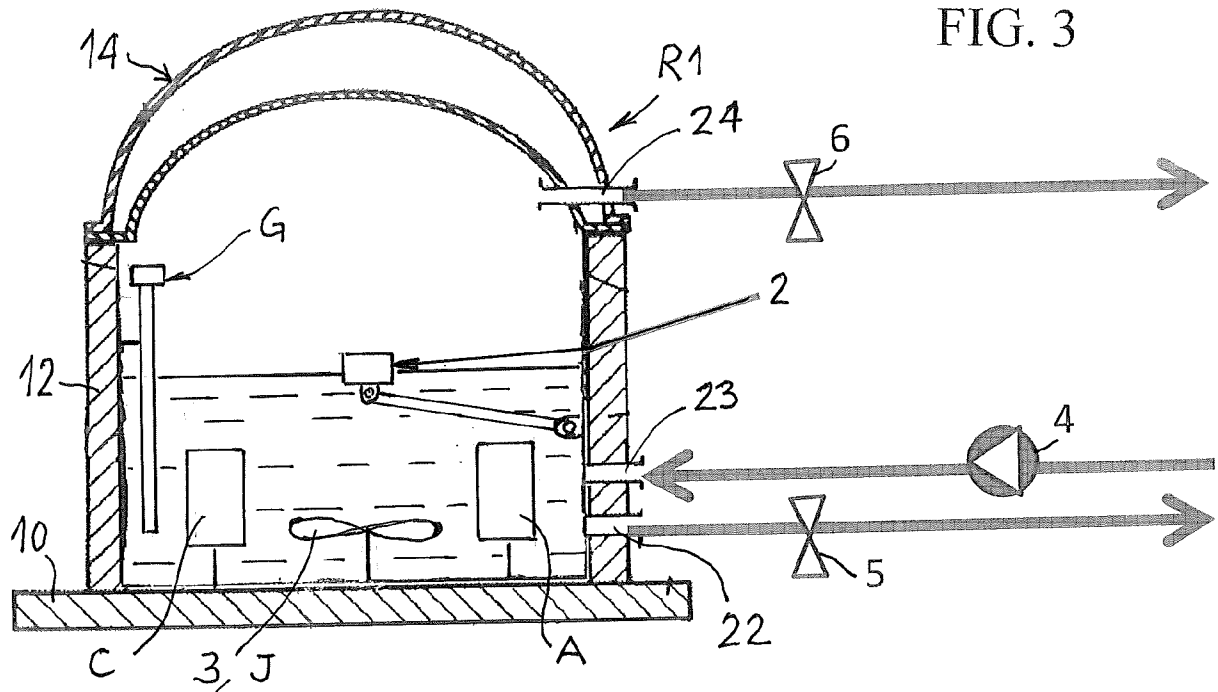


FIG. 2



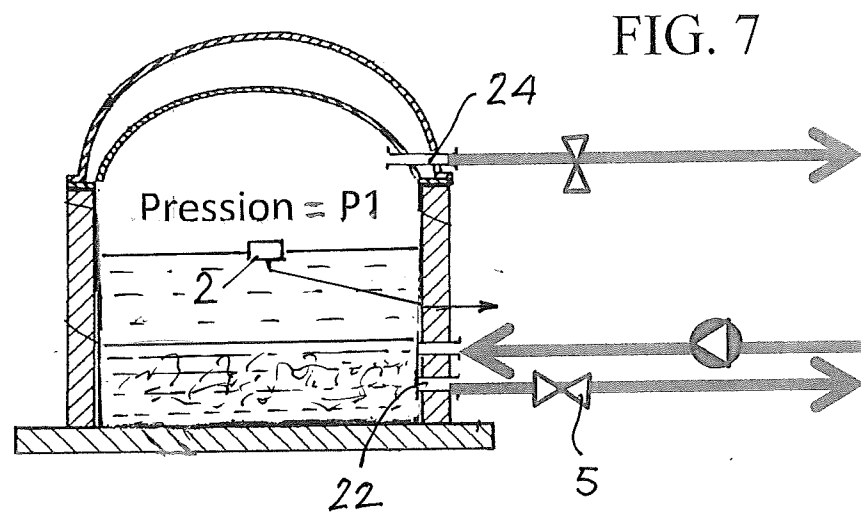
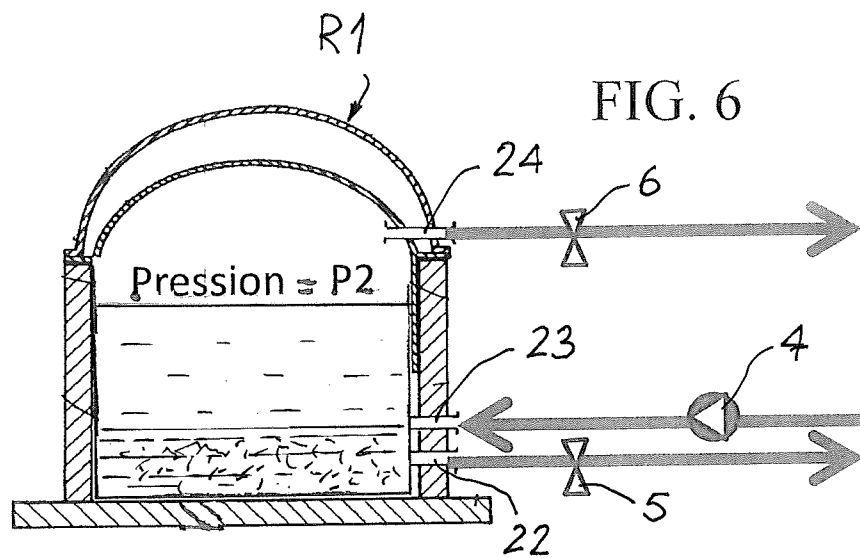


FIG. 8

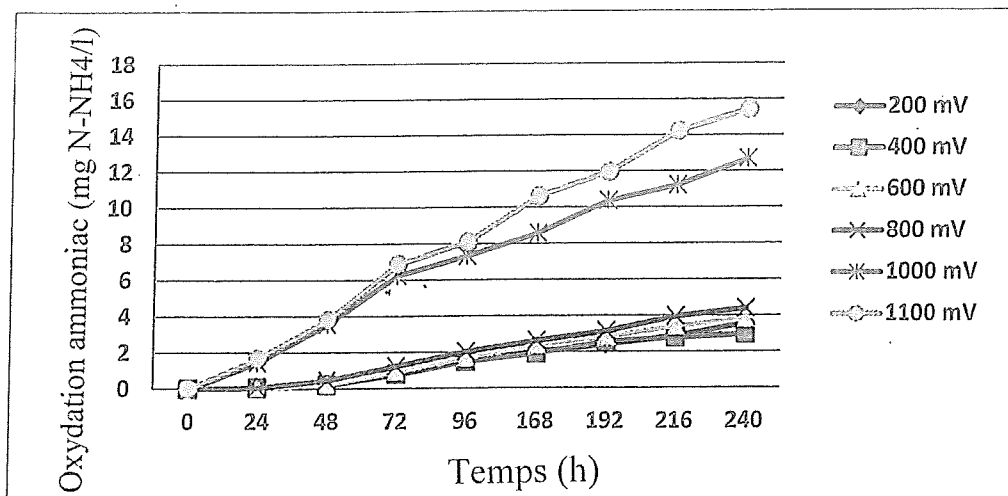


FIG. 9

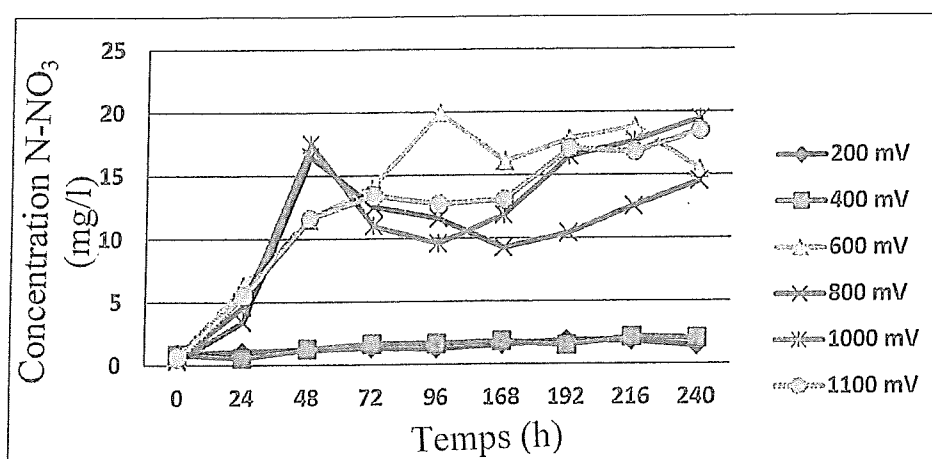
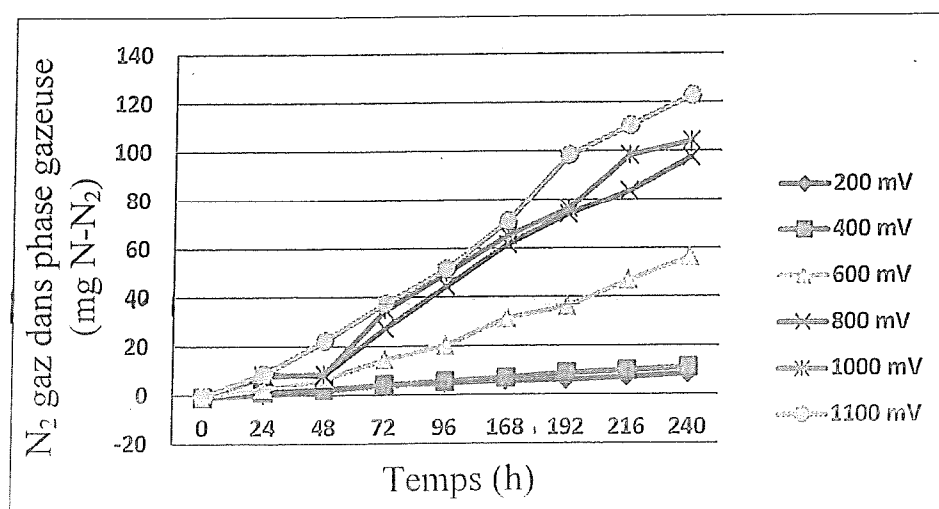


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2014/067232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F3/28 C02F3/30
ADD. C02F101/16

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 practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GUOQIANG ZHAN ET AL: "Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 116, 12 February 2012 (2012-02-12), pages 271-277, XP028510919, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2012.02.131 [retrieved on 2012-03-05] cited in the application	1-5,8-11
A	figure 5 page 272 - page 273 page 275 - page 276 ----- -/--	6,7



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2015

Date of mailing of the international search report

23/03/2015

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

Châtellier, Xavier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2014/067232

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102 336 472 B (UNIV DALIAN TECH) 31 July 2013 (2013-07-31) cited in the application	1,8-11
A	the whole document	2-7
A	----- US 2013/112601 A1 (SILVER MATTHEW [US] ET AL) 9 May 2013 (2013-05-09) cited in the application figure 2 paragraph [0041]	1-11
A	----- BO QU ET AL: "Anaerobic ammonium oxidation with an anode as the electron acceptor", ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY REPORTS, vol. 6, no. 1, 31 October 2013 (2013-10-31), pages 100-105, XP055175096, ISSN: 1758-2229, DOI: 10.1111/1758-2229.12113 pages 100-101 page 104 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2014/067232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102336472	B	31-07-2013	NONE	

US 2013112601	A1	09-05-2013	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2014/067232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C02F3/28 C02F3/30 ADD. C02F101/16		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GUOQIANG ZHAN ET AL: "Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 116, 12 février 2012 (2012-02-12), pages 271-277, XP028510919, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2012.02.131 [extrait le 2012-03-05] cité dans la demande	1-5,8-11
A	figure 5 page 272 - page 273 page 275 - page 276 ----- -/-	6,7
☒ 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 10 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2015
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 Châtellier, Xavier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2014/067232

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 102 336 472 B (UNIV DALIAN TECH) 31 juillet 2013 (2013-07-31) cité dans la demande	1,8-11
A	le document en entier -----	2-7
A	US 2013/112601 A1 (SILVER MATTHEW [US] ET AL) 9 mai 2013 (2013-05-09) cité dans la demande figure 2 alinéa [0041] -----	1-11
A	BO QU ET AL: "Anaerobic ammonium oxidation with an anode as the electron acceptor", ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY REPORTS, vol. 6, no. 1, 31 octobre 2013 (2013-10-31), pages 100-105, XP055175096, ISSN: 1758-2229, DOI: 10.1111/1758-2229.12113 pages 100-101 page 104 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2014/067232

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 102336472	B	31-07-2013	AUCUN	

US 2013112601	A1	09-05-2013	AUCUN	
