



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.09.2021 Bulletin 2021/38

(51) Int Cl.:
A62D 3/176 (2007.01)

(21) Numéro de dépôt: **21162426.7**

(22) Date de dépôt: **12.03.2021**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(30) Priorité: **16.03.2020 FR 2002550**

(71) Demandeurs:
• **Université de Lille**
59800 Lille (FR)
• **Centre National de la Recherche Scientifique**
75794 Paris Cedex 16 (FR)
• **Centrale Lille Institut**
59652 Villeneuve-d'Ascq (FR)
• **Arras Maxei**
62118 Monchy le Preux (FR)

(72) Inventeurs:
• **GHERDAOUI, Chems Eddine**
59655 Villeneuve d'Ascq (FR)
• **BOUBERKA, Zohra**
59655 Villeneuve d'Ascq (FR)
• **SUPIOT, Philippe**
59655 Villeneuve d'Ascq (FR)
• **MASCHKE, Ulrich**
59655 Villeneuve d'Ascq (FR)
• **DELBARRE, Jean-Philippe**
62118 MONCHY LE PREUX (FR)
• **HUTIN, Olivier**
62118 MONCHY LE PREUX (FR)
• **SANSANO, Roger**
62118 MONCHY LE PREUX (FR)

(74) Mandataire: **Ipside**
29, rue de Lisbonne
75008 Paris (FR)

(54) **PROCÉDÉ DE DÉCHLORATION D'UN OU PLUSIEURS COMPOSÉ(S) ORGANOCHLORÉ(S) AROMATIQUE(S) CONTENU(S) DANS UNE HUILE OU CONSTITUANT LADITE HUILE - INSTALLATION ET APPAREIL ÉLECTRIQUE/ÉLECTRONIQUE ASSOCIÉS**

(57) La présente invention concerne un procédé de déchloration d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s) contenu(s) dans une huile ou constituant ladite huile, le(s)dit(s) composé(s) organochloré(s) aromatique(s) étant choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, selon lequel on irradie ladite huile avec des rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300 nm, en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et égales ou inférieures à 390nm, sans aucun ajout avant et pendant l'irradiation ladite irradiation étant mise en œuvre en maintenant la température de ladite huile à une valeur inférieure ou égale à une valeur de seuil donnée.

La présente invention concerne également une installation et un appareil électrique/électronique associés.

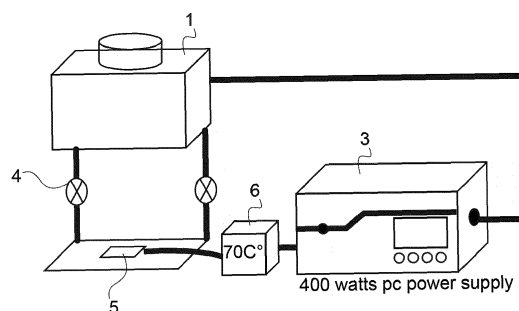


Fig. 1

Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) organique(s) contenu(s) ou constituant une huile et choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles. La présente invention concerne également une installation et un appareil électrique/électronique permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention.

Art Antérieur

[0002] Les composés de type polychlorobiphényles (PCB) et polychloroterphényles (PCT) sont des composés qui ont été très utilisés pour leurs propriétés d'isolation électrique, leurs excellentes caractéristiques diélectriques, leur résistance aux températures élevées et leur bonne conduction thermique. Ils ont ainsi été largement utilisés dans des appareils électriques, tels que des transformateurs, des condensateurs et même des chauffages à bain d'huile.

[0003] Tous ces composés organochlorés aromatiques, en particulier les PCB et PCT sont très hydrophobes, fortement lipophiles et peu solubles dans l'eau. Une grande partie des PCB et PCT font partie des POP (polluant organiques persistants).

[0004] Les PCB et PCT sont parfois utilisés seuls ou en mélange comme fluide caloporteur/isolant électrique dans les appareils électriques.

[0005] Le traitement de ces molécules toxiques présentes dans les transformateurs (en mélange dans une huile d'hydrocarbures ou de siloxanes, par exemple) est actuellement effectué par la mise en œuvre de diverses techniques. La principale technique employée à l'échelle industrielle est l'incinération à haute température sous des conditions strictement contrôlées car l'incinération des PCB et PCT produit des dioxines et des furanes hautement toxiques.

[0006] L'incinération n'est pas un procédé écologique et reste dangereux du fait de la production des composés toxiques précités. Il y a donc eu des tentatives pour élaborer d'autres méthodes plus respectueuses de l'environnement. En particulier, certaines méthodes se sont intéressées à la déchloration des PCB. En effet, la toxicité des PCB et PCT dépend du nombre et de la position des atomes de chlore substituant les cycles benzéniques.

[0007] La publication intitulée « Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil » de Mahnaz Chaychian, Joseph Silverman et Mohamad Al-Sheikhly, publiée dans la revue « Environ. Sci. Technol. », vol. 33, page 2461-2464 en 1999, indique qu'il est possible de dégrader les tétrachlorobiphényles, au moyen d'une radiation ionisante de type faisceau d'électrons. Cette méthode dégrade l'huile, laquelle ne peut plus être utilisée et devient donc un déchet.

[0008] La publication intitulée "Photodegradation of 4-Chlorobiphenyl in Hexane by UV Irradiation" de Qin Hai-Feng, Bao Hua-Ying, Liu An-Dong Hou et Xing-Gang et publiée dans la revue « Chinese Journal of Chemistry », vol 24, page 355-359, en 2006 indique que le 4-chlorobiphényle peut être déchloré dans l'hexane au moyen d'un rayonnement UV de longueur d'onde maximale égale à 254 nm. Le rayonnement forme des radicaux libres de diphényle, lesquels captent un atome d'hydrogène de l'hexane, pour former du diphényle. Le diphényle est ensuite décomposé en hydrocarbures de plus faible masse molaire. Cette méthode reste une méthode de laboratoire et nécessite que le composé aromatique organochloré soit mélangé à de l'hexane.

[0009] La publication intitulée "Dechlorination of polychlorinated biphenyls in industrial transformer oil by radiolytic and photolytic methods" de Cynthia G. Jones, Joseph Silverman et Mohamad Al-Sheikhly, publiée dans la revue « Environ. Sci. Technol. », vol 37, pages 5773-5777 en 2003, indique qu'il est possible de déchlorer une huile de transformateur contaminée aux PCB et contenant plus de 800 000 µg/g de divers PCB. Cette huile est diluée avec du 2-propanol et de la triéthylamine (v/v/v, 1/79/20). Ce mélange est introduit dans un réacteur en quartz scellé et mis sous atmosphère d'azote puis irradié avec un rayonnement produit par une lampe au xénon. La lampe au xénon émet notamment à des longueurs d'onde inférieures à 300nm. Au bout de 120 heures d'irradiation, les PCB sont totalement transformés en diphényle. Il semble que la réaction implique le transfert d'un électron provenant de la triéthanolamine vers un cycle benzénique chloré ou non qui devient ainsi un radical activé. Il s'agit d'une méthode qui nécessite la dilution préalable de l'huile contaminée et qui est donc difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, un transformateur pouvant contenir des milliers de litres d'huile contaminée. De plus, cette méthode ne peut pas être utilisée pour traiter un transformateur sur site et encore moins un transformateur en fonctionnement.

[0010] La publication intitulée "Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light" de Jiansong Kong, Gopal Achari, Cooper H. Langford et al publiée dans la revue « Journal of Environmental Science and Health », Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, vol. 48, pages 92-98 en 2013, indique qu'il est possible de déchlorer du PCB N°138, soit en utilisant un rayonnement UV, soit un rayonnement dans les longueurs d'onde de la lumière visible. Le PCB N°138 est dissout dans du 2-propanol de manière à former des solutions

contenant de 0,06% en masse à 92,1% en masse de PCB N°138. Les solutions sont mélangées avec de la soude jusqu'à l'obtention de solution 0,1 N en soude. Elles sont alors introduites dans des tubes de quartz scellés. Pour l'irradiation UV, on utilise 8 lampes émettant un rayonnement ayant une longueur d'onde maximale de 254nm ; les solutions restent à une température de 35°C pendant l'irradiation. Pour l'irradiation dans le spectre de la lumière visible, on utilise des solutions de PCB N° 138 dans du 2-propanol auxquelles on ajoute du bleu de méthylène et de la triéthylamine. Les solutions sont placées dans des tubes de pyrex et irradiées avec une lampe émettant dans le visible à une puissance de 14,8 Watt. Avant l'irradiation, on fait barboter pendant 10 minutes un flux d'azote dans les solutions de manière à retirer tout l'oxygène. On obtient également la déchloration des PCB contenus dans un mélange de PCB dénommé Aroclor 1254 avec un rayonnement en lumière visible, en présence de bleu de méthylène, lequel agit comme catalyseur, et de triéthylamine.

[0011] Le document EP 0 257 170 A1 décrit un procédé de déchloration de déchloration des composés halogénés et poly halogénés qui comprend une étape d'irradiation en présence d'un réactif choisi notamment parmi les polyéthylènes glycols et les polyalcools.

[0012] Le document US 2008/319246 A1 décrit une méthode de traitement d'une matrice contaminée par des PCB. La méthode décrite nécessite l'ajout d'un oxydant lors de l'irradiation par des UV. La matrice peut être liquide ; il peut s'agir d'une huile minérale ou d'un fluide technique, par exemple.

[0013] Ces méthodes qui nécessitent l'ajout de solvant(s) et/ou d'autres composés sont difficiles à mettre en œuvre de manière industrielle. De plus, l'ajout de solvant ou autre affecte les propriétés chimiques et physiques des huiles, lesquelles demeurent des déchets (puisque non réutilisables du fait de l'altération de leur propriétés physico chimiques), même si ce sont des déchets moins dangereux que l'huile contaminée initiale. Par ailleurs, ces méthodes ne sont pas utilisables sur un transformateur en cours de fonctionnement car ce dernier ne peut fonctionner qu'avec une huile contenant éventuellement des PCB/PCT mais non avec une huile mélangée avec un solvant, du bleu de méthylène et de triéthylamine, par exemple ; ces méthodes nécessitent donc l'arrêt du transformateur et son rinçage avec de l'huile neuve afin d'extraire tous les composés organochlorés contenus dans le transformateur, en particulier dans la cellulose qu'il contient. L'huile de rinçage qui est alors contaminée doit ensuite être traitée. De l'huile neuve doit être injectée dans le transformateur qui peut alors être remis en fonctionnement. Ces méthodes génèrent donc de grandes quantités de déchets et n'assurent qu'une dilution de taux de PCB initial dans le transformateur.

[0014] Par ailleurs, le document US 2015/136710 A1 décrit une méthode de traitement des boues ou des sol contenant des PCB. Cette méthode comprend l'irradiation des PCB ou des dioxines et des furannes à des longueurs d'onde de 180-380 nm. Ces composés sont tout d'abord extraits des particules solides contaminées contenues dans la boue à l'aide d'un solvant, lequel peut être une huile minérale contenant des hydrocarbures aliphatiques de haut poids moléculaire. L'huile est chauffée et maintenue à une température de l'ordre de 65°C durant l'extraction par l'huile minérale. L'huile chargée en PCB et autres composés est ensuite filtrée et irradiée à des longueurs d'onde de 180-380nm sans régulation de température lors de cette irradiation. L'huile minérale se charge également en d'autres composés dont en particulier des métaux lourds qui sont souvent présents dans les boues industrielles. Par ailleurs, sans régulation de la température pendant l'irradiation, l'huile minérale risque de se dégrader. De plus, du fait de la composition complexe et indéterminée de l'huile chargée en PCB et autres, l'irradiation risque fortement de produire des sous-produits également indéterminés lesquels peuvent être des polluants et qui en tout état de cause empêchent l'utilisation de l'huile traitée dans un appareil électrique/électronique.

[0015] Un but de la présente invention est donc de proposer un procédé de déchloration d'un ou plusieurs composé(s) aromatiques organochloré(s) contenu(s) dans une huile ou constituant ladite huile, qui remédie à un ou plusieurs inconvénients des procédés de l'art antérieur.

[0016] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé qui permet de déchlorer les composés aromatiques organochlorés, en particulier les PCB et les PCT de manière à obtenir des composés aromatiques non chlorés ou contenant 1, 2, 3 ou 4 atomes de chlore.

[0017] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de déchloration d'une huile provenant directement d'un appareil électrique/électronique qui évite la dégradation thermique de l'huile et/ou la formation de sous-produits et permet d'envisager la réutilisation de l'huile dans un appareil électrique/électronique.

[0018] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de déchloration d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s) contenu(s) dans une huile ou constituant ladite huile et choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, selon lequel on irradie ladite huile avec des rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300 nm, en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et égales ou inférieures à 390nm, sans ajout aucun ajout ; ladite irradiation étant mise en œuvre en maintenant la température de ladite huile à une valeur inférieure ou égale à une valeur de seuil donnée, laquelle est inférieure ou à la température de dégradation thermique de ladite huile chargée..

[0019] Les Inventeurs ont en effet mis en évidence qu'une huile telle que précitée n'est pas dégradée (ni chimiquement - hormis les composés aromatiques organochlorés qui sont déchlorés - ni physiquement) par les rayonnements utilisés dans le procédé selon l'invention. En d'autres termes, les Inventeurs ont mis en évidence que les rayonnements utilisés dans le procédé de l'invention ne réagissent pas avec une huile contenant un ou plusieurs composé(s) aromatique organochlorés telle que définie ci-dessus, mais seulement avec le(s) contaminants organochlorés de l'huile, en particulier les PCB et PCT et ce de manière à rompre la ou les liaisons C-Cl présentes sur les cycles benzéniques des PCB et PCT sans ajout de réactif pouvant notamment servir de catalyseur ou de réactif pour la déchloration par irradiation UV. C'est donc le mérite de la Demanderesse que d'avoir mis en évidence que l'huile contenant des PCB/PCT peut être traitée sans dilution et sans ajout de catalyseur ou autre réactif, au moyen de rayonnements de longueurs d'ondes telles que précitée, lesquels permettent la suppression des liaisons C-Cl, déchlorant ainsi les composés aromatiques organochlorés, en particulier, les PCB/PCT. Cette réaction de déchloration a lieu en dépit de la viscosité importante de l'huile ce qui est inattendu, et sans utilisation de catalyseur, contrairement à ce qui est connu de l'art antérieur ; par ailleurs, les longueurs d'ondes utilisées selon le procédé de l'invention permettent d'utiliser un matériel robuste et peu coûteux, rendant ainsi le procédé de l'invention économiquement intéressant. De plus, les longueurs d'ondes utilisées correspondent en majorité aux UVA et au visible ; ces rayonnements, en cas de fuite, ne sont pas nocifs pour les organismes qui y sont soumis. Le procédé de l'invention peut donc être mis en œuvre en toute sécurité.

[0020] L'ajout d'un quelconque produit modifiant la composition chimique de l'huile n'est pas réalisé selon l'invention, ni durant l'irradiation ni avant cette dernière. La composition chimique de l'huile ou du mélange de composés organochlorés aromatiques n'est pas modifiée que ce soit par ajout d'un produit chimique ou par une quelconque action comme une action thermique ou autre, ni au moment de l'irradiation, ni avant cette dernière. Le mérite des inventeurs est d'avoir mis en évidence la déchloration des PCBs par irradiation UV sans ajout d'un quelconque produit permettant cette déchloration et d'avoir également mis en évidence que l'irradiation UV permettant la déchloration générerait peu de produits de réaction (sous-produits) qui risqueraient d'empêcher la réutilisation de l'huile ou du mélange de PCB, notamment dans un appareil électrique/électronique.

[0021] Par ailleurs, les Inventeurs ont également mis en évidence que la chaleur apportée par l'irradiation dégrade chimiquement l'huile contenant un ou plusieurs composé(s) aromatique(s) organochloré(s) choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles. Ainsi, la valeur de seuil donnée précitée est-elle déterminée expérimentalement et dépend de l'huile à traiter. Elle correspond à une température inférieure à la température à laquelle l'huile commence à se dégrader sous l'effet d'un apport de chaleur (dégradation thermique correspondant à la rupture des chaînes carbone ou silice des composants de l'huile : les molécules de l'huile sont dégradées en de plus petites molécules, ce qui modifie les propriétés de conductivité électrique et thermique de l'huile). Cette valeur de seuil peut être déterminée expérimentalement, par exemple, par analyse thermogravimétrique.

[0022] Les Inventeurs ont donc mis en évidence que, de manière surprenante, le procédé de l'invention permet d'obtenir la rupture de liaisons C-Cl sur des composés organochlorés, en particulier les cycles benzéniques des PCB/PCT contaminants une huile, sans utilisation de solvant, ni de catalyseur, ni de donneurs d'électrons. Ils ont également mis en évidence que le procédé de l'invention ne dégrade ni chimiquement, ni physiquement l'huile : le rayonnement n'occasionne aucune dégradation thermique de l'huile, puisque l'irradiation (et tout le procédé de l'invention) s'effectue en deçà de la température de seuil qui correspond à la température de dégradation thermique de l'huile ; seuls les PCB/PCT sont donc déchlorés.

[0023] Selon un mode de mise en œuvre particulier, le procédé de l'invention permet de déchlorer les composés aromatiques organochlorés jusqu'à l'obtention de composés aromatiques ne comportant plus d'atome de chlore ou comportant 1, 2, 3 ou 4 atomes de chlore et notamment, des composés qui ne sont pas pris en compte par la législation car considérés comme non nocifs. Ces composés sont moins toxiques que ceux contenant plus de 4 atomes de chlore. Les conditions d'irradiations du procédé de l'invention (temps d'irradiation intensité, débit d'huile etc...) permettent de déchlorer plus ou moins les composés aromatiques organochlorés.

[0024] L'intensité des rayonnements n'est pas limitée selon l'invention. La durée t de l'irradiation qui permet d'obtenir la déchloration de tous les PCB/PCT contaminants ou au moins d'obtenir une concentration en PCB/PCT (autres que le PCB N°0) égale ou inférieure à 50ppm dépend, notamment de l'intensité du rayonnement, de la température de l'huile pendant l'irradiation et de son débit ainsi que de sa concentration en PCB/PCT. L'Homme du Métier est donc en mesure de déterminer, notamment expérimentalement, la durée t de l'irradiation de l'huile en fonction de la température de l'huile lors de l'irradiation, de la puissance et de l'intensité du rayonnement, de la concentration en PCB/PCT pour une concentration finale en PCB/PCT après traitement égale ou inférieure à 50 ppm.

[0025] Le procédé de l'invention peut également être mis en œuvre avec un rayonnement correspondant au spectre du visible, ce qui le rend particulièrement inoffensif pour l'environnement et le personnel.

[0026] Avantageusement, on soumet ladite huile auxdits rayonnements en maintenant ladite huile à une température de seuil égale ou inférieure de 1, 2, 5 ou 10 degrés à la valeur de la température de dégradation thermique déterminée

expérimentalement. Les Inventeurs ont également mis en évidence que plus la température de l'huile est élevée pendant l'irradiation par les rayonnements précités, plus la vitesse de déchloration des composés organochlorés, en particulier les PCB/PCT est élevée.

[0027] Une valeur seuil déterminée pour une huile minérale naphthénique contenant des PCB/PCT est de 70°C ou 73°C, par exemple.

[0028] Le procédé de l'invention n'est pas limité en ce qui concerne l'étape de maintien de la température de l'huile pendant l'irradiation. Il est ainsi possible, selon le procédé de l'invention, de refroidir l'huile, au moyen d'un échangeur thermique ou par un courant d'air (externe au réacteur) ou d'azote, par exemple. Avantagusement, pendant l'irradiation, on maintient la température de ladite huile à une valeur inférieure ou égale à ladite valeur de seuil donnée en faisant varier la distance parcourue par lesdits rayonnements pour atteindre ladite huile. En d'autres termes, on modifie la distance entre l'huile et la source de rayonnements. Cette solution est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse.

[0029] Selon le procédé de l'invention, l'huile à traiter peut être une huile stockée en vue de son traitement ; elle est alors extraite de l'appareil électrique/électronique, stockée puis traitée selon le procédé de l'invention, sans modification préalable de sa composition chimique, en particulier sans ajout de bleu de méthylène et/ou de triéthylamine. Après traitement selon le procédé de l'invention, l'huile peut être stockée avant sa réutilisation, par exemple.

[0030] Avantagusement, l'huile est une huile provenant directement d'un appareil électrique/électronique ce qui signifie qu'elle n'a pas été diluée à la sortie dudit appareil et qu'elle n'a subi aucun ajout d'un quelconque produit ni aucun traitement notamment thermique pouvant modifier sa composition chimique. Sa composition chimique est la même qu'à la sortie de l'appareil même si l'huile est stockée à la sortie dudit appareil en vue de son traitement ultérieur par le procédé de l'invention.

[0031] Selon un mode de mise en œuvre particulièrement avantageux, ladite huile est une fraction soutirée, éventuellement en continu, de l'huile contenue dans une cuve de fluide diélectrique ou dans un appareil électrique/électronique, la fraction restante de ladite huile étant éventuellement en circulation dans ledit appareil, on irradie ladite fraction de ladite huile soutirée à l'extérieur dudit appareil et l'on réinjecte, éventuellement en continu, ladite fraction d'huile après irradiation dans ledit appareil, éventuellement sans arrêt de la circulation de ladite huile dans ledit appareil.

[0032] Le procédé de l'invention peut donc être mis en œuvre de manière continue, une fraction par exemple de 1% à 5% de l'huile contenue dans l'appareil électrique, notamment un transformateur, est extraite de l'appareil et irradiée à l'extérieur de ce dernier puis réinjectée. La fraction soutirée est suffisamment faible pour ne pas gêner le fonctionnement de l'appareil. Une quantité d'huile peut être prélevée (soutirée) en une fois, irradiée puis réinjectée (fonctionnement en batch). Il est également possible de soutirer un flux d'huile et de l'irradier en continu selon le procédé de l'invention et de le réinjecter en continu (fonctionnement en continu).

[0033] Le procédé de l'invention ne nécessitant, ni la dissolution de l'huile, ni l'ajout d'un réactif/catalyseur ou autre, il peut également être facilement mis en œuvre directement à la sortie d'un appareil électrique/électronique sans avoir à stocker l'huile contaminée. On gagne ainsi du temps et on évite les problèmes de stockage et de transport des huiles contaminées (fuites pendant le stockage, accidents lors du transport, par exemple), lesquelles restent dangereuses pour l'environnement. Il est ainsi possible de traiter en continu l'huile contenue dans un appareil électrique/électronique pendant que ce dernier fonctionne ou non, en traitant une fraction de l'huile qu'il contient, l'autre fraction servant au fonctionnement de l'appareil, par exemple ou en traitant en continu un flux d'huile provenant de l'appareil électrique, ce dernier étant en fonctionnement. L'huile ou les autres fluides diélectriques qu'il est possible de traiter selon le procédé de l'invention ne sont limités. L'huile est en particulier choisie parmi les huiles constituées d'un composé organochloré aromatique, sous forme liquide, et comprenant deux ou trois cycles benzéniques, dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, les huiles constituées des mélanges liquides desdits composés organochlorés, en particulier les mélanges de polychlorobiphényles et/ou polychloroterphényles, les huiles constituées du mélange d'une huile choisie parmi les huiles minérales, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles intermédiaires, les huiles de silicone et les huiles esters synthétiques et d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s) choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles et les mélanges d'au moins deux de ces huiles.

[0034] L'huile à traiter est donc notamment exempte de bleu de méthylène et/ou de triéthylamine.

[0035] On définit une huile intermédiaire comme étant une huile qui contient de 50% à 56% en masse (50% et 56% inclus) d'alcanes. Ce pourcentage peut être déterminé par spectroscopie infrarouge. Avantagusement, l'huile est une huile naphthénique contenant au moins un PCB et/ou PCT.

[0036] L'huile apte à être déchlorée selon le procédé de l'invention présente, par exemple, une viscosité cinématique mesurée à 40°C inférieure à 16,5 mm²/s, en particulier inférieure à 11,0 mm²/s et plus particulièrement inférieure à 3,5 mm²/s. La tension de claquage de l'huile contaminée avant traitement est par exemple, supérieure à 30 kV (mesurée à 50 Hz) ; elle augmente après le traitement selon l'invention, pour devenir supérieure à 50 kV lorsqu'elle était inférieure à 30kV. Il est également possible, selon le procédé de l'invention de traiter des huiles ou fluides diélectriques de viscosité

plus élevée.

[0037] Les inventeurs ont également mis en évidence qu'une huile qui a séjourné longtemps dans un appareil électrique/électronique et a été utilisée pendant une longue durée peut également être traitée selon le procédé de l'invention. Une telle huile devient sombre et opaque du fait de la détérioration non thermique de l'huile dans l'appareil. Les Inventeurs ont mis en évidence qu'il était même possible de traiter de l'huile noire et opaque -laquelle absorbe donc les longueurs d'onde du visible- selon le procédé de l'invention et de déchlorer avec succès les composés aromatiques organochlorés qu'elle contient, en particulier, les PCB et les PCT. La coloration influence la cinétique de la réaction mais n'empêche pas la réaction.

[0038] La concentration en PCB/PCT de l'huile à traiter selon le procédé de l'invention n'est pas limitée. La législation indique qu'une huile dite contaminée aux PCB/PCT et devant donc être traitée, contient une teneur totale de PCB (et/ou PCT) égale ou supérieure à 50ppm. Ainsi, selon l'invention, l'huile contaminée devant être traitée par le procédé de l'invention peut contenir une concentration totale en PCB/PCT supérieure ou égale à 50ppm en particulier égale ou supérieure à 100ppm et plus particulièrement égale ou supérieure à 200ppm ou supérieure ou égale à 500 ppm ou 350 ppm ou supérieure ou égale à 2000ppm. L'huile peut même être un PCB, un PCT ou un mélange de PCB et/ou PCT.

[0039] L'huile qu'il est possible de traiter selon le procédé de l'invention peut contenir l'un quelconque des 209 congénères de la famille des PCB et/ou l'un quelconque des congénères de la famille des PCT. Elle peut également contenir un mélange de PCB, un mélange de PCT ou un mélange de PCB (un ou plusieurs) et de PCT (un ou plusieurs). Par exemple, il peut s'agir d'une huile contenant au moins un composé PCB choisi parmi : le 2-Chlorobiphényle (PCB N°1), le 3-Chlorobiphényle (PCB N°2), le 4-Chlorobiphényle (PCB N°3), le 2,2'-Dichlorobiphényle (PCB N°4), le 2,3-Dichlorobiphényle (PCB N°5), le 2,3'-Dichlorobiphényle (PCB N°6), le 2,4-Dichlorobiphényle (PCB N°7), le 2,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°8), le 2,5-Dichlorobiphényle (PCB N°9), le 2,6-Dichlorobiphényle (PCB N°10), le 3,3'-Dichlorobiphényle (PCB N°11), le 3,4-Dichlorobiphényle (PCB N°12), le 3,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°13), le 3,5-Dichlorobiphényle (PCB N°14), le 4,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°15), le 2,2',3-Trichlorobiphényle (PCB N°16), le 2,2',4-Trichlorobiphényle (PCB N°17), le 2,2',5-Trichlorobiphényle (PCB N°18), le 2,2',6-Trichlorobiphényle (PCB N°19), le 2,3,3'-Trichlorobiphényle (PCB N°20), le 2,3,4-Trichlorobiphényle (PCB N°21), le 2,3,4'-Trichlorobiphényle (PCB N°22), le 2,3,5-Trichlorobiphényle (PCB N°23), le 2,3,6-Trichlorobiphényle (PCB N°24), le 2,3',4-Trichlorobiphényle (PCB N°25), le 2,3',5-Trichlorobiphényle (PCB N°26), le 2,3',6-Trichlorobiphényle (PCB N°27), le 2,4,4'-Trichlorobiphényle (PCB N°28), le 2,4,5-Trichlorobiphényle (PCB N°29), le 2,4,6-Trichlorobiphényle (PCB N°30), le 2,4',5-trichlorobiphényle (PCB N°31), le 2,4',6-trichlorobiphényle (PCB N°32), le 2,3',4'-trichlorobiphényle (PCB N°33), le 2,3',5'-trichlorobiphényle (PCB N°34), le 3,3',4-trichlorobiphényle (PCB N°35), le 3,3',5-trichlorobiphényle (PCB N°36), le 3,4,4'-trichlorobiphényle (PCB N°37), le 3,4,5-trichlorobiphényle (PCB N°38), le 3,4',5-trichlorobiphényle (PCB N°39), le 2,2',3,3'-tétrachlorobiphényle (PCB N°40), le 2,2',3,4-tétrachlorobiphényle (PCB N°41), le 2,2',3,4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°42), le 2,2',3,5-tétrachlorobiphényle (PCB N°43), le 2,2',3,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°44), le 2,2',3,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°45), le 2,2',3,6'-tétrachlorobiphényle (PCB N°46), le 2,2',4,4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°47), le 2,2',4,5-tétrachlorobiphényle (PCB N°48), le 2,2',4,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°49), le 2,2',4,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°50), le 2,2',4,6'-tétrachlorobiphényle (PCB N°51), le 2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°52), le 2,2',5,6'-tétrachlorobiphényle (PCB N°53), le 2,2',6,6'-tétrachlorobiphényle (PCB N°54), le 2,3,3',4-tétrachlorobiphényle (PCB N°55), le 2,3,3',4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°56), le 2,3,3',5-tétrachlorobiphényle (PCB N°57), le 2,3,3',5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°58), le 2,3,3',6-tétrachlorobiphényle (PCB N°59), le 2,3,4,4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°60), le 2,3,4,5-tétrachlorobiphényle (PCB N°61), le 2,3,4,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°62), le 2,3,4',5-tétrachlorobiphényle (PCB N°63), le 2,3,4',6-tétrachlorobiphényle (PCB N°64), le 2,3,5,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°65), le 2,3',4,4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°66), le 2,3',4,5-tétrachlorobiphényle (PCB N°67), le 2,3',4,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°68), le 2,3',4,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°69), le 2,3',4',5-tétrachlorobiphényle (PCB N°70), le 2,3',4',6-tétrachlorobiphényle (PCB N°71), le 2,3',5,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°72), le 2,3',5,6-tétrachlorobiphényle (PCB N°73), le 2,4,4',5-tétrachlorobiphényle (PCB N°74), le 2,4,4',6-tétrachlorobiphényle (PCB N°75), le 2,3',4',5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°76), le 3,3',4,4'-tétrachlorobiphényle (PCB N°77), le 3,3',4,5-tétrachlorobiphényle (PCB N°78), le 3,3',4,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°79), le 3,3',5,5'-tétrachlorobiphényle (PCB N°80), le 3,4,4',5-tétrachlorobiphényle (PCB N°81), le 2,2',3,3',4-pentachlorobiphényle (PCB N°82), le 2,2',3,3',5-pentachlorobiphényle (PCB N°83), le 2,2',3,3',6-pentachlorobiphényle (PCB N°84), le 2,2',3,4,4'-pentachlorobiphényle (PCB N°85), le 2,2',3,4,5-pentachlorobiphényle (PCB N°86), le 2,2',3,4,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°87), le 2,2',3,4,6-pentachlorobiphényle (PCB N°88), le 2,2',3,4,6'-pentachlorobiphényle (PCB N°89), le 2,2',3,4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°90), le 2,2',3,4',6-pentachlorobiphényle (PCB N°91), le 2,2',3,5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°92), le 2,2',3,5,6-pentachlorobiphényle (PCB N°93), le 2,2',3,5,6'-pentachlorobiphényle (PCB N°94), le 2,2',3,5',6-pentachlorobiphényle (PCB N°95), le 2,2',3,6,6'-pentachlorobiphényle (PCB N°96), le 2,2',3,4',5'-pentachlorobiphényle (PCB N°97), le 2,2',3,4',6'-pentachlorobiphényle (PCB N°98), le 2,2',4,4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°99), le 2,2',4,4',6-pentachlorobiphényle (PCB N°100), le 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°101), le 2,2',4,5,6-pentachlorobiphényle (PCB N°102), le 2,2',4,5',6-pentachlorobiphényle (PCB N°103), le 2,2',4,6,6'-pentachlorobiphényle (PCB N°104), le 2,3,3',4,4'-pentachlorobiphényle (PCB N°105), le 2,3,3',4,5-pentachlorobiphényle (PCB N°106), le 2,3,3',4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°107), le 2,3,3',4,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°108), le

2,3,3',4,6-pentachlorobiphényle (PCB N°109), le 2,3,3',4',6-pentachlorobiphényle (PCB N°110), le 2,3,3',5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°111), le 2,3,3',5,6-pentachlorobiphényle (PCB N°112), le 2,3,3',5',6-pentachlorobiphényle (PCB N°113), le 2,3,4,4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°114), le 2,3,4,4',6-pentachlorobiphényle (PCB N°115), le 2,3,4,5,6-pentachlorobiphényle (PCB N°116), le 2,3,4',5,6-pentachlorobiphényle (PCB N°117), le 2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°118), le 2,3',4,4',6-pentachlorobiphényle (PCB N°119), le 2,3',4,5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°120), le 2,3',4,5',6-pentachlorobiphényle (PCB N°121), le 2,3,3',4',5'-pentachlorobiphényle (PCB N°122), le 2,3',4,4',5'-pentachlorobiphényle (PCB N°123), le 2,3',4',5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°124), le 2,3',4',5',6-pentachlorobiphényle (PCB N°125), le 3,3',4,4',5-pentachlorobiphényle (PCB N°126), le 3,3',4,5,5'-pentachlorobiphényle (PCB N°127), le 2,2',3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle (PCB N°128), le 2,2',3,3',4,5-hexachlorobiphényle (PCB N°129), le 2,2',3,3',4,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°130), le 2,2',3,3',4,6-hexachlorobiphényle (PCB N°131), le 2,2',3,3',4,6',6-hexachlorobiphényle (PCB N°132), le 2,2',3,3',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°133), le 2,2',3,3',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°134), le 2,2',3,3',5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°135), le 2,2',3,3',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°136), le 2,2',3,4,4',5-hexachlorobiphényle (PCB N°137), le 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle (PCB N°138), le 2,2',3,4,4',6-hexachlorobiphényle (PCB N°139), le 2,2',3,4,4',6'-hexachlorobiphényle (PCB N°140), le 2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°141), le 2,2',3,4,5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°142), le 2,2',3,4,5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°143), le 2,2',3,4,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°144), le 2,2',3,4,6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°145), le 2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°146), le 2,2',3,4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°147), le 2,2',3,4',5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°148), le 2,2',3,4',5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°149), le 2,2',3,4',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°150), le 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°151), le 2,2',3,5,6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°152), le 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°153), le 2,2',4,4',5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°154), le 2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°155), le 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle (PCB N°156), le 2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényle (PCB N°157), le 2,3,3',4,4',6-hexachlorobiphényle (PCB N°158), le 2,3,3',4,5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°159), le 2,3,3',4,5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°160), le 2,3,3',4,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°161), le 2,3,3',4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°162), le 2,3,3',4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°163), le 2,3,3',4',5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°164), le 2,3,3',5,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°165), le 2,3,4,4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°166), le 2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°167), le 2,3',4,4',5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°168), le 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°169), le 2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle (PCB N°170), le 2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle (PCB N°171), le 2,2',3,3',4,5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°172), le 2,2',3,3',4,5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°173), le 2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°174), le 2,2',3,3',4,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°175), le 2,2',3,3',4,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°176), le 2,2',3,3',4,5',6'-heptachlorobiphényle (PCB N°177), le 2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°178), le 2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°179), le 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°180), le 2,2',3,4,4',5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°181), le 2,2',3,4,4',5,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°182), le 2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°183), le 2,2',3,4,4',6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°184), le 2,2',3,4,5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°185), le 2,2',3,4,5,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°186), le 2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°187), le 2,2',3,4',5,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°188), le 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°189), le 2,3,3',4,4',5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°190), le 2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°191), le 2,3,3',4,5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°192), le 2,3,3',4',5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°193), le 2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle (PCB N°194), le 2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle (PCB N°195), le 2,2',3,3',4,4',5,6'-octachlorobiphényle (PCB N°196), le 2,2',3,3',4,4',6,6'-octachlorobiphényle (PCB N°197), le 2,2',3,3',4,5,5',6-octachlorobiphényle (PCB N°198), le 2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle (PCB N°199), le 2,2',3,3',4,5,6,6'-octachlorobiphényle (PCB N°200), le 2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle (PCB N°201), le 2,2',3,3',5,5',6,6'-octachlorobiphényle (PCB N°202), le 2,2',3,4,4',5,5',6-octachlorobiphényle (PCB N°203), le 2,2',3,4,4',5,6,6'-octachlorobiphényle (PCB N°204), le 2,3,3',4,4',5,5',6-octachlorobiphényle (PCB N°205), le 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachlorobiphényle (PCB N°206), le 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonachlorobiphényle (PCB N°207), le 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonachlorobiphényle (PCB N°208) et le décachlorobiphényle (PCB N°209).

[0040] Le PCB N°0 correspond au diphenyle ; il n'est pas chloré et est désigné par extension comme étant un PCB. Ce composé n'est pas toxique.

[0041] En particulier, l'huile à traiter peut contenir les PCB suivants, seuls ou en mélange : PCB N° 209, PCB N° 1, PBC N° 2, PCB N°7, PCB N° 18, PCB N° 31, PCB N° 52, PCB N° 70, PCB N° 101, PCB N° 153 et PCB N° 180.

[0042] Avantageusement, l'huile provenant du transformateur ou autre appareil électrique/électronique est également filtrée de manière à retirer les matières en suspension provenant, par exemple, de la dégradation du carton contenu dans les transformateurs ; elle a également été soumise à un dégazage, par exemple, par une mise sous vide avec une pompe à vide pour retirer l'eau mélangée à l'huile ; avantageusement, toute trace d'acide et/ou de base a été éliminée, en faisant passer l'huile à traiter sur une colonne de terre à Foulon ou autre type de support, notamment d'argile apte à retenir notamment les acides et/ou les bases. Ces opérations sont effectuées en continu dans une unité de maintien (ou premier module) située à l'extérieur du transformateur et mises en œuvre avant la mise en œuvre du procédé de l'invention. L'huile qui peut être traitée par le procédé de l'invention est donc filtrée et exempte d'acide(s), de base(s) et

d'eau (en plus d'être exempte de bleue de méthylène et de triéthylamine). L'étape de filtration n'est pas obligatoire mais préférée. La présente invention concerne également une installation, éventuellement mobile, qui permet la mise en œuvre du procédé de l'invention et qui comporte :

- 5 - un réacteur comportant une ouverture d'entrée et une ouverture de sortie aptes à être connectées de manière étanche avec l'intérieur d'un appareil électrique/électronique, lequel contient une huile contenant ou constituée d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s), le(s)dit(s) composé(s) organochloré(s) étant en particulier choisi(s) parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles ;
- 10 - au moins une pompe disposée de manière à mettre en mouvement ladite huile dans le circuit formé par ledit réacteur et ledit appareil électrique/électronique, lorsque ce dernier est connecté audit réacteur ;
- une source de rayonnement apte à émettre des rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300 nm et en particulier égales ou supérieures à 320 nm et plus particulièrement égales ou supérieures à 320nm et égales ou inférieures à 390 nm, ladite source étant disposée de manière irradier ladite huile contenue dans ledit réacteur ; et
- 15 - des moyens de régulation de la température de l'huile contenue dans ledit réacteur.

[0043] Les moyens de régulation de la température de l'huile ne sont pas limités selon l'invention. Ils sont conformés pour maintenir la température de l'huile à une valeur égale ou inférieure à ladite valeur de seuil. Il peut s'agir, par exemple de moyens de refroidissement comme des ventilateurs. Selon un mode de réalisation, lesdits moyens de régulation de la température de l'huile contenue dans ledit réacteur comportent au moins un support sur lequel ladite source de rayonnement et/ou ledit réacteur est/sont monté(e)(s) et ledit support permet de faire varier la distance entre ladite source de rayonnement et ledit réacteur. Le ou les supports peuvent être mobiles, c'est-à-dire aptes à être éloignés ou rapprochés du réacteur/de la source. Le support peut également comprendre une partie dont la longueur est réglable ce qui permet, sans bouger le support de rapprocher ou d'éloigner la source de rayonnement du réacteur. Le support peut ainsi comprendre des tubes coulissants télescopiques et/ou des parallélogrammes déformables, lesquels supportent la source de rayonnement et permettent de modifier la distance entre cette dernière et le réacteur. Le réacteur peut également être monté sur un support de ce type, la source étant fixe ou non.

[0044] Le réacteur peut être au moins partiellement transparent ou non. Il peut également être opaque aux rayonnements utilisés pour l'irradiation de l'huile et contenir au moins partiellement ou totalement la source de rayonnement. L'installation est ainsi particulièrement sûre. Avantagusement, la partie émettrice de la source de rayonnement est située dans ledit réacteur.

[0045] L'installation peut également comprendre une unité d'analyse, par exemple de type chromatographie en phase gaz qui prélève une fraction de l'huile sortant du réacteur et détermine la concentration en PCB/PCT de l'huile en cours de traitement. L'unité d'analyse peut comprendre un spectromètre RMN, un spectromètre de fluorescence X, un spectromètre de masse de MALDI/ToF. Avantagusement, elle comporte un chromatographe en phase gaz couplé à un spectromètre de masse et/ou à spectromètre de fluorescence X. Cette unité d'analyse est montée à la sortie du réacteur, par exemple.

[0046] Le temps de séjour de l'huile dans le réacteur dépend de la concentration de l'huile en PCB/PCT, de l'intensité du rayonnement émis par la source, de la température de l'huile et de la puissance de la source de rayonnement et du débit d'huile à traiter. A titre d'exemple, ladite installation peut être dimensionnée de manière que le temps de séjour de ladite huile contaminée dans ledit réacteur est égal ou supérieur à 4 heures et inférieur à 15 heures et notamment égal à 8 heures.

[0047] Le réacteur n'est pas limité selon l'invention. Il peut, par exemple, comporter une pluralité de tubes parallèles. Ces tubes permettent de diviser le flux d'huile entrant dans le réacteur en plusieurs flux de faible débit faciles à traiter car facilement traversés par les rayonnements. Les tubes peuvent être transparents aux rayonnements utilisés pour l'irradiation de l'huile selon le procédé de l'invention ou être opaques à ces rayonnements si la source d'irradiation est disposée dans ces tubes. La présente invention concerne également une installation qui, de manière caractéristique selon l'invention, comprend une cuve de recueil des fluides diélectriques et/ou au moins un appareil électrique/électronique en particulier un transformateur électrique, ladite cuve et ledit appareil contenant une huile contenant ou constituée d'un ou plusieurs composé(s) aromatique(s) organochloré(s), le(s)dit(s) composé(s) étant choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, ladite ouverture d'entrée et ladite ouverture de sortie dudit réacteur sont connectées respectivement à une ouverture d'entrée et à une ouverture de sortie ménagées dans ladite cuve de recueil et/ou ledit au moins un appareil et qui permettent à ladite huile contenue dans ladite cuve et/ou ledit au moins un appareil de circuler dans ledit réacteur, ledit réacteur comporte, en outre, une boucle de recirculation, laquelle relie l'ouverture de sortie dudit réacteur à l'ouverture

d'entrée dudit réacteur et une pompe apte à mettre en mouvement ladite huile dans ladite boucle de recirculation.

[0048] La boucle de recirculation permet de faire passer plusieurs fois l'huile dans le réacteur où elle est irradiée. On parvient ainsi à traiter en continu un grand volume d'huile en plusieurs passages sans utiliser un réacteur de grand volume. Le transformateur reste lui en fonctionnement avec la fraction restante d'huile. Il est également possible de

[0049] L'installation permet ainsi de traiter de manière centralisée plusieurs appareils électriques (notamment transformateurs) et/ou de traiter les fluides diélectriques de plusieurs appareils après qu'ils ont été extraits de l'appareil et stockés dans la cuve de recueil.

[0050] Avantagusement, l'installation comporte une unité de maintien de ladite huile contenue dans ladite cuve de recueil et/ou dans ledit au moins un appareil, ladite unité de maintien est connectée à l'ouverture de sortie de ladite cuve de recueil et/ou dudit au moins un appareil et comporte :

- une pompe pour la mise en mouvement de ladite huile sortant de ladite cuve et/ou dudit au moins un appareil ;
- des moyens de filtration de ladite huile ; et
- des moyens d'extraction de l'eau et des acides et bases éventuellement contenus dans ladite huile ;

et ladite ouverture d'entrée dudit réacteur est connectée en aval de ladite unité de maintien, ladite ouverture de sortie dudit réacteur étant connectée à ladite ouverture d'entrée de ladite cuve et/ou dudit au moins un appareil électrique/électronique.

[0051] Cette unité de maintien comporte des moyens de filtration aptes à retenir les particules en suspension dans l'huile (notamment provenant de la dégradation du carton contenu dans un transformateur, lorsque l'appareil est un transformateur), des moyens de dégazage de l'huile (afin de retirer l'eau éventuellement contenue dans l'huile ; il peut s'agir d'une pompe à vide) et une colonne remplie d'un substrat apte à retenir les acides et/ou les bases sans rétention des composés organochlorés ; il peut s'agir d'une colonne d'argile, par exemple, en particulier, de terre à Foulon. Dans ce cas, l'huile à traiter selon le procédé de l'invention est prélevée en aval de cette unité de maintien et l'installation de l'invention est connectée non pas directement au transformateur mais à la sortie de l'unité de maintien. L'huile traitée est également réinjectée en aval de cette unité de maintien, directement dans le transformateur ou autre appareil électrique/électronique.

[0052] La source de rayonnements n'est pas limitée selon l'invention. Elle peut présenter, par exemple, une puissance de 400W.

Définitions

[0053] Au sens de l'invention, une huile est un produit liquide à température ambiante et non miscible avec l'eau.

[0054] Les termes « huile » et « huile à traiter » au sens de la présente invention regroupent les fluides diélectriques constitués d'un composé organochloré aromatique, sous forme liquide, et comprenant deux ou trois cycles benzéniques, dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, les fluides diélectriques constitués des mélanges liquides desdits composés organochlorés aromatiques, en particulier les mélanges de polychlorobiphényles et/ou polychloroterphényles, les fluides diélectriques constituées du mélange d'une huile choisie parmi les huiles minérales, les huiles naphténiques, les huiles parafiniques, les huiles intermédiaires, les huiles de silicone et les huiles esters synthétiques et d'un ou plusieurs composé(s) aromatique(s) organochloré(s) choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles et les mélanges d'au moins deux de ces huiles.

[0055] Une huile d'ester synthétique est par exemple l'huile d'esters de pentaérythritol.

[0056] Le terme « huile contaminée » désigne le mélange constitué d'une huile et d'un ou plusieurs composé(s) aromatique(s) organochloré(s) choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles.

[0057] Le terme « appareil électrique/électronique » n'est pas limité selon l'invention. Il désigne plus particulièrement les composants électroniques et les appareils électriques renfermant une huile telle que précitée. On peut citer les condensateurs et les transformateurs notamment.

[0058] Le terme « transformateur » au sens de la présente invention désigne les transformateurs électriques de puissance et de distribution, les transformateurs d'impédance, les transformateurs de mesure, les transformateurs déphaseurs, les transformateurs d'essai, les transformateurs de haute fréquence, les transformateurs d'impulsions et les transformateurs triphasés.

[0059] Le terme « huile pure » désigne une huile qui ne contient aucun PCB et aucun PCT à l'exception du PCB N°0.

[0060] Les termes « UV-visible » font référence aux rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300nm et en particulier aux rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 320nm et plus particulièrement aux rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320nm et inférieures ou égales à 390 nm.

5

Brève description des figures

[0061]

- 10 - La [Fig. 1] représente un exemple d'installation permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention ;
- La [Fig. 2] représente un schéma d'une installation selon l'invention, le réacteur étant muni d'une boucle de recirculation ;
- La [Fig. 3] représente un gros plan de la zone aromatique d'un spectre RMN-H de la fraction 6 d'une huile minérale contaminée non irradiée ;
- 15 - La [Fig. 4] représente un gros plan de la zone aromatique d'un spectre RMN-H de la fraction 6 d'une huile minérale contaminée après irradiation pendant 8h ;
- La [Fig. 5] représente les chromatogrammes obtenus en phase gaz GC de la fraction 6 de l'huile B, a) avant irradiation, b) après irradiation pendant 4h, c) après irradiation pendant 8h ;
- la [Fig. 6] représente les spectres de masse du mélange modèle de 12 PCB à 200 ppm indiqués dans le Tableau 7 ;
- 20 - la [Fig. 7] représente les spectres de masse de la fraction 6 du système modèle (l'huile minérale/ 12 PCB à 200 ppm) après irradiation pendant 4h (masse de 51 à 145 m/z) ;
- la [Fig. 8] représente les spectres de masse de la fraction 6 du système modèle (l'huile minérale/12 PCB à 200 ppm) après irradiation pendant 4h (masse de 51 à 163 m/z) ;
- la [Fig. 9] représente les spectres de masse de la fraction 6 du système modèle (l'huile minérale/12 PCB à 200 ppm) après 8h d'irradiation (masse de 51 à 188 m/z) ;
- 25 - la [Fig. 10] représente les spectres de masse de la fraction 6 du système modèle (l'huile minérale/12 PCB à 200 ppm) après 8h d'irradiation (masse de 51 à 536 m/z) ;
- la [Fig. 11] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) avant irradiation (masse de 51 à 145 m/z) ;
- 30 - la [Fig. 12] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) non irradiée (de 52 à 246 m/z) ;
- la [Fig. 13] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 4h d'irradiation (de 53 à 212 m/z) ;
- la [Fig. 14] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 4h d'irradiation (de 53 à 238 m/z) ;
- 35 - la [Fig. 15] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 4h d'irradiation (de 53 à 227 m/z) ;
- la [Fig. 16] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 8h d'irradiation (de 51 à 211 m/z) ;
- la [Fig. 17] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 8h d'irradiation (de 51 à 240 m/z) ;
- 40 - la [Fig. 18] représente les spectres de masse de la fraction 6 de l'huile B (système réel) après 8h d'irradiation (de 51 à 273 m/z) ; et
- la [Fig. 19] représente la variation de la concentration en PCB dans l'huile minérale contaminée en fonction de la durée d'irradiation.

45

EXEMPLES

- [0062]** En référence à la Fig. 1, un exemple d'une installation permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention va maintenant être décrit. L'installation comprend une lampe 1 émettant dans les longueurs d'ondes correspondant au
- 50 procédé de l'invention et alimentée par une alimentation électrique 3. Sous la lampe 1 se trouve la zone de rayonnement sur laquelle est posé le réacteur 5. Une sonde de température non représentée permet de mesurer la température de l'huile dans le réacteur au moyen d'un thermomètre 6. La lampe est montée sur une armature 4 dont la hauteur est modulable. La distance entre la lampe 1 et le réacteur 5 est ainsi modifiable. Des moyens de contrôle non représentés sont couplés au thermomètre 6 et à l'armature 4 qui est munie d'un moteur. Les moyens de contrôle sont configurés
- 55 pour modifier la distance entre la lampe 1 (sa partie émettrice de rayonnement) et le réacteur 5 posé sous la lampe 1, en fonction de la température mesurée par le thermomètre 6. Si la température mesurée est supérieure à une valeur de consigne, l'armature 4 s'allonge de manière à éloigner la lampe 1 du réacteur 5. Si la température est inférieure à une valeur de consigne, l'armature se raccourcit de manière à approcher la lampe 1 du réacteur 5. L'armature 4 peut

par exemple, comprendre des parallélogrammes déformables équipés de moteurs ou des tubes coulissants, équipés de moteurs.

[0063] En référence à la Fig. 2, un exemple d'appareil selon l'invention va maintenant être décrit. L'appareil 11 est par exemple un transformateur de puissance. Il contient de l'huile contaminée par des PCB/PCT. Il comporte une première boucle de circulation 13, laquelle comprend une pompe 30 qui met en mouvement l'huile provenant du transformateur 11 dans la boucle 13 et le réinjecte dans le transformateur 11. La première boucle 13 passe à travers le réacteur 5. Le réacteur 5 est irradié par une source de rayonnements non représentée. Le réacteur 5 est équipé d'une seconde boucle 55, dite de recirculation. Cette boucle de recirculation 55 comporte une pompe 70 qui permet de faire circuler l'huile dans le réacteur 5 et dans boucle 55. L'huile contaminée peut ainsi circuler plusieurs fois dans la boucle de recirculation 55 et passer plusieurs fois dans le réacteur 5, sans être injectée dans le transformateur 11. La première boucle 13 peut être mise en communication avec la boucle de recirculation 55 au moyen de deux vannes 8 et 81, disposées respectivement en amont et en aval du réacteur 5.

[0064] Le fonctionnement du transformateur 11 est le suivant. Le transformateur 11 étant en fonctionnement, c'est-à-dire délivrant de l'électricité, on prélève au moyen de l'ouverture d'une vanne non représentée, une fraction de l'huile contaminée contenue dans le transformateur 11. Cette fraction d'huile contaminée circule dans la première boucle 13, grâce à la pompe 30. Lorsque l'huile passe dans le réacteur 5, elle est irradiée selon le procédé de l'invention dans le réacteur 5. Il est également possible, en fonction notamment du taux de contamination de l'huile, de prélever une fraction de l'huile circulant dans la première boucle 13 en ouvrant la vanne 8. L'ouverture de la vanne 8 fait entrer l'huile contaminée dans la boucle de recirculation 55, la vanne 81 étant fermée. La fraction prélevée et circulant dans la boucle de recirculation 55 peut passer plusieurs fois dans le réacteur 5 pour y être traitée selon le procédé de l'invention, sans repénétrer dans le transformateur 11. Lorsque la fraction d'huile circulant dans la boucle de recirculation 55 est décontaminée, on ouvre la vanne 81 et la fraction traitée entre ainsi dans la première boucle 13 et rejoint le transformateur 11. Une vanne non représentée et montée sur la première boucle 13 en aval de la vanne 8 permet de fermer la première boucle 13 et de ne faire circuler l'huile contaminée que dans la boucle de recirculation 55. Cette vanne n'est néanmoins pas nécessaire, l'huile contaminée pouvant également, selon l'invention, circuler simultanément dans les deux boucles 13 et 55 pour traverser le réacteur 5.

Tests sur différentes huiles : détermination de l'efficacité du procédé selon l'invention

[0065] Des huiles minérales de transformateurs contenant différents types de polychlorobiphényles (PCB) ont été soumises au procédé de désactivation selon l'invention. Des spectres MALDI-TOF correspondant à des huiles pures de transformateurs fournies par les industriels (huile minérale, huile silicone, huile synthétique) ont été enregistrés. Les masses molaires maximales détectées pour les trois huiles (minérales, silicone, synthétique) dépassent les 1000 g/mol (voir les figures annexées), ce qui ne permet pas leurs analyses directes dans un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse (les molécules ne s'évaporent pas ne permettant pas leur analyse en phase gaz). Une séparation des huiles sur une colonne de silice standard d'environ 33 cm de longueur et 3 cm de diamètre, avec comme phase mobile un mélange de solvant (99% éther de pétrole - 1% Acétone) a été effectuée. Cette séparation était contrôlée par une analyse chromatographique sur couche mince sous forme de plaques fines de silice. Ces processus de séparation ont été employés dans le but de distinguer les molécules PCB des autres molécules de l'huile contaminée. Les résultats CCM ont montré que cette dernière comporte six fractions dont trois correspondent à l'huile pure. Après l'obtention de six fractions de l'huile contaminée une distillation sous vide a été mise en œuvre. Ce processus physique consiste à séparer l'éluant et la fraction de l'huile par la chaleur et sous vide, les différents éléments constituant le mélange liquide sont recueillis sous forme gaz en haut de la colonne ; cette vaporisation est suivie d'une liquéfaction par refroidissement (liquéfaction et récupération de l'éluant). Les fractions obtenues ont été analysées par RMN-H après séchage dans une étuve à vide à 70°C. Cette analyse permet entre autres de détecter les signaux des protons liés aux molécules aromatiques situés entre 7.30 et 8.5 ppm. L'apparition des pics dans cette zone confirme la présence des molécules PCB dans la fraction six.

[0066] Pour les essais radiatifs, une source UV-visible de type 5000-EC de la marque Dymax et d'une puissance de 400 W a été utilisée. La dose d'irradiation varie en fonction du temps d'exposition au rayonnement. L'huile testée (échantillon) est étalée de façon homogène entre deux plaques d'une cuve fermée, en quartz. Le volume entre les parois de la cuve présente une épaisseur de 1 mm. La distance entre la source UV-visible et l'échantillon est modulée en fonction de la température de l'huile afin que cette dernière reste à 70°C (température légèrement inférieure de -5°C ou -10°C à la température de dégradation thermique de l'huile testée). La source UV-Visible de la série 5000-EC fournit une lumière concentrée dans la plage de longueur d'onde 320-390 nm, pour atteindre des profondeurs de pénétration UV permettant la rupture des liaisons chlores-aromatiques à une distance source-échantillon donnée et supérieure ou égale à la distance qui sépare la cuve de la source.

[0067] Au cours du traitement d'irradiation selon le procédé de l'invention, des prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de la désactivation des dérivés chlorés qualitativement et quantitativement avant et après traitement.

Les principales techniques d'analyses utilisées sont la chromatographie sur couche mince (CCM), la résonance magnétique nucléaire (RMN-H) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).

EXEMPLE 1 : Chromatographie sur couche mince (CCM) des huiles minérales pures et contaminées au PCB (Systèmes modèles/Systèmes réels)

[0068] La CCM des huiles a été réalisée sur un support en aluminium sur lequel a été étalé une couche uniforme de gel de silice comme phase stationnaire. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 0,2 mm (200 μm). La plaque de CCM a été placée dans une cuve qui contient l'éluant, lequel est un mélange de solvants (Ether de pétrole 95/5 Acétone). Ce dernier diffuse le long du support de silice permettant la séparation des mélanges huiles minérales/PCB non irradiés et irradiés pendant 4h et 8h, respectivement.

[0069] Les taches des fractions migrent sur la feuille plus ou moins vite selon des interactions de type électrostatique entre la phase mobile (éluant+huile/PCB) et la phase stationnaire (silice standard). La visualisation des différentes taches consiste à placer la plaque sous une lampe UV à la longueur d'onde 254 nm. La plaque apparaît en vert fluorescent et les produits qui absorbent le rayonnement apparaissent sous forme de taches sombres. On utilise cette méthode de détection qualitative en priorité car elle n'endommage ni l'huile, ni la plaque CCM et peut être transposée sur une colonne de silice.

[0070] Les résultats chromatographiques (non représentés) montrent que les huiles contaminées comportent six fractions, dont trois appartiennent à l'huile pure.

[0071] Les échantillons suivants ont été traités avec le procédé de l'invention dans l'installation est déjà décrite ci-dessus, en référence à la Fig. 1.

[0072] Echantillons traités :

- L'huile minérale à l'état pure (Système réel).
- Le mélange huile minérale / PCB N°0 à une concentration de 200 ppm (Système modèle).
- Le mélange huile minérale / PCB N°209 à une concentration de 200 ppm (Système modèle).
- L'huile minérale contaminée (Système réel).

[0073] Tous les systèmes cités ont été irradiés sous les mêmes conditions à une température fixée à 70°C. Le tableau 1 ci-dessous récapitule les conditions et les résultats expérimentaux des analyses CCM.

[Tableau 1]

Echantillons	Systèmes modèles		Système réel	
	Huile minérale/PCB		Huile minérale contaminée	
Paramètres	Huile minérale pure /PCB N°0	Huile minérale pure /PCB N°209	Huile minérale pure	Huile minérale contaminée

Type de source UV-visible	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W	
Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	100 % Constant	100 % Constant	100 % Constant	100 % Constant	
Distance Source lumineuse-échantillon	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C	
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	8h	8h	8h	4h	8h
Nombre de fractions avant irradiation	4	4	3	6	6
Nombre de fractions après irradiation	4 (La 4 ^{ème} fraction correspond au PCB n°209)	4 (La 4 ^{ème} fraction correspond au PCB n°0)	3 (pas d'effets sur les fractions de l'huile pure)	5	4

[0074] On constate au vu des résultats du Tableau 1, que l'effet radiatif sur l'huile minérale pure est nul, de même pour le système l'huile minérale/PCB N°0, c'est-à-dire qu'en l'absence des PCB chlorés, l'irradiation UV-Visible n'a pas d'influence sur l'huile. Par contre, l'effet est considérable lorsque les PCB sont de plus en plus chlorés à l'exemple du système modèle huile minérale/PCB N°209 ou du système réel (l'huile minérale contaminée aux PCB). On constate, dans ces derniers cas, également la disparition de certaines taches indésirables après irradiation de 4h et la quasi-disparition des taches appartenant aux PCB au bout de 8h.

EXEMPLE 2 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale pure contenant le PCB N°0 en RMN-H (RMN du proton)

[0075] L'analyse RMN-H des huiles a été effectuée en suivant un protocole de préparation bien défini, commençant par le broyage de quelques milligrammes du standard externe (acétamide) sous forme de poudre cristalline. Ensuite, on effectue une pesée de 1 à 5 mg de la substance sélectionnée par une balance à haute sensibilité. La quantité pesée a été solubilisée par 0,6 mL de chloroforme-d (CDCl_3 , 99,8%) dans un tube de 5 mm de diamètre. Enfin, on applique un traitement de 10 min par sonication des tubes RMN dans un bain à ultrasons après ajout de la quantité voulue des huiles à analyser. Afin de vérifier la reproductibilité qualitative et quantitative du signal de l'étalon, on a calculé les intégrales du pic unique de l'acétamide dont le déplacement chimique est de 2 ppm en prenant le TMS comme référence

à 0 ppm.

[0076] On constate, au vu des spectres RMN-H de l'huile minérale pure, la présence de deux signaux correspondants aux groupements C-CH₃, C-CH₂. Ces derniers gouvernent la composition de l'huile minérale, induisant ainsi une perte de sensibilité considérable. Il est donc nécessaire d'employer un zoom sur la partie aromatique afin d'exploiter quantitativement les signaux caractéristiques des PCB situés entre 7,30 et 8,5 ppm dans les systèmes modèles, en premier, et par la suite dans les systèmes réels. L'échantillon de l'huile minérale contenant du PCB N°1 a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0077] Echantillons traités :

- Le mélange huile minérale / PCB N°0 à une concentration de 200 ppm (système modèle).

[0078] Le tableau 2 ci-dessous récapitule les conditions et les résultats expérimentaux d'une première série de traitements.

[Tableau 2]

Echantillons	Huile minérale pure	Huile minérale pure/PCB N°0 200 ppm	
		Paramètres	
Type de source UV-visible	Dymax 5000-EC/400 W	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W

Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	100 % Constant	Echantillon non irradié	100 % Constant
Distance Source lumineuse-échantillon	Variable Pour que T=70°C	Echantillon non irradié	Variable Pour que T=70°C
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	8h	Echantillon non irradié	8h
Intégration du signal sur la zone aromatique (PCB)	Pas de signal	0,4	0,4
Rapport des intégrations (Acétamide) / (PCB)	Rapport non défini	1/0,4 = 2,5	1/0,4 = 2,5

[0079] Les spectres de RMN du proton sont suivis principalement au niveau de la zone des pics caractéristiques des PCB (7,35 ppm - 8,5 ppm).

[0080] On constate que l'irradiation UV-visible n'a pas d'effet sur l'huile minérale pure, étant donné qu'il n'y a pas de changement observé dans le spectre RMN du proton de l'huile minérale pure irradiée pendant 8h. On constate également que l'effet radiatif sur le système modèle (l'huile minérale pure/PCB N°0 à 200 ppm) est quasiment nul au travers de l'égalité des rapports d'intégrations (Acétamide)/(PCB), indiquant le nonchangement des intensités des pics aromatiques et la stabilité de la molécule PCB N°0.

EXEMPLE 3 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale pure contenant le décachlorobiphényle (PCB N°209) en RMN du proton

[0081] L'échantillon de l'huile minérale contenant du PCB N°209 a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0082] Echantillon traité :

- L'huile minérale contenant 200 ppm du PCB N°209.

[0083] Tous les échantillons de l'huile minérale contenant ont été traités sous les mêmes conditions et avec la même façon pendant 4h et 8h.

[0084] Le tableau 3 ci-dessous récapitule les conditions et les résultats expérimentaux d'une première série d'essais.

5 [Tableau 3]

Echantillons Paramètres	L'huile minérale pure/PCB N°209 (200 ppm)		
Type de source UV-visible	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W
Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	Echantillons non irradiés	100 % Constant	100 % Constant
Distance Source lumineuse-échantillon	Echantillons non irradiés	Echantillons non irradiés	Variable Pour que T=70°C
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	Echantillon non irradié	4h	8h
Intégration du signal sur la zone aromatique (PCB)	Pas de signal	0,26	0,36
Rapport des intégrations (Acétamide) / (PCB)	Rapport non défini	1/0,2=5	1/0,36=2,77

- 45 - Avant l'irradiation, la partie aromatique du spectre RMN du proton du PCB N°209 ne présente aucune bande ou pic, étant donné que cette molécule est saturée en chlore et ne présente aucun groupement de proton (spectre RMN H non reproduit).

50 **[0085]** Après l'irradiation, on constate un effet considérable de l'irradiation du procédé de l'invention, sur le PCB N°209, contenu dans l'huile minérale. On constate, en effet, la photo-dégradation du PCB N°209 avec l'augmentation des pics aromatiques entre 7,3 ppm et 8,5 ppm formant ainsi le diphenyle (PCB N°0) à 65% et à 85%, respectivement après irradiation de 4h et 8h ce qui confirme la substitution des atomes de chlores du PCB N°209 avec des protons qui proviennent de l'huile minérale hydrocarbure.

55 **EXEMPLE 4 : Effets de l'irradiation UV-visible sur huile minérale contaminée (Système réel) en RMN du proton**

[0086] L'échantillon de l'huile minérale contaminée (système réel) a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0087] Echantillon traité :

- L'huile minérale contaminée (système réel).

[0088] Tous les échantillons de l'huile minérale contaminée contenant des PCB ont été traités sous les mêmes conditions et avec la même façon pendant 4h et 8h.

[0089] Le tableau 4 ci-dessous récapitule les conditions et les résultats expérimentaux d'une première série d'essais.

[Tableau 4]

Echantillons	Huile minérale contaminée (Système réel)			
	Paramètres			
Type de source UV-visible	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W	
Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	Echantillons non irradiés	100 % Constant	100 % Constant	
Distance Source lumineuse-échantillon	Echantillons non irradiés	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C	

Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	Echantillon non irradiés	4h	8h	
Intégration du signal sur la zone aromatique (PCB)	Echantillon non irradiés	0,23	0,5	
Rapport des intégrations (Acétamide) / (PCB)	Echantillons non irradiés	1/0,23= 4,35	1/0,5= 2	
Pourcentage de conversion en diphényle (%)	0	49	86,1	

[0090] Les spectres RMN du proton sont suivis principalement au niveau de la zone aromatique caractéristique des PCB (7,30ppm-8,50ppm)

Après irradiation de 4h, on constate une augmentation significative des signaux aromatiques (spectres non reproduits). On constate également que l'effet radiatif est plus important au bout de 8h. Ce phénomène observé est dû à la substitution

aromatique des atomes de chlore du mélange PCB contenus dans l'huile minérale par les atomes H pris du même milieu formant ainsi du diphényle à 49% et 86,1%, après l'irradiation de 4h et 8h, respectivement. On observe notamment une très faible diminution des groupements C-CH₂, C-CH₃ appartenant à l'huile minérale pure, ce qui confirme que l'effet radiatif sur l'huile pure demeure très faible.

EXEMPLE 5 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale pure contenant le PCB N°0 en GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse)

[0091] Les chromatogrammes ainsi que leurs spectres associés des huiles minérales ont été réalisés avec un appareil GC/MS (Clarus, 680/Clarus 600T Perkin Elmer, États-Unis), équipé d'une colonne capillaire en silice fondue greffée par 95% de polysiloxanes et 5% de diphényle (Elite-5 30 m longueur × 0,53 mm d'épaisseur). L'identification des molécules PCB a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse doté d'une source d'ionisation EI (impact électronique) et d'un filtre quadripolaire (séparateur d'ions) à une tension continue (U) et alternative (V), réglées par l'appareil.

[0092] Les conditions thermiques du four qui ont été appliquées pour tous les exemples GC sont comme suit :

La colonne a été maintenue à une température de 70°C initialement pendant 4 min, puis une rampe de vitesse de 20°C/min jusqu'à 120°C est appliquée. Elle est ensuite portée à 250°C à raison de 30°C/min. Le four reste en isotherme à cette température pendant 20 min, puis la température est augmentée jusqu'à 300°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min, cette dernière est maintenue pendant 20 min supplémentaires.

[0093] Les températures de l'injecteur et de la ligne de transfert étaient de 300°C. L'identification des produits a été réalisée par leurs temps de rétention et leurs spectres de masse par la suite. Le gaz vecteur utilisé dans nos analyses est l'Hélium (He).

- Les conditions analytiques de la spectroscopie de masse (MS) citées ci-dessous ont été appliquées sur tous les systèmes modèles et réels :

La détection et l'identification des molécules PCB se fait par rapport à un étalon de référence qui est le FC-43 (Heptacosane). Les masses montrées par la MS sont limitées au domaine 30 - 1166 m/z en raison du type de source d'ionisation électronique, qui est le plus capable de fragmenter des molécules ayant des masses élevées. La température de source d'ionisation a été fixée à 280°C. La tension appliquée par le filament est de 430 V. Afin de répondre aux besoins de détection, d'identification et de quantification, on a élaboré des systèmes contenant un seul composé PCB.

[0094] L'échantillon de l'huile minérale mélangée avec le PCB N°0 (système modèle) a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0095] Échantillons traités : Huile minérale + PCB N°0 (système modèle).

[0096] Les chromatogrammes de la molécule de diphényle (PCB N°0) à 200 ppm non irradiée et irradiée pendant 8h ne sont pas reproduits. On observe néanmoins également que le signal caractéristique au PCB N°0 apparaît au temps de rétention 7,66 min.

[0097] On confirme que l'effet d'irradiation UV-Visible est nul sur la molécule PCB N°0 qui ne réagit pas malgré la durée importante d'exposition au rayonnement.

[0098] Le tableau 5 ci-dessous récapitule les conditions et les résultats expérimentaux de l'irradiation de 8h du PCB N°0.

[Tableau 5]

Echantillons Paramètres	Huile minérale pure/PCB N°0 à 200 ppm	
Type de source UV-visible	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W
Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	Echantillons non irradiés	100 % Constant
Distance Source lumineuse-échantillon	Echantillons non irradiés	Variable Pour que T=70°C
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	Echantillon non irradié	8h
Concentration avant traitement (ppm)	200	200
Concentration après traitement (ppm)	200	200

EXEMPLE 6 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale pure contenant le Décachlorobiphényle (PCB N°209) en GC-MS

[0099] L'échantillon de l'huile minérale mélangé avec le PCB N°0 (système modèle) a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus :

Echantillon traité : Huile minérale + PCB N°209 (système modèle).

[0100] On constate, à première vue, une sensibilité de détection de signaux malgré les faibles concentrations indiquées ci-dessus de la molécule PCB N°209, mais aussi que le pic caractéristique du PCB N°209 apparaît au temps de rétention 34,5 min.

[0101] Après irradiation de 4h, puis 8h, respectivement, le pic correspondant à la molécule visée a totalement disparu. On observe également de nouveaux pics attribués aux sous-produits engendrés par cette molécule irradiée.

[0102] Les sous-produits provenant de la photo-dégradation du PCB N°209 sont identifiés par la spectroscopie de masse (spectres non représentés)

[0103] On constate, après traitement de 8h, que la concentration initiale des PCB N°209 est passée de 200 ppm à environ 30 ppm.

[0104] La photo-dégradation du PCB N°209 a produit le PCB N°0, lequel se retrouve en forte concentration et d'autres PCB comprenant 1 et 2 chlores. Ces molécules ne sont pas toxiques et ne sont pas abordées par législation sachant que la toxicité des PCB commence à partir des molécules possédant 4 chlores ou plus.

[0105] Le tableau 6 récapitule ci-dessous les conditions et les résultats expérimentaux de l'irradiation de 4h et 8h du PCB N°209.

[Tableau 6]

Echantillons Paramètres	Huile minérale pure/PCB N°0 à 209 ppm		
Type de source UV-visible	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W
Pourcentage par rapport à l'intensité lumineuse maximale de la source	Echantillons non irradiés	100 % Constant	100 % Constant
Distance Source lumineuse-échantillon	Echantillons non irradiés	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	Echantillons non irradiés	4h	8h
Concentration avant traitement (ppm)	200	200	200
Concentration après traitement (ppm)	200	75	30

EXEMPLE 7 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale pure contenant 12 molécules de PCB en GC-MS

[0106] L'échantillon de l'huile minérale mélangé avec 12 molécules type PCB (système modèle) a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0107] Echantillon traité : Huile minérale + 12 PCB (système modèle).

[0108] Les spectres n'ont pas été reproduits par souci de simplification.

[0109] Au vu des résultats du Tableau 7, on constate qu'après irradiation de 4h et 8h, respectivement, on observe une importante diminution des pics correspondant aux molécules PCB, on observe également de nouveaux pics attribués aux sous-produits engendrés. Les photo-produits du système à 12 PCB irradié pendant 4h et 8h ont été analysés en détail par spectroscopie de masse (MS). Le diphenyle (tr=7.40 min) et d'autres molécules

[0110] Les PCB ont été détectés à faibles concentrations, même après traitement (voir tableau 8, et tableau 9) et d'autres composés aliphatiques ont été observés, mais ces derniers ne sont pas touchés par la législation.

[0111] Après avoir irradié le mélange modèle des PCB à 200 ppm pendant 4h et 8h, leur concentration initiale a diminué jusqu'à 55 et 40 ppm, respectivement.

[0112] Le tableau 7 présente les 12 molécules PCB en mélange avec l'huile minérale ainsi que leurs temps de rétention (avant irradiation).

[Tableau 7]

Type de PCB	t _R (Min)	Pourcentage de probabilité en MS %
(1) PCB N°0	7,61	100
(2) PCB N°1	9,8	100
(3) PCB N°2	11,8	100
(4) PCB N°7	15,85	100
(5) PCB N°18	24,8	100
(6) PCB N°31	28,01	100
(7) PCB N°52	29,00	100
(8) PCB N°70	30,00	100
(9) PCB N°101	30,45	100
(10) PCB N°153	31,44	100
(11) PCB N°180	32,36	100
(12) PCB N°209	34,56	100

[0113] Le tableau 8 présente les photo-produits du système modèle à 12 molécules de PCB en mélange avec l'huile minérale, ainsi que leurs temps de rétention (après 4h d'irradiation).

[Tableau 8]

Sous-produits après 4h de traitement	Temps de rétention (min)	Pourcentage de probabilité en MS %
PCB N°0	7,61	100
PCB N°1	9,8	100
PCB N°7	15,85	100
PCB N°101	30,45	75
PCB N°180	32,36	70

[0114] Le tableau 9 présente les photo-produits du système modèle à 12 molécules PCB en mélange avec l'huile minérale ainsi que leurs temps de rétention (après 8h d'irradiation).

[Tableau 9]

sous-produits après 8h de traitement	temps de rétention (min)	pourcentage de probabilité en MS %
PCB N°0	7,61	100
PCB N°1	9,8	100
PCB N°15	24,56	100

EXEMPLE 8 : Effets d'irradiation UV-visible sur huile minérale contaminée (Système réel) en GC-MS

[0115] L'échantillon de l'huile minérale contaminée (système réel) a été traité pendant 4h et 8h avec le procédé de l'invention dans l'installation décrite ci-dessus.

[0116] L'échantillon traité : Huile minérale contaminée (système réel).

[0117] Les études effectuées au laboratoire sur l'huile minérale contaminée exposée au rayonnement UV-visible pendant 4h et 8h ont montré l'efficacité du traitement proposé. En effet, à l'issue des réactions de photo dégradation des PCB dans l'huile suivies par la GC, nous avons obtenu des sous-produits moins toxiques en 8h tels que le diphényle, les diphényles monochloré, dichloré ou des aliphatiques d'hydrocarbures notamment. Ces derniers ont été détectés puis identifiés par la suite avec la spectroscopie de masse.

[0118] Le tableau 10 récapitule ci-dessous les conditions et les résultats expérimentaux de l'irradiation de 4h et 8h de l'huile minérale contaminée.

[Tableau 10]

Paramètres	L'huile minérale contaminée (système réel)			
	Echantillons			
Type de source UV-visible	Echantillons non irradiés	Dymax 5000-EC/400 W	Dymax 5000-EC/400 W	
Pourcentage par rapport à l'intensité	Echantillons non irradiés	100 % Constant	100 % Constant	

lumineuse maximale de la source				
Distance Source lumineuse-échantillon	Echantillons non irradiés	Variable Pour que T=70°C	Variable Pour que T=70°C	
Temps d'exposition au rayonnement UV-visible	Echantillon non irradié	4h	8h	
Concentration avant traitement (ppm)	337,5	337,5	337,5	
Concentration après traitement (ppm)	Echantillon non irradié	86	42	

[0119] Après traitement de 4h, puis 8h, le chlore a été essentiellement observé sous forme d'acides, sels inorganiques ou encore de PCB à un ou deux chlores (voir figures précitées).

[0120] On constate que les PCB les moins chlorés PCB N°1, PCB N°2, PCB N°15 et le diphenyle sont présents dans l'huile minérale contaminée irradiée ce qui prouve la déchloration des PCB les plus chlorés et leur sensibilité vis-à-vis le traitement proposé. Le Tableau 11 présente les PCB présents dans l'huile minérale contaminée ainsi que leurs temps de rétention respectifs.

[Tableau 11]

PCB présents dans l'huile minérale contaminée avant l'irradiation	t _R (Min)	pourcentage de probabilité en MS %
(1) PCB N°0	7,61	100
PCB N°15	24,56	100
(6) PCB N°31	28,01	98
(9) PCB N°101	30,45	86
(10) PCB N°153	31,44	75

[0121] Le Tableau 12 présente les photo-produits de l'huile minérale contaminée exposée au rayonnement UV-visible pendant 4h ainsi que leurs temps de rétention.

[Tableau 12]

Sous-produits après 4h de traitement de l'huile minérale contaminée	Temps de rétention (min)	Pourcentage de probabilité en MS %
PCB N°0	7,61	100
PCB N°1	9,8	100
PCB N°15	24,56	70
PCB N°52	29	75
PCB N°101	30,45	50
Acide dichloro-acétique, 2-pentadecyl ester	31,41	45
Acide dichloro-acétique, heptadecyl ester	33,14	35

[0122] Le Tableau 13 présente les photo-produits de l'huile minérale contaminée exposée au rayonnement UV-visible pendant 8h ainsi que leurs temps de rétention.

[Tableau 13]

Sous-produits après 8h de traitement de l'huile minérale contaminée	Temps de rétention (min)	pourcentage de probabilité en MS %
PCB N°0	7,61	100
PCB N°1	9,8	100
PCB N°15	24,56	70
Acide dichloro-acétique, 2-pentadecyl ester	31,41	62
Acide dichloro-acétique, heptadecyl ester	33,14	45

[0123] L'ensemble des exemples ci-dessus démontrent que le procédé selon l'invention permet de désactiver efficacement les polychlorobiphényles contenus dans les huiles minérales. Les pourcentages moyens d'éliminations des composés aromatiques organochlorés ont été calculés par la formule suivante :

[Math 1]

$$PEM = \sum (X_{0i} \cdot PE_{mi})$$

[0124] Avec pour sa définition :

EP 3 881 907 A1

PEM : pourcentage d'élimination moyen

PE_{mi} : pourcentage d'élimination pour une molécule i

X_{0i} : fraction molaire initiale de la molécule i

[0125] Les résultats obtenus pour le système réel contenant 9 PCB sont présentés dans le tableau 14.

[Tableau 14]

Type de PCB	T _R (min) (temps de rétention)	concentration avant l'irradiation (ppm)	concentration après l'irradiation (ppm)	% d'élimination
PCB N°180	32,36	27,9	0 Pas de pics	100
PCB N°153	31,44	14,0	0 Pas de pics	100
PCB N°52	29,0	24,6	0 Pas de pics	100
PCB N°31	28,01	52,4	9,8	81,3
PCB N°18	24,8	1,3	0 Pas de pics	100
PCB N°15	24,56	14,2	12,2	14
PCB N°7	15,85	61,4	0 Pas de pics	100
PCB N°2	11,8	70,5	10,3	85,4
PCB N°1	9,9	85,4	22,8	73,2
PCB N°0	7,6	91,8	200	Augmentation du pic
Moyenne d'élimination des PCB dans un système réel l'huile	87 %			

[0126] Les produits issus du rayonnement sont présents en très faibles quantités et ne risquent donc pas de détériorer les propriétés électriques et diélectriques des huiles. Enfin, le traitement peu coûteux par voie radiative de l'huile contaminée limite la production des déchets toxiques et permettra un gain considérable de temps et d'argent.

[0127] L'étude cinétique de la photo-dégradation des PCB par rayonnement UV-Visible dans les huiles minérales usées a été suivie par GC-MS.

[0128] On constate que la concentration des PCB dans l'huile minérale diminue progressivement avec l'augmentation du temps d'exposition. On constate également qu'au bout de 8h d'irradiation l'objectif fixé par la législation en vigueur qui impose des concentrations en PCB inférieures à 50ppm est atteint avec un pourcentage d'élimination de 87 %.

[0129] La cinétique de la photo-dégradation des PCB suit le modèle du premier ordre à la vue du coefficient de corrélation optimal de la droite de régression linéaire par rapport aux autres modèles.

[0130] L'équation du modèle cinétique suivie est la suivante :

[Math 2]

$$[PCB]_i = [PCB]_0 \exp(-k \cdot t)$$

$$\ln([PCB]_i / [PCB]_0) = -k \cdot t$$

|Soit

$$\ln([PCB]_0 / [PCB]_i) = k \cdot t \quad (1)$$

Où l'on a :

k, la constante de vitesse

[PCB]₀, la concentration initiale au temps t=0h

$[PCB]_t$ la concentration au temps t

L'équation (1) est celle d'une droite que l'on peut écrire :

$$y = a x \quad (2)$$

[0131] La constante de vitesse de la photo-dégradation des PCB a été déterminée par superposition de l'équation (1) et la courbe de régression linéaire (2) tracée avec Origin version 8.1 où $k=a$ est la pente. (Voir le tableau 15)

[Tableau 15]

$t(h)$	$[PCB]$ moyenne (ppm)	$Ln ([PCB]_0 / [PCB]_t)$	$k (Mol^{-1}Ls^{-1})$	R^2
0	$353,2 \pm 0,5$	0	0,253	0,996
1	$291,0 \pm 0,5$	0,150		
2	$207,0 \pm 0,5$	0,493		
4	$111,0 \pm 0,5$	1,112		
6	$75,0 \pm 0,5$	1,507		
8	$44,0 \pm 0,5$	2,033		

Revendications

- Procédé de déchloration d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s) contenu(s) dans une huile ou constituant ladite huile, le(s) dit(s) composé(s) organochloré(s) aromatique(s) étant choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, selon lequel on irradie ladite huile avec des rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300 nm, en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et en particulier avec des rayonnements ayant des longueurs d'ondes égales ou supérieures à 320 nm et égales ou inférieures à 390 nm, **caractérisé en ce que** ladite irradiation est mise en œuvre sans aucun ajout avant et pendant l'irradiation et **en ce que** ladite irradiation est mise en œuvre en maintenant la température de ladite huile à une valeur inférieure ou égale à une valeur de seuil donnée, laquelle est inférieure à la température de dégradation thermique de ladite huile.
- Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** maintient la température de ladite huile à une valeur inférieure ou égale à ladite valeur de seuil donnée en faisant varier la distance parcourue par lesdits rayonnements pour atteindre ladite huile.
- Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite huile provient directement d'un appareil électrique/électronique.
- Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite huile est une fraction soutirée, éventuellement en continu, d'une l'huile contenue dans une cuve de fluide diélectrique ou dans un appareil électrique/électronique, la fraction restante de ladite huile étant éventuellement en circulation dans ledit appareil, **en ce qu'on** l'irradie ladite fraction d'huile soutirée à l'extérieur dudit appareil et **en ce que** l'on réinjecte, éventuellement en continu, ladite fraction d'huile après irradiation dans ledit appareil, éventuellement sans arrêt de la circulation de ladite huile dans ledit appareil.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite huile est choisie parmi les huiles constituées d'un composé aromatique organochloré, sous forme liquide, et comprenant deux ou trois cycles benzéniques, dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, les huiles constituées des mélanges liquides desdits composés organochlorés, en particulier les mélanges de polychlorobiphényles et/ou polychloroterphényles, les huiles constituées du mélange d'une huile choisie parmi les huiles minérales, les

huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles intermédiaires, les huiles de silicone et les huiles esters synthétiques et d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s) choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles et les mélanges d'au moins deux de ces huiles.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite huile contient au moins un composé PCB choisi parmi : le 2-Chlorobiphényle (PCB N°1), le 3-Chlorobiphényle (PCB N°2), le 4-Chlorobiphényle (PCB N°3), le 2,2'-Dichlorobiphényle (PCB N°4), le 2,3-Dichlorobiphényle (PCB N°5), le 2,3'-Dichlorobiphényle (PCB N°6), le 2,4-Dichlorobiphényle (PCB N°7), le 2,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°8), le 2,5-Dichlorobiphényle (PCB N°9), le 2,6-Dichlorobiphényle (PCB N°10), le 3,3'-Dichlorobiphényle (PCB N°11), le 3,4-Dichlorobiphényle (PCB N°12), le 3,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°13), le 3,5-Dichlorobiphényle (PCB N°14), le 4,4'-Dichlorobiphényle (PCB N°15), le 2,2',3-Trichlorobiphényle (PCB N°16), le 2,2',4-Trichlorobiphényle (PCB N°17), le 2,2',5-Trichlorobiphényle (PCB N°18), le 2,2',6-Trichlorobiphényle (PCB N°19), le 2,3,3'-Trichlorobiphényle (PCB N°20), le 2,3,4-Trichlorobiphényle (PCB N°21), le 2,3,4'-Trichlorobiphényle (PCB N°22), le 2,3,5-Trichlorobiphényle (PCB N°23), le 2,3,6-Trichlorobiphényle (PCB N°24), le 2,3',4-Trichlorobiphényle (PCB N°25), le 2,3',5-Trichlorobiphényle (PCB N°26), le 2,3',6-Trichlorobiphényle (PCB N°27), le 2,4,4'-Trichlorobiphényle (PCB N°28), le 2,4,5-Trichlorobiphényle (PCB N°29), le 2,4,6-Trichlorobiphényle (PCB N°30), le 2,4',5-Trichlorobiphényle (PCB N°31), le 2,4',6-Trichlorobiphényle (PCB N°32), le 2,3',4'-Trichlorobiphényle (PCB N°33), le 2,3',5'-Trichlorobiphényle (PCB N°34), le 3,3',4-Trichlorobiphényle (PCB N°35), le 3,3',5-Trichlorobiphényle (PCB N°36), le 3,4,4'-Trichlorobiphényle (PCB N°37), le 3,4,5-Trichlorobiphényle (PCB N°38), le 3,4',5-Trichlorobiphényle (PCB N°39), le 2,2',3,3'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°40), le 2,2',3,4-Tétrachlorobiphényle (PCB N°41), le 2,2',3,4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°42), le 2,2',3,5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°43), le 2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°44), le 2,2',3,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°45), le 2,2',3,6'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°46), le 2,2',4,4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°47), le 2,2',4,5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°48), le 2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°49), le 2,2',4,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°50), le 2,2',4,6'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°51), le 2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°52), le 2,2',5,6'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°53), le 2,2',6,6'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°54), le 2,3,3',4-Tétrachlorobiphényle (PCB N°55), le 2,3,3',4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°56), le 2,3,3',5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°57), le 2,3,3',5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°58), le 2,3,3',6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°59), le 2,3,4,4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°60), le 2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°61), le 2,3,4,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°62), le 2,3,4',5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°63), le 2,3,4',6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°64), le 2,3,5,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°65), le 2,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°66), le 2,3',4,5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°67), le 2,3',4,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°68), le 2,3',4,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°69), le 2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°70), le 2,3',4',6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°71), le 2,3',5,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°72), le 2,3',5,6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°73), le 2,4,4',5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°74), le 2,4,4',6-Tétrachlorobiphényle (PCB N°75), le 2,3',4',5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°76), le 3,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°77), le 3,3',4,5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°78), le 3,3',4,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°79), le 3,3',5,5'-Tétrachlorobiphényle (PCB N°80), le 3,4,4',5-Tétrachlorobiphényle (PCB N°81), le 2,2',3,3',4-Pentachlorobiphényle (PCB N°82), le 2,2',3,3',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°83), le 2,2',3,3',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°84), le 2,2',3,4,4'-Pentachlorobiphényle (PCB N°85), le 2,2',3,4,5-Pentachlorobiphényle (PCB N°86), le 2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°87), le 2,2',3,4,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°88), le 2,2',3,4,6'-Pentachlorobiphényle (PCB N°89), le 2,2',3,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°90), le 2,2',3,4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°91), le 2,2',3,5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°92), le 2,2',3,5,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°93), le 2,2',3,5,6'-Pentachlorobiphényle (PCB N°94), le 2,2',3,5',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°95), le 2,2',3,6,6'-Pentachlorobiphényle (PCB N°96), le 2,2',3,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°97), le 2,2',3,4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°98), le 2,2',4,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°99), le 2,2',4,4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°100), le 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°101), le 2,2',4,5,6'-Pentachlorobiphényle (PCB N°102), le 2,2',4,5',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°103), le 2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphényle (PCB N°104), le 2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphényle (PCB N°105), le 2,3,3',4,5-Pentachlorobiphényle (PCB N°106), le 2,3,3',4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°107), le 2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°108), le 2,3,3',4,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°109), le 2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°110), le 2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°111), le 2,3,3',5,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°112), le 2,3,3',5',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°113), le 2,3,4,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°114), le 2,3,4,4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°115), le 2,3,4,5,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°116), le 2,3,4',5,6-Pentachlorobiphényle (PCB N°117), le 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°118), le 2,3',4,4',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°119), le 2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°120), le 2,3',4,5',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°121), le 2,3',3',4',5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°122), le 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°123), le 2,3',4',5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°124), le 2,3',4',5',6-Pentachlorobiphényle (PCB N°125), le 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle (PCB N°126), le 3,3',4,5,5'-Pentachlorobiphényle (PCB N°127), le 2,2',3,3',4,4'-

Hexachlorobiphényle (PCB N°128), le 2,2',3,3',4,5-hexachlorobiphényle (PCB N°129), le 2,2',3,3',4,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°130), le 2,2',3,3',4,6-hexachlorobiphényle (PCB N°131), le 2,2',3,3',4,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°132), le 2,2',3,3',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°133), le 2,2',3,3',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°134), le 2,2',3,3',5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°135), le 2,2',3,3',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°136), le 2,2',3,4,4',5-hexachlorobiphényle (PCB N°137), le 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle (PCB N°138), le 2,2',3,4,4',6-hexachlorobiphényle (PCB N°139), le 2,2',3,4,4',6'-hexachlorobiphényle (PCB N°140), le 2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°141), le 2,2',3,4,5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°142), le 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphényle (PCB N°143), le 2,2',3,4,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°144), le 2,2',3,4,6,6'-Hexachlorobiphényle (PCB N°145), le 2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°146), le 2,2',3,4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°147), le 2,2',3,4',5,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°148), le 2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle (PCB N°149), le 2,2',3,4',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°150), le 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°151), le 2,2',3,5,6,6'-Hexachlorobiphényle (PCB N°152), le 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°153), le 2,2',4,4',5,6'-Hexachlorobiphényle (PCB N°154), le 2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphényle (PCB N°155), le 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle (PCB N°156), le 2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényle (PCB N°157), le 2,3,3',4,4',6-hexachlorobiphényle (PCB N°158), le 2,3,3',4,5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°159), le 2,3,3',4,5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°160), le 2,3,3',4,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°161), le 2,3,3',4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°162), le 2,3,3',4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°163), le 2,3,3',4',5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°164), le 2,3,3',5,5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°165), le 2,3,4,4',5,6-hexachlorobiphényle (PCB N°166), le 2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°167), le 2,3',4,4',5',6-hexachlorobiphényle (PCB N°168), le 2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle (PCB N°169), le 2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle (PCB N°170), le 2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle (PCB N°171), le 2,2',3,3',4,5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°172), le 2,2',3,3',4,5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°173), le 2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°174), le 2,2',3,3',4,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°175), le 2,2',3,3',4,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°176), le 2,2',3,3',4,5',6'-heptachlorobiphényle (PCB N°177), le 2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°178), le 2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°179), le 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°180), le 2,2',3,4,4',5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°181), le 2,2',3,4,4',5,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°182), le 2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°183), le 2,2',3,4,4',6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°184), le 2,2',3,4,5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°185), le 2,2',3,4,5,6,6'-heptachlorobiphényle (PCB N°186), le 2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°187), le 2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphényle (PCB N°188), le 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphényle (PCB N°189), le 2,3,3',4,4',5,6-heptachlorobiphényle (PCB N°190), le 2,3,3',4,4',5',6-Heptachlorobiphényle (PCB N°191), le 2,3,3',4,5,5',6-heptachlorobiphényle (PCB N°192), le 2,3,3',4',5,5',6-Heptachlorobiphényle (PCB N°193), le 2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle (PCB N°194), le 2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle (PCB N°195), le 2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorobiphényle (PCB N°196), le 2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorobiphényle (PCB N°197), le 2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphényle (PCB N°198), le 2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphényle (PCB N°199), le 2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphényle (PCB N°200), le 2,2',3,3',4,5',6'-Octachlorobiphényle (PCB N°201), le 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphényle (PCB N°202), le 2,2',3,4,4',5,5',6-Octachlorobiphényle (PCB N°203), le 2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphényle (PCB N°204), le 2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphényle (PCB N°205), le 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphényle (PCB N°206), le 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorobiphényle (PCB N°207), le 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphényle (PCB N°208) et le Décachlorobiphényle (PCB N°209).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite huile contenant au moins un composé organochloré aromatique contient une concentration totale en PCB/PCT supérieure ou égale à 50ppm en particulier égale ou supérieure à 100ppm et plus particulièrement égale ou supérieure à 200ppm ou supérieure ou égale à 350ppm ou 500ppm ou supérieure ou égale à 2000ppm.

8. Installation, éventuellement mobile, permettant la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'elle** comporte :

- un réacteur comportant une ouverture d'entrée et une ouverture de sortie aptes à être connectées de manière étanche avec l'intérieur d'un appareil électrique/électronique, lequel contient une huile contenant ou constituée d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s), le(s)dit(s) composé(s) organochloré(s) étant en particulier choisi(s) parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles ;

- au moins une pompe disposée de manière à mettre en mouvement ladite huile dans le circuit formé par ledit réacteur et ledit appareil électrique/électronique, lorsque ce dernier est connecté audit réacteur ;

- une source de rayonnement apte à émettre des rayonnements ayant des longueurs d'onde égales ou supérieures à 300 nm et en particulier égales ou supérieures à 320 nm et plus particulièrement égales ou supérieures

à 320nm et égales ou inférieures à 390 nm, ladite source étant disposée de manière irradier ladite huile contenue dans ledit réacteur ; et

- des moyens de régulation de la température de l'huile contenue dans ledit réacteur.

5 9. Installation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** lesdits moyens de régulation de la température de l'huile contenue dans ledit réacteur comportent au moins un support sur lequel ladite source de rayonnement et/ou ledit réacteur est/sont monté(e)(s) et **en ce que** ledit support permet de faire varier la distance entre ladite source de rayonnement et ledit réacteur.

10 10. Installation selon la revendication 7 ou 8, **caractérisée en ce que** ladite source de rayonnement est disposée au moins partiellement dans ledit réacteur.

11. Installation selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisée en ce qu'elle** comprend une cuve de recueil des fluides diélectriques et/ou au moins un appareil électrique/électronique en particulier un transformateur électrique, ladite cuve et ledit appareil contenant une huile contenant ou constituée d'un ou plusieurs composé(s) organochloré(s) aromatique(s), le(s)dit(s) composé(s) étant choisi(s), en particulier, parmi les molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques et dont au moins un cycle benzénique ou tous les cycles benzéniques sont substitués par au moins un atome de chlore, en particulier les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, **en ce que** ladite ouverture d'entrée et ladite ouverture de sortie dudit réacteur sont connectées respectivement à une ouverture d'entrée et à une ouverture de sortie ménagées dans ladite cuve et/ou ledit appareil et qui permettent à ladite huile contenue dans ladite cuve et/ou ledit appareil de circuler dans ledit réacteur et **en ce que** ledit réacteur comporte, en outre, une boucle de recirculation, laquelle relie l'ouverture de sortie dudit réacteur à l'ouverture d'entrée dudit réacteur et une pompe apte à mettre en mouvement ladite huile dans ladite boucle de recirculation.

12. Installation selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'elle** comporte une unité de maintien de ladite huile contenue dans ladite cuve de recueil et/ou dans ledit au moins un appareil, **en ce que** ladite unité de maintien est connectée à l'ouverture de sortie de ladite cuve et/ou dudit moins un appareil et comporte :

- une pompe pour la mise en mouvement de ladite huile sortant dudit appareil ;

- des moyens de filtration de ladite huile ; et

- des moyens d'extraction de l'eau et des acides et bases éventuellement contenus dans ladite huile ;

et **en ce que** ladite ouverture d'entrée dudit réacteur est connectée en aval de ladite unité de maintien, ladite ouverture de sortie dudit réacteur étant connectée à ladite ouverture d'entrée de ladite cuve de recueil ou dudit au moins un appareil électrique/électronique.

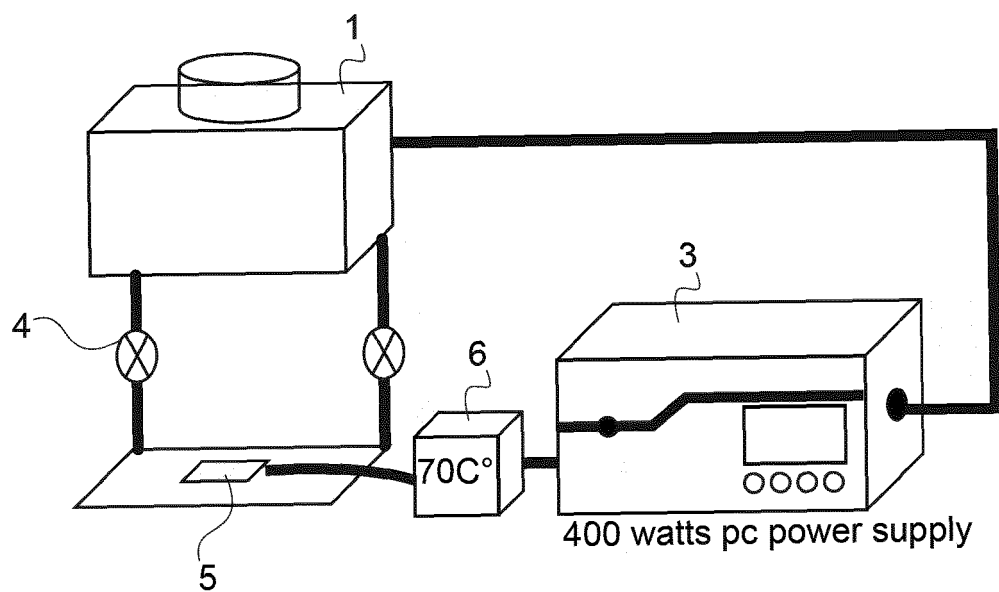


Fig. 1

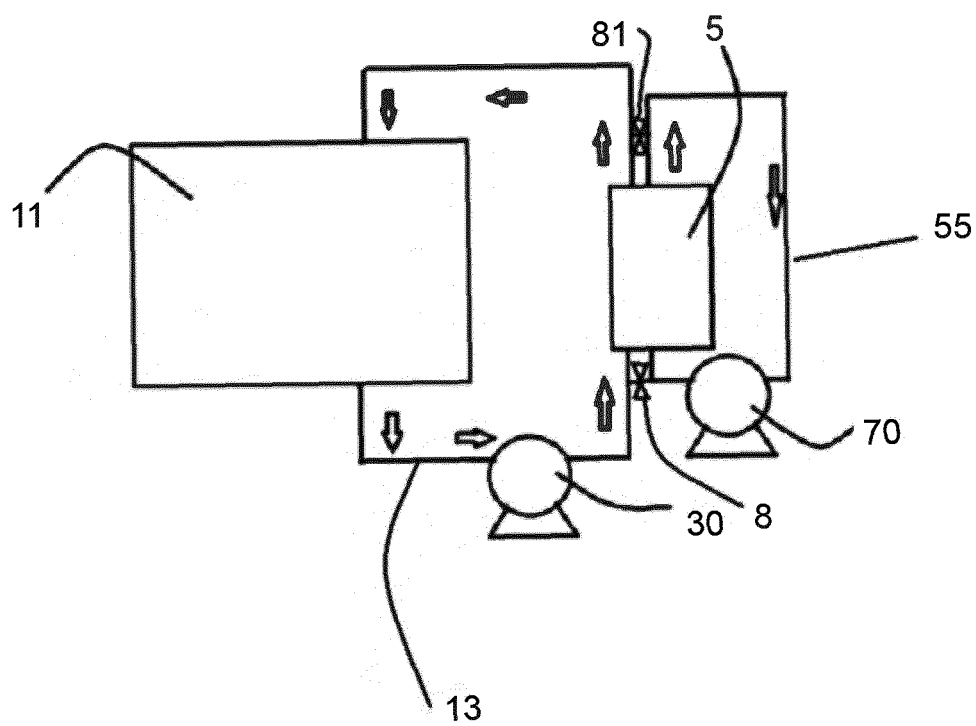


Fig. 2

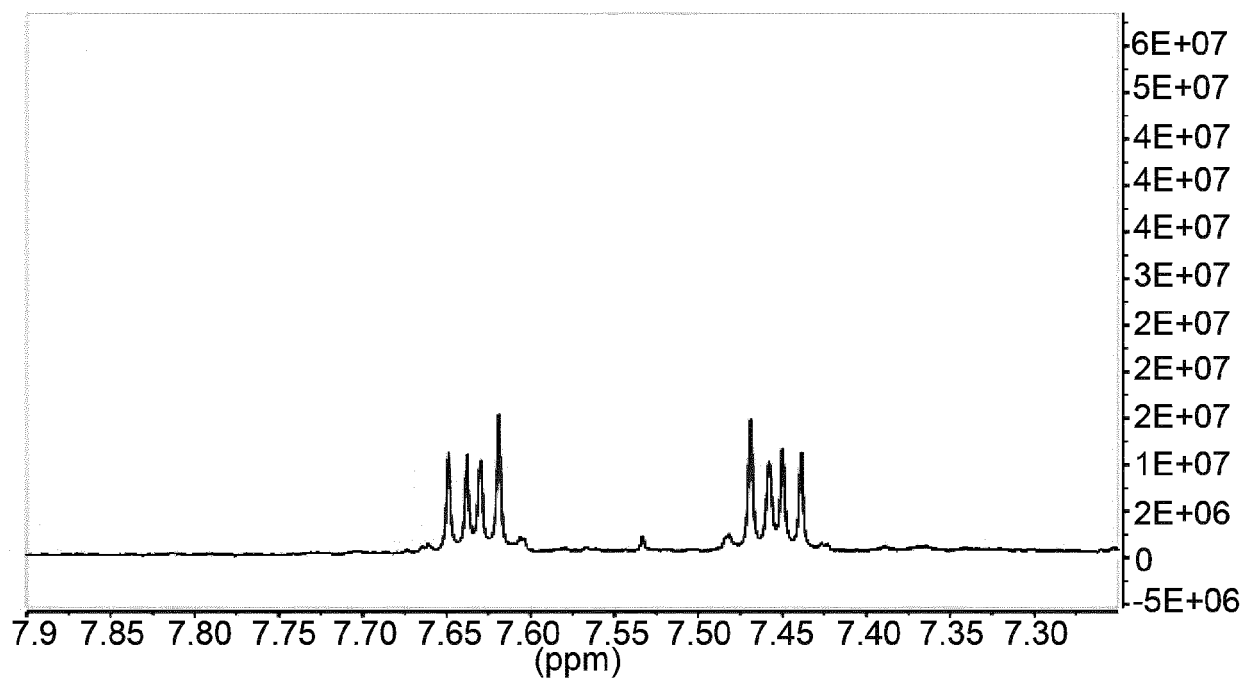


Fig. 3

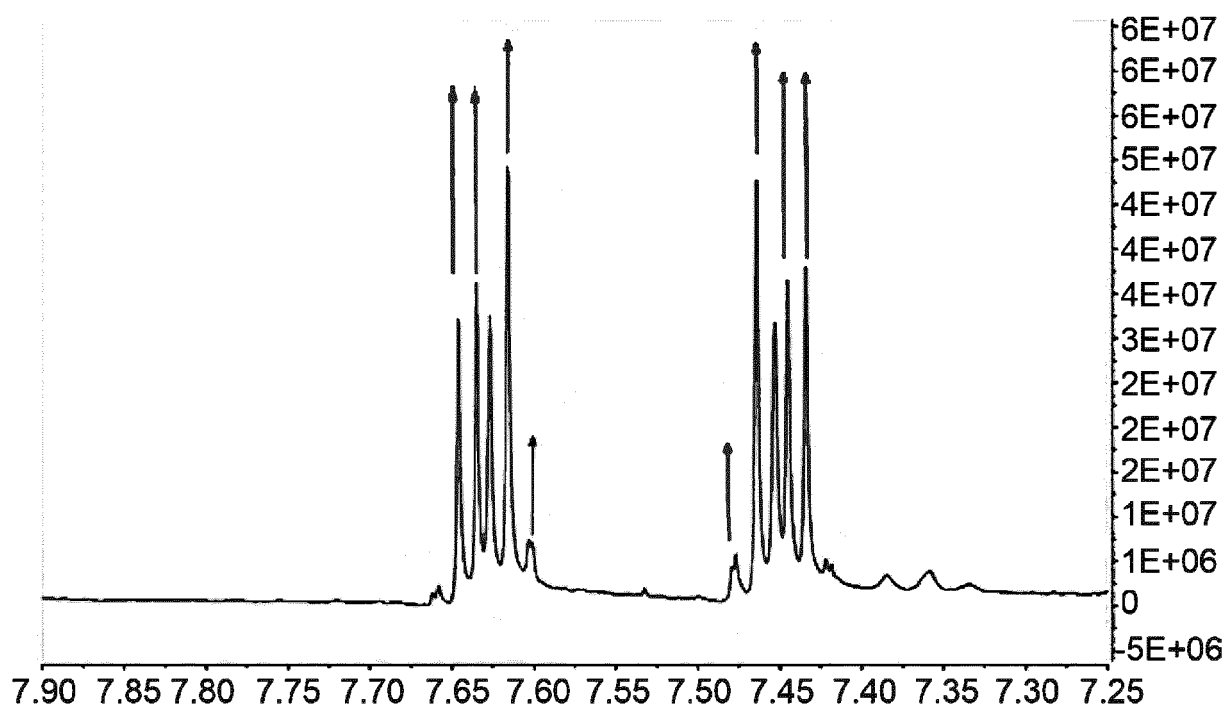
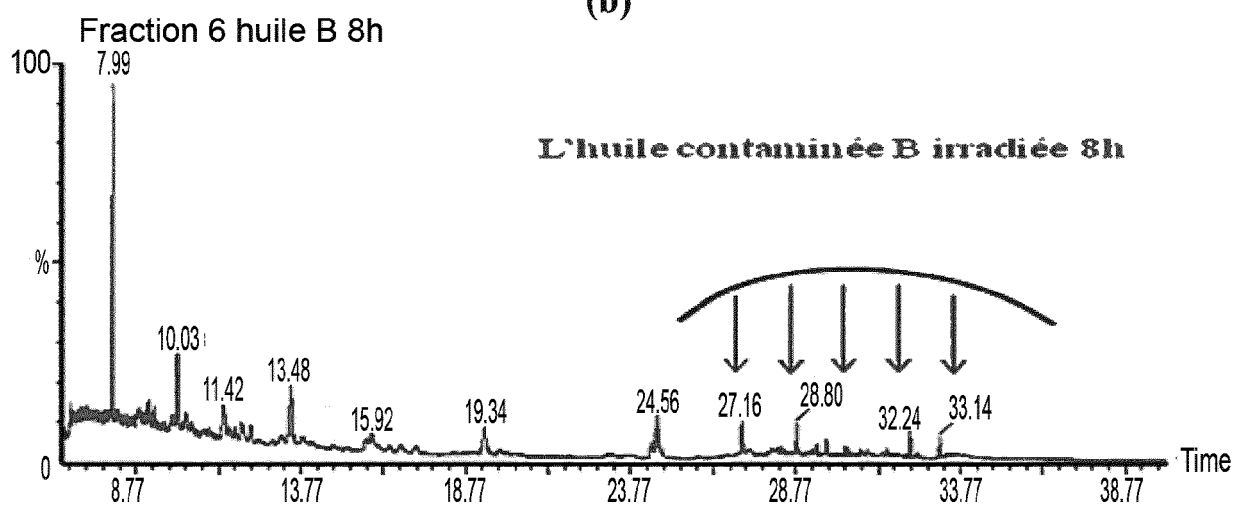
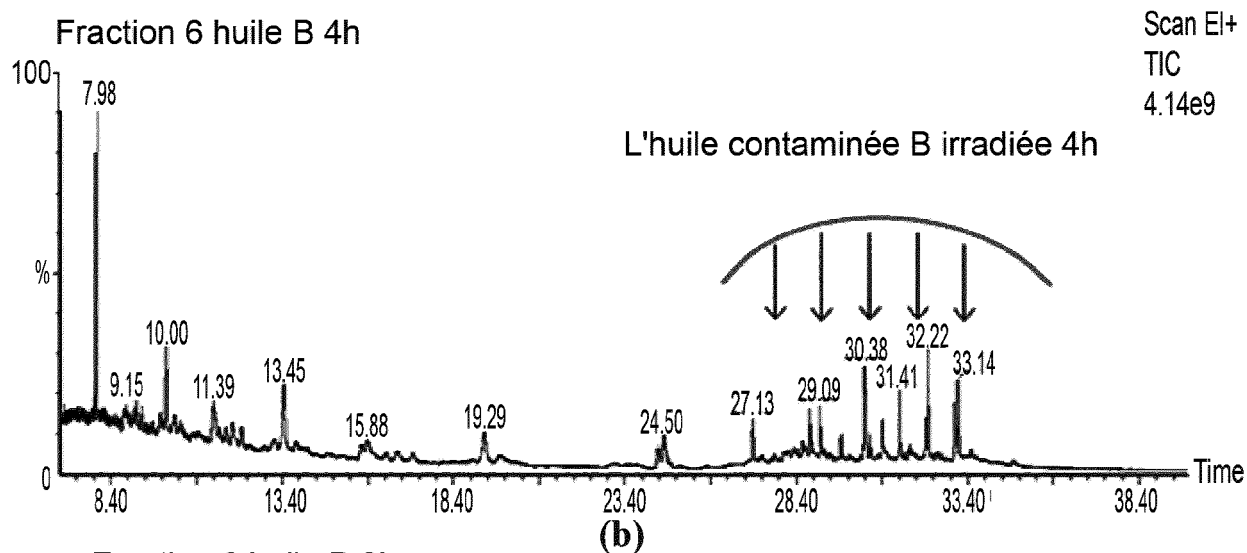
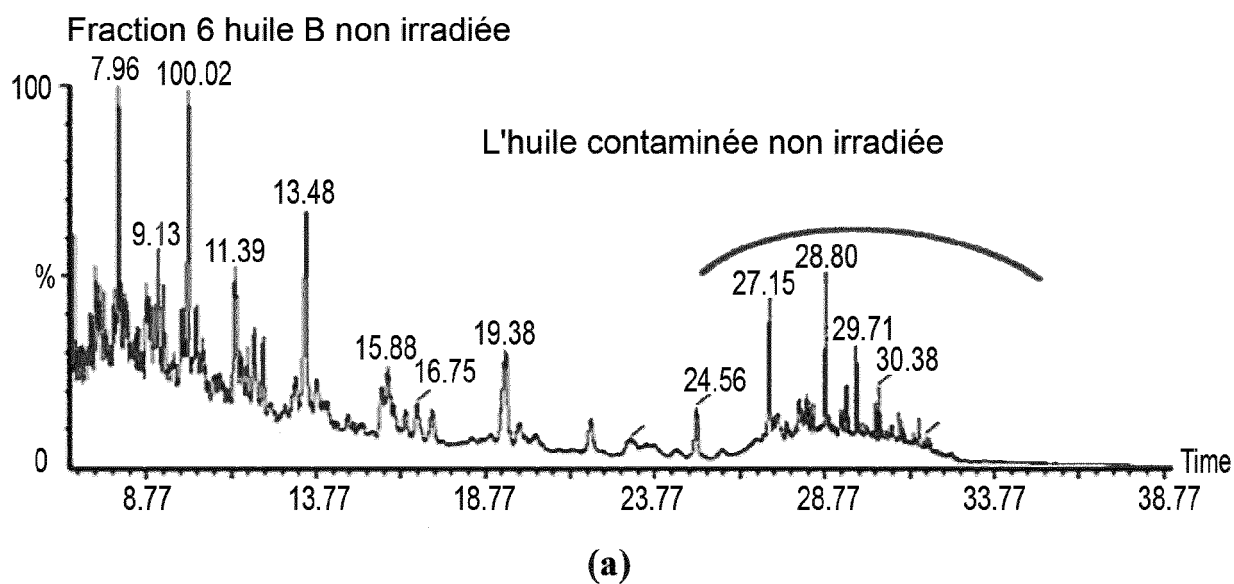
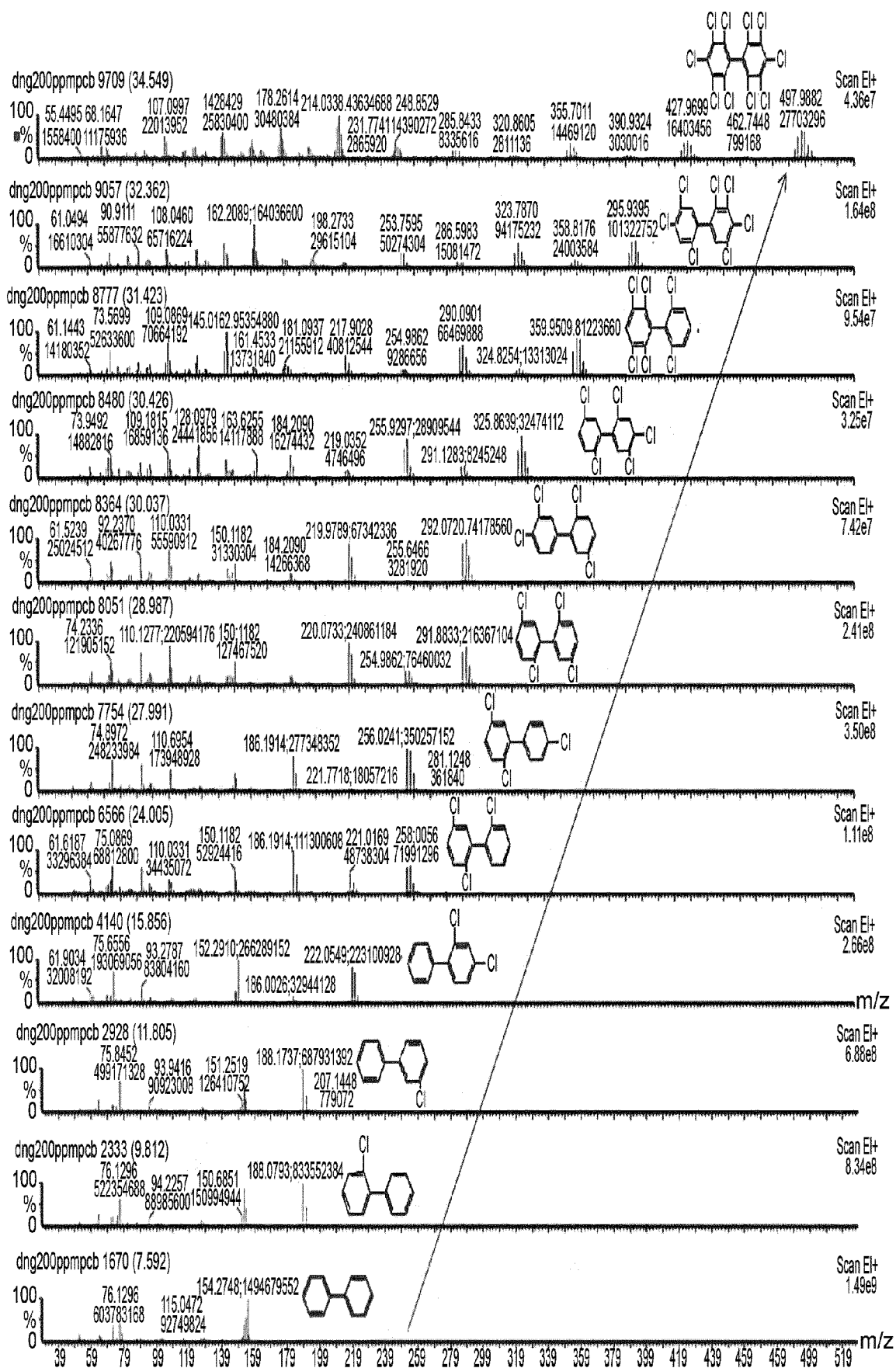
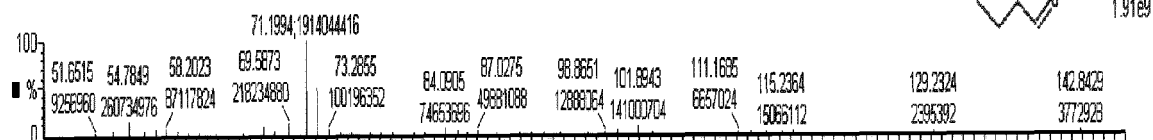


Fig. 4

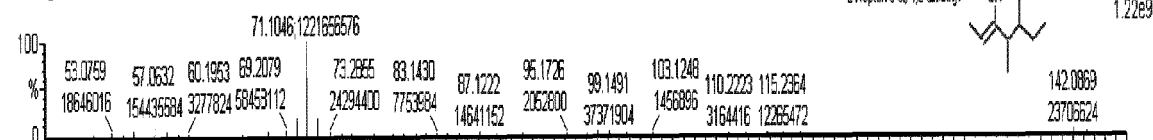




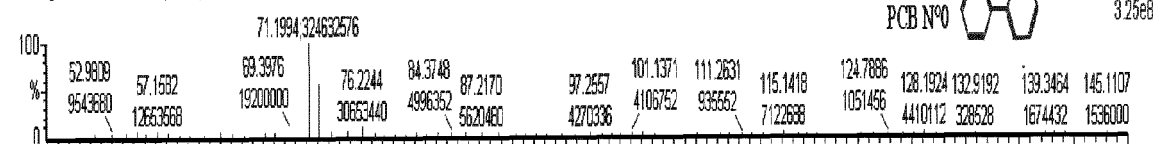
melangesirradiethf 929 (5.111)



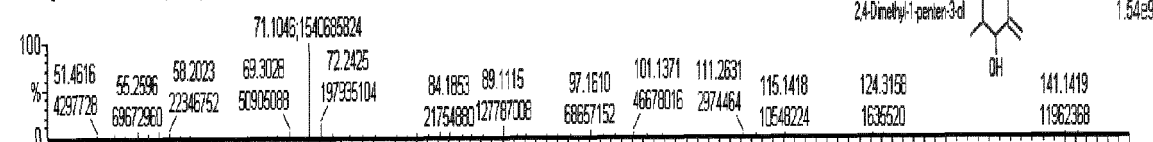
melangesirradiethf 1430 (8.792)



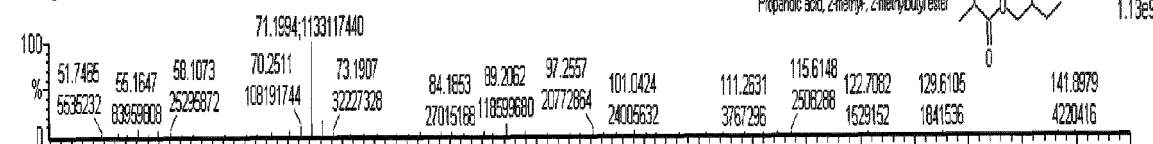
melangesirradiethf 1665 (7.590)



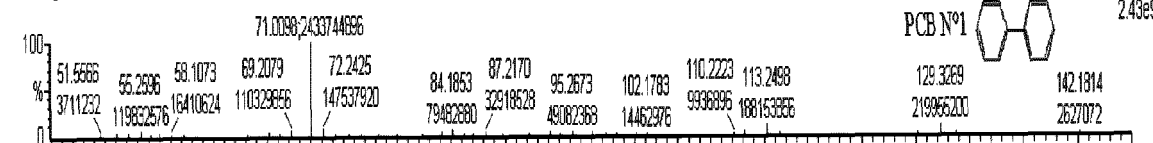
melangesirradiethf 1842 (8.174)



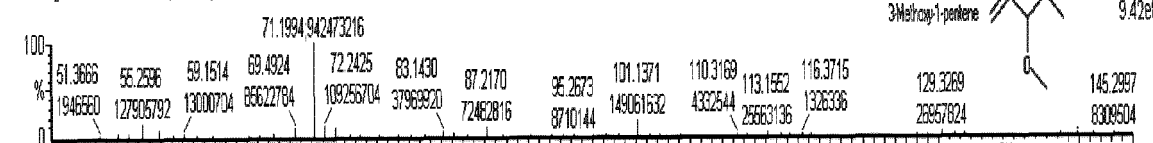
melangesirradiethf 1959 (8.557)



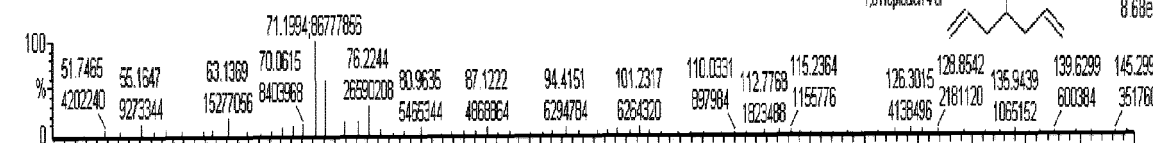
melangesirradiethf 2336 (9.399)



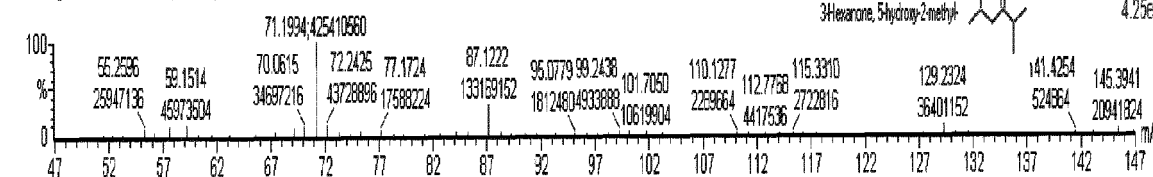
melangesirradiethf 2351 (10.888)



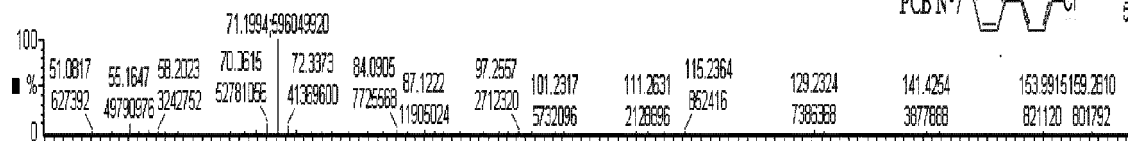
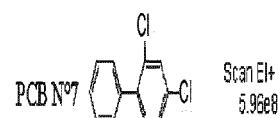
melangesirradiethf 3034 (12.173)



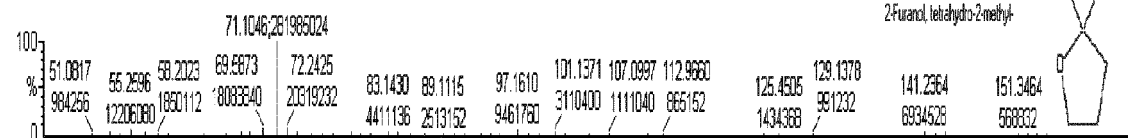
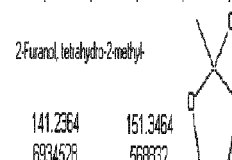
melangesirradiethf 3137 (12.519)



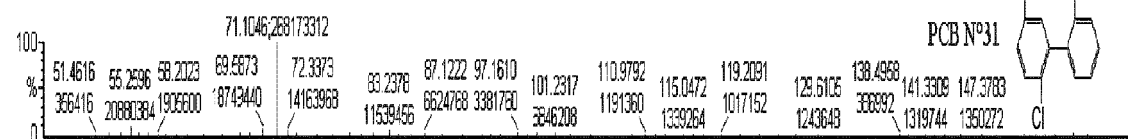
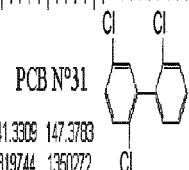
melangesirradiettrif 3897 (15.035)



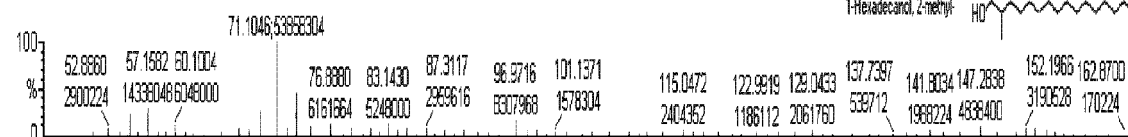
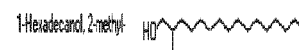
melangesirradiettrif 6237 (22.920)



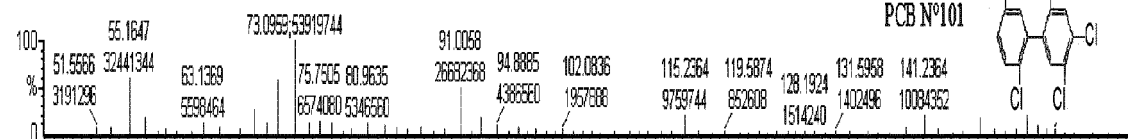
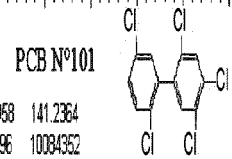
melangesirradiettrif 7725 (27.912)



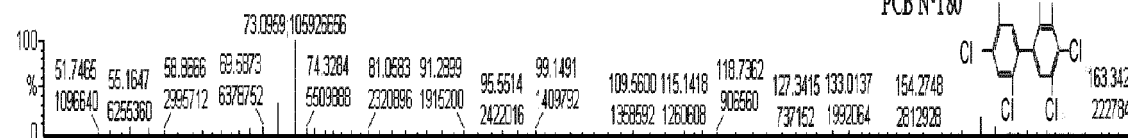
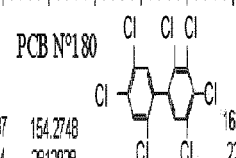
melangesirradiettrif 8260 (29.707)



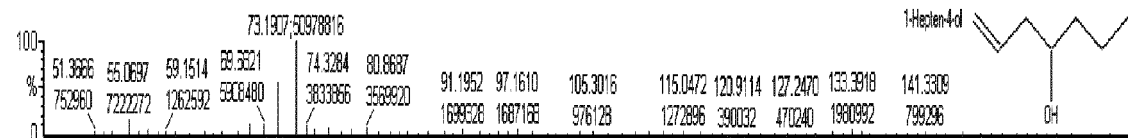
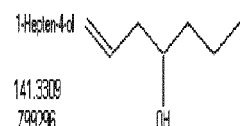
melangesirradiettrif 8544 (30.935)



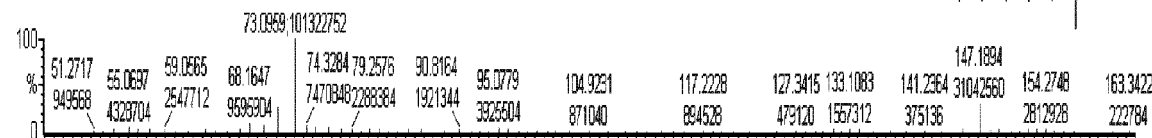
melangesirradiettrif 9062 (32.936)



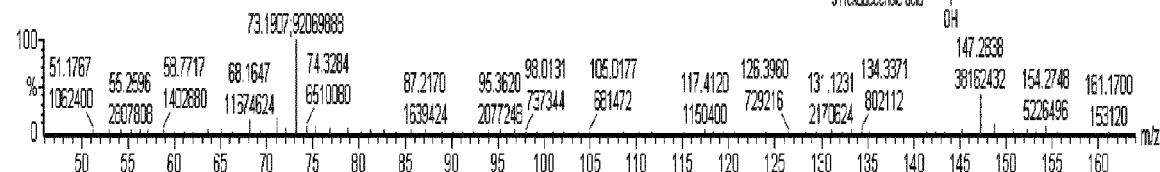
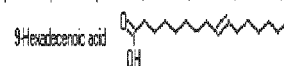
melangesirradiettrif 9263 (33.072)

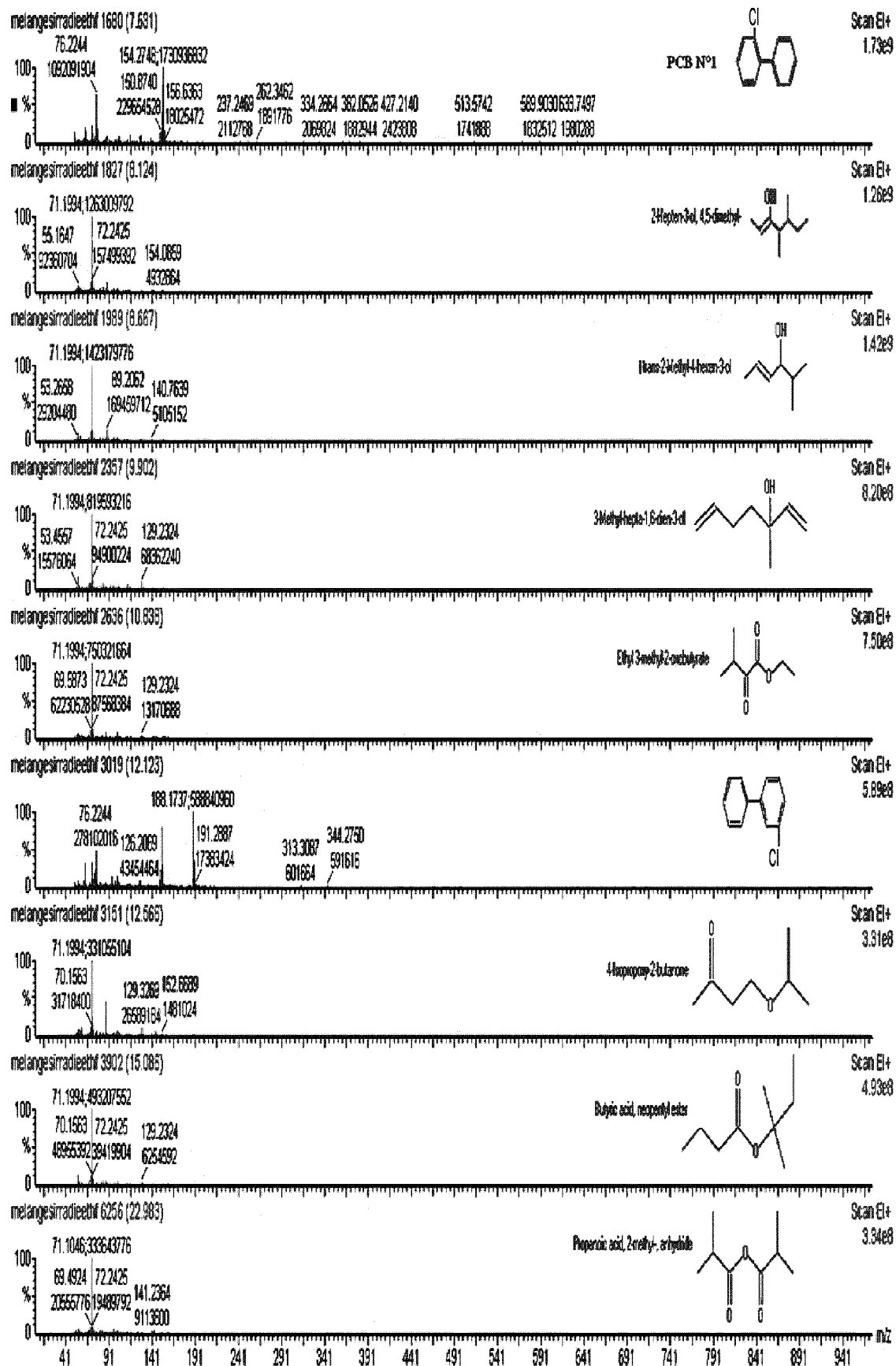


melangesirradiettrif 9530 (33.963)

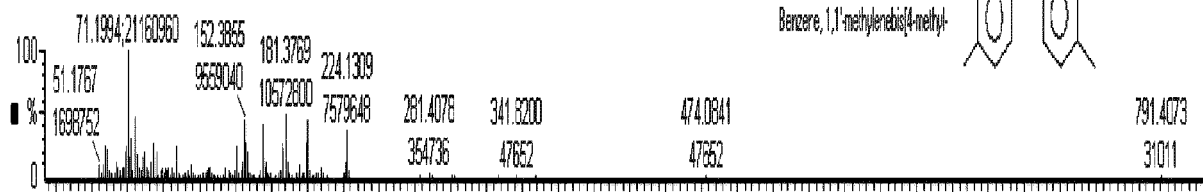


melangesirradiettrif 9848 (35.035)

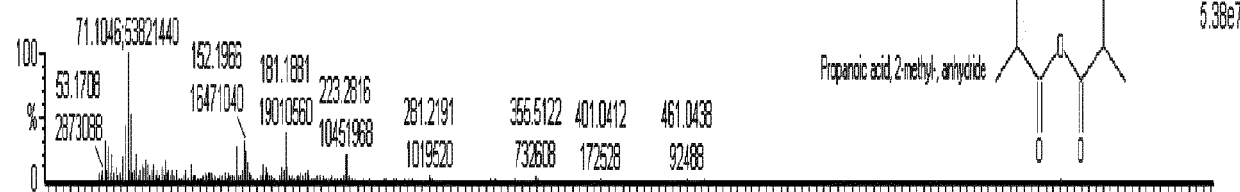




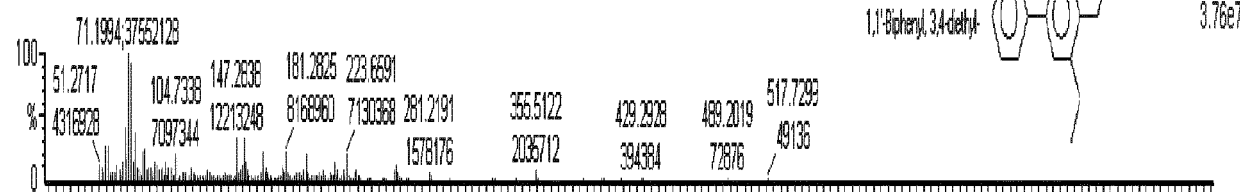
melangesirradietrf 7654 (27.674)



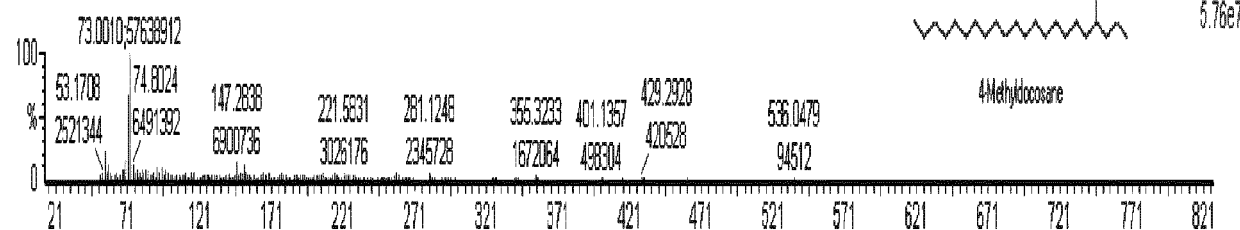
melangesirradietrf 8243 (29.650)

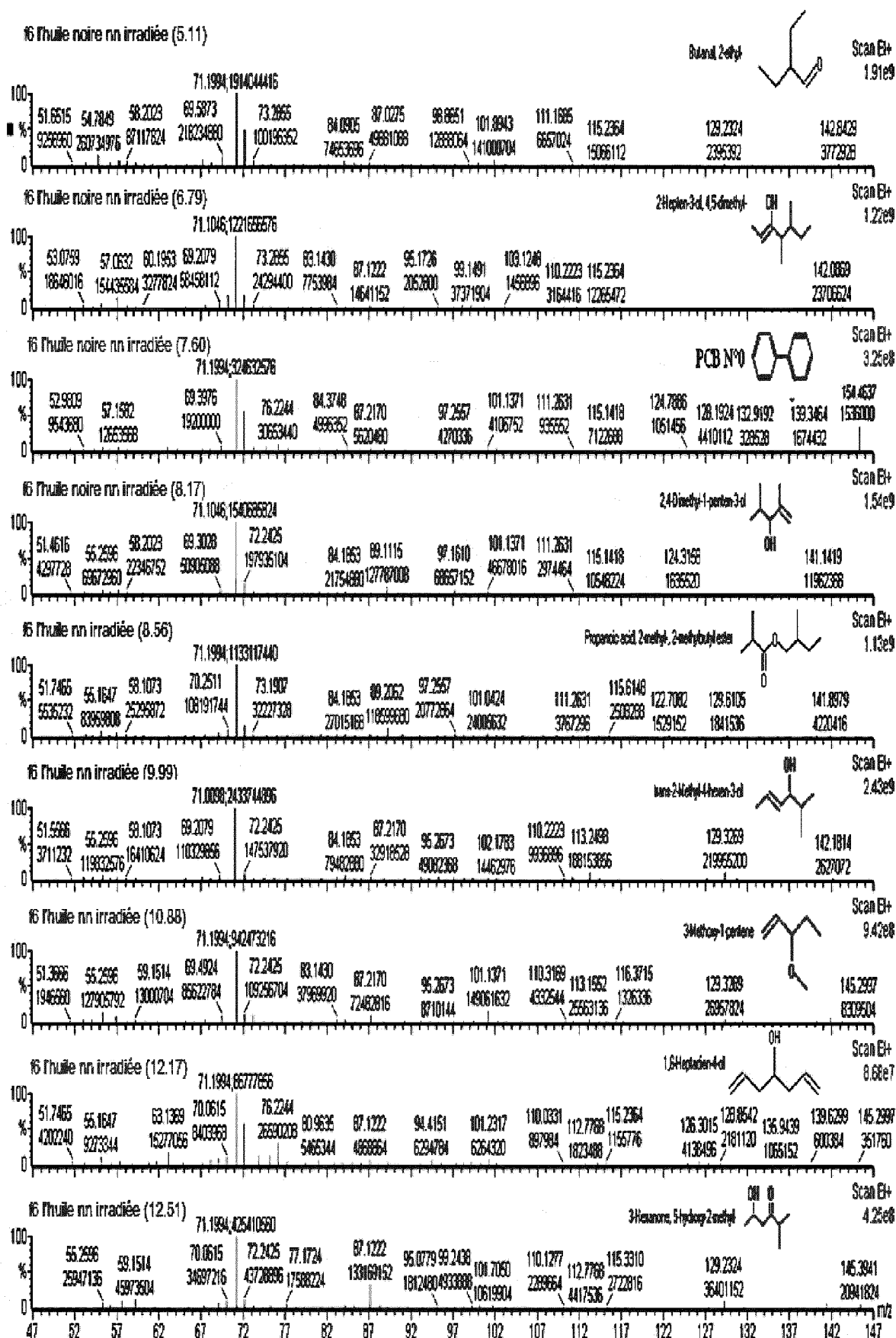


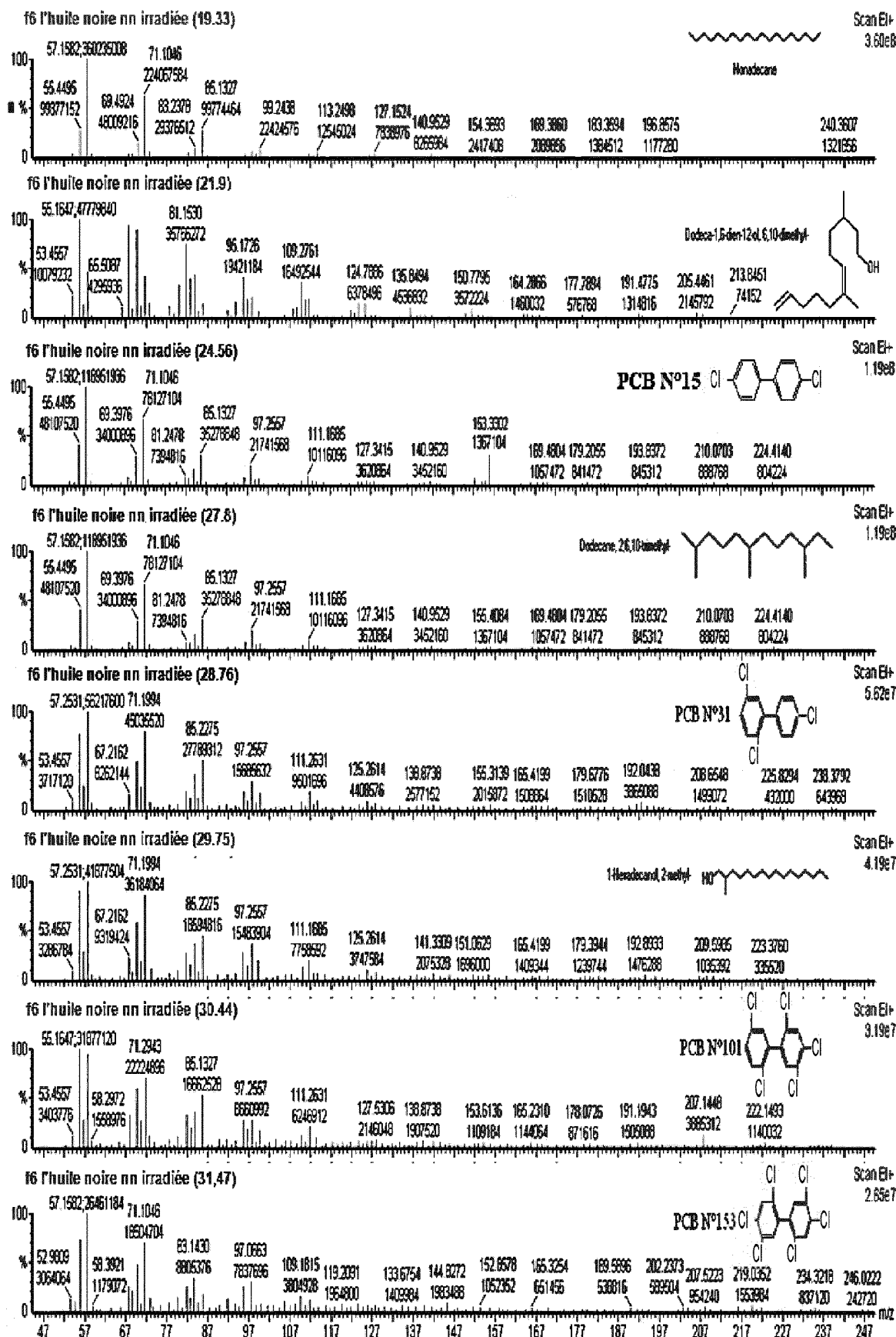
melangesirradietrf 8331 (29.945)



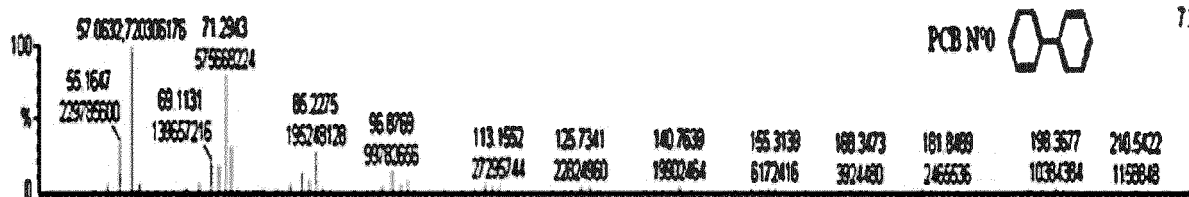
melangesirradietrf 8670 (31.083)



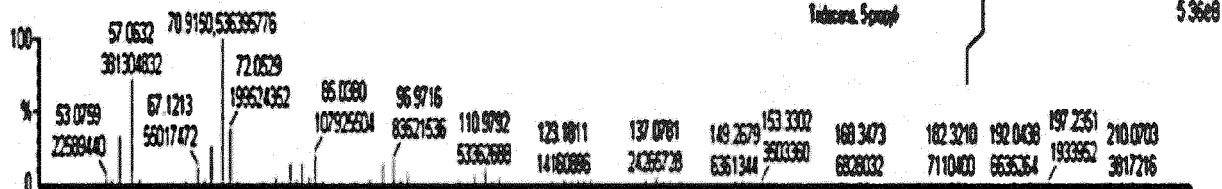




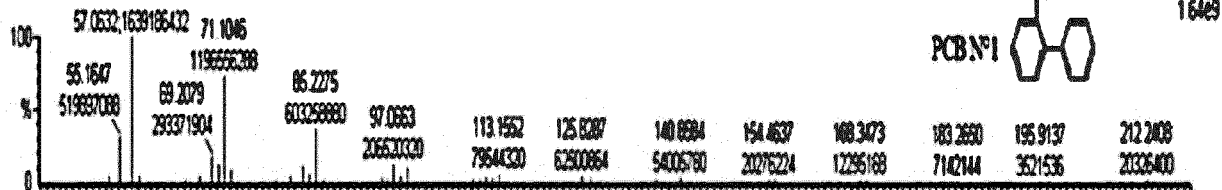
f6 l'huile noire irradiée 4h (7.89)



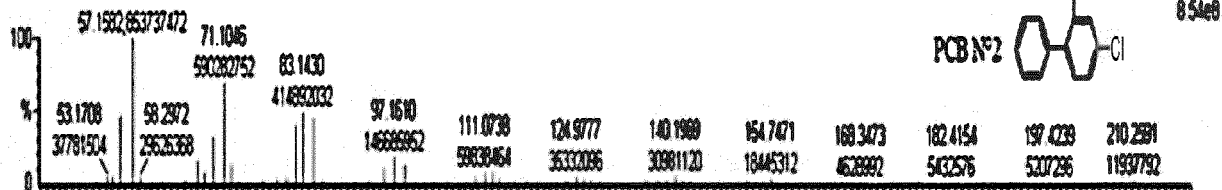
f6 l'huile noire irradiée 4h (9.8)



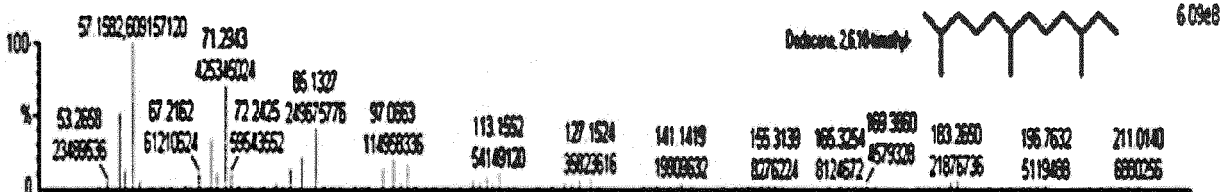
f6 l'huile noire irradiée 4h (10.01)



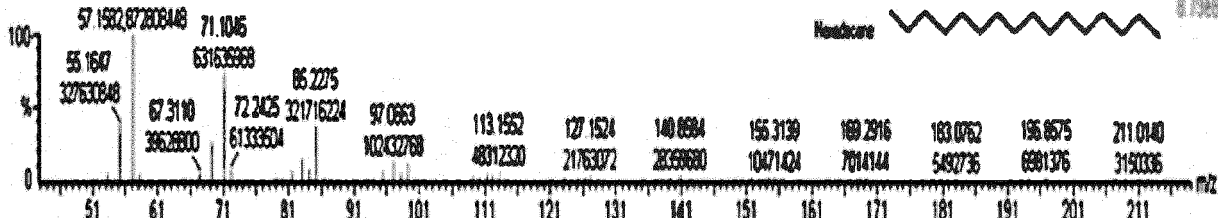
f6 l'huile noire irradiée 4h (11.38)



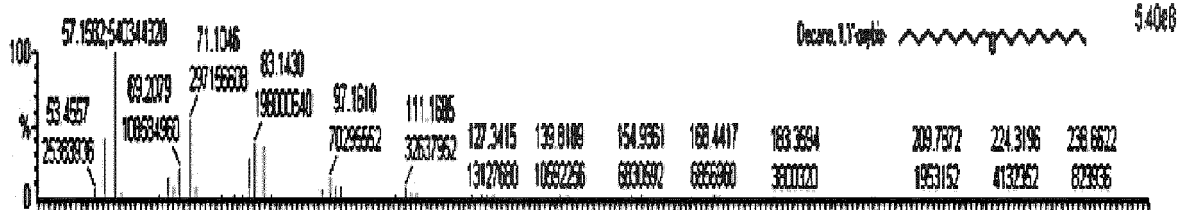
f6 l'huile noire irradiée 4h (11.94)



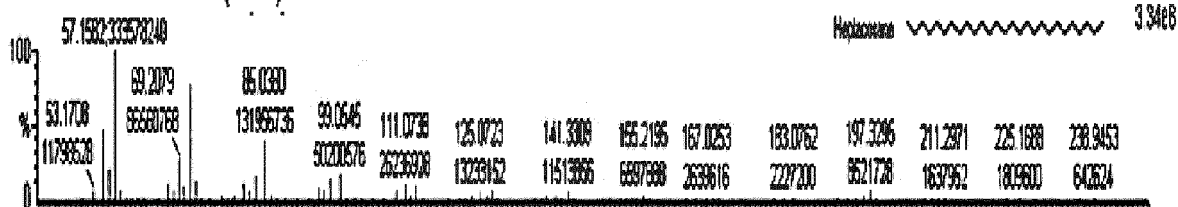
f6 l'huile noire irradiée 4h (13.43)



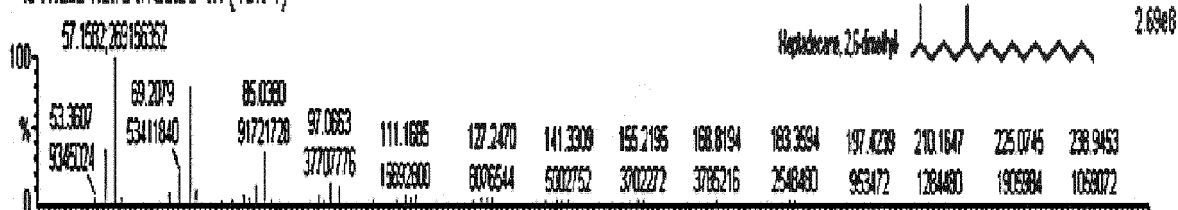
16 l'huile noire irradiée 4h (15.91)



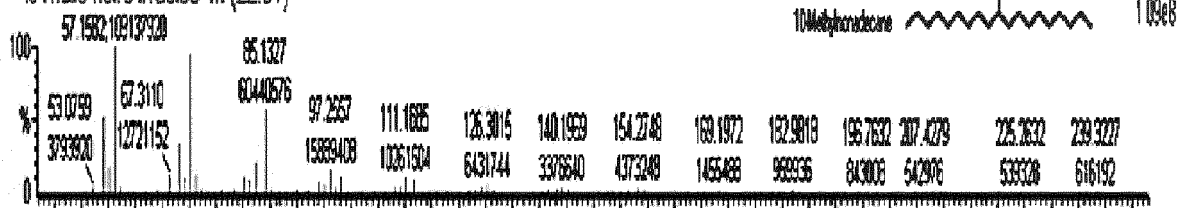
16 l'huile noire irradiée 4h (16.73)



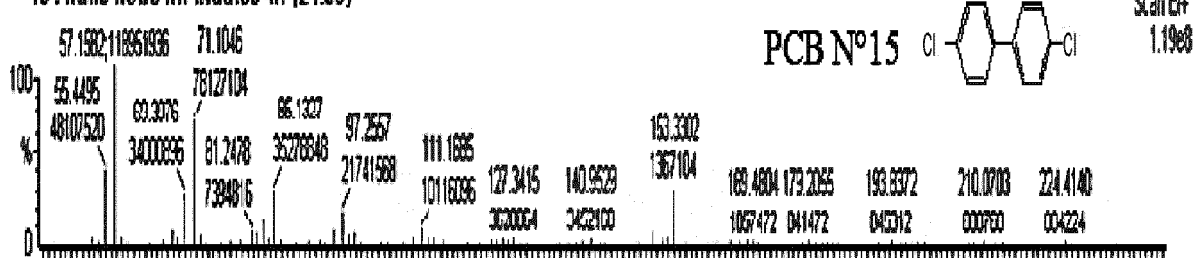
16 l'huile noire irradiée 4h (19.71)



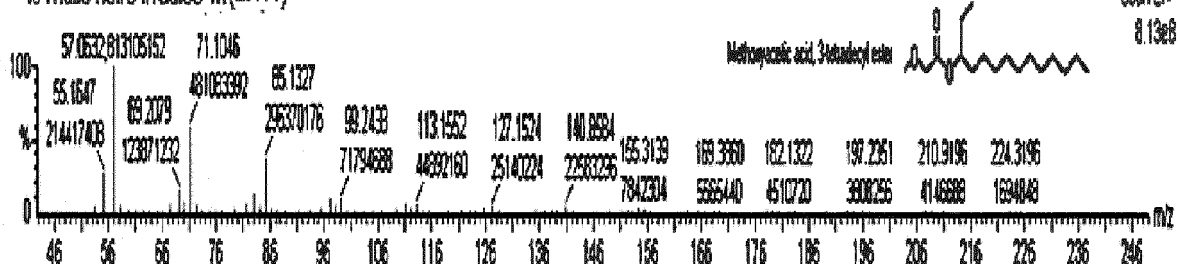
16 l'huile noire irradiée 4h (22.91)



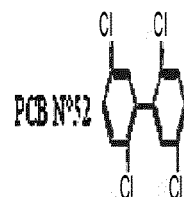
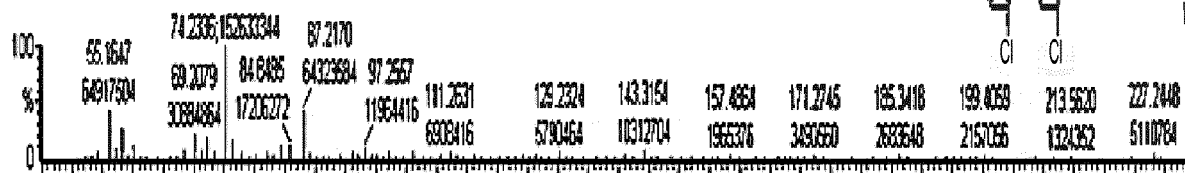
16 l'huile noire irradiée 4h (24.56)



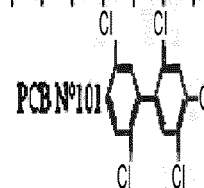
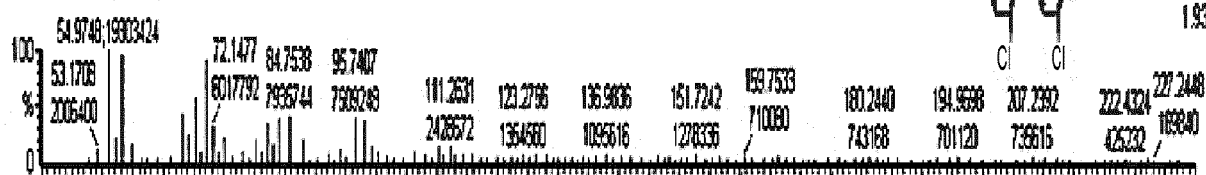
16 l'huile noire irradiée 4h (27.11)



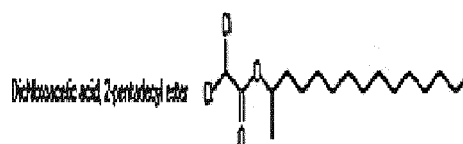
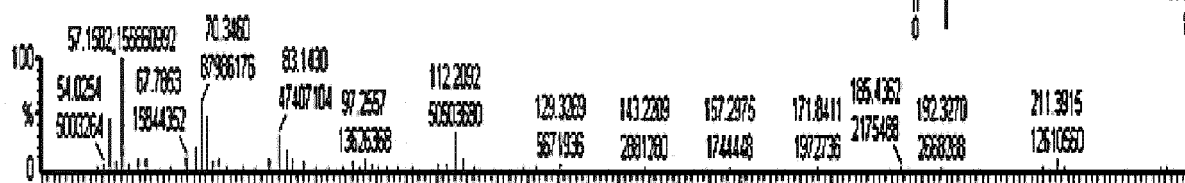
16 Huile noire irradiée 4h (29.08)

Scan E+
1.53e8

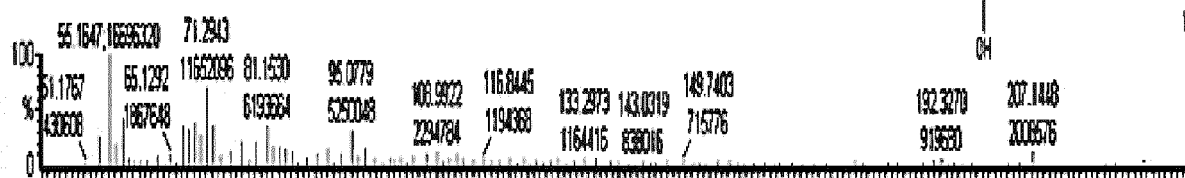
16 Huile noire irradiée 4h (30.48)

Scan E+
1.93e7

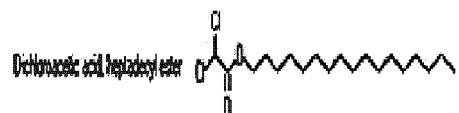
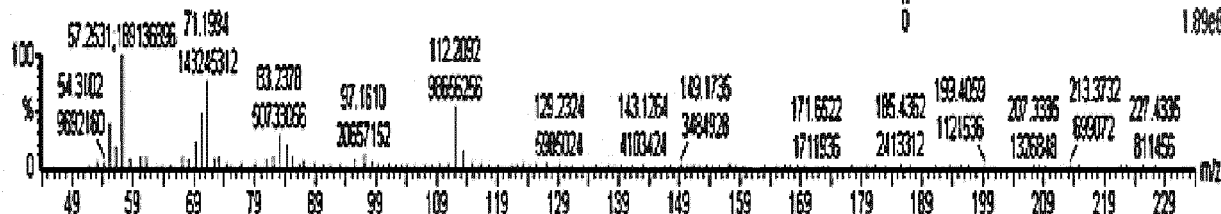
16 Huile noire irradiée 4h (31.42)

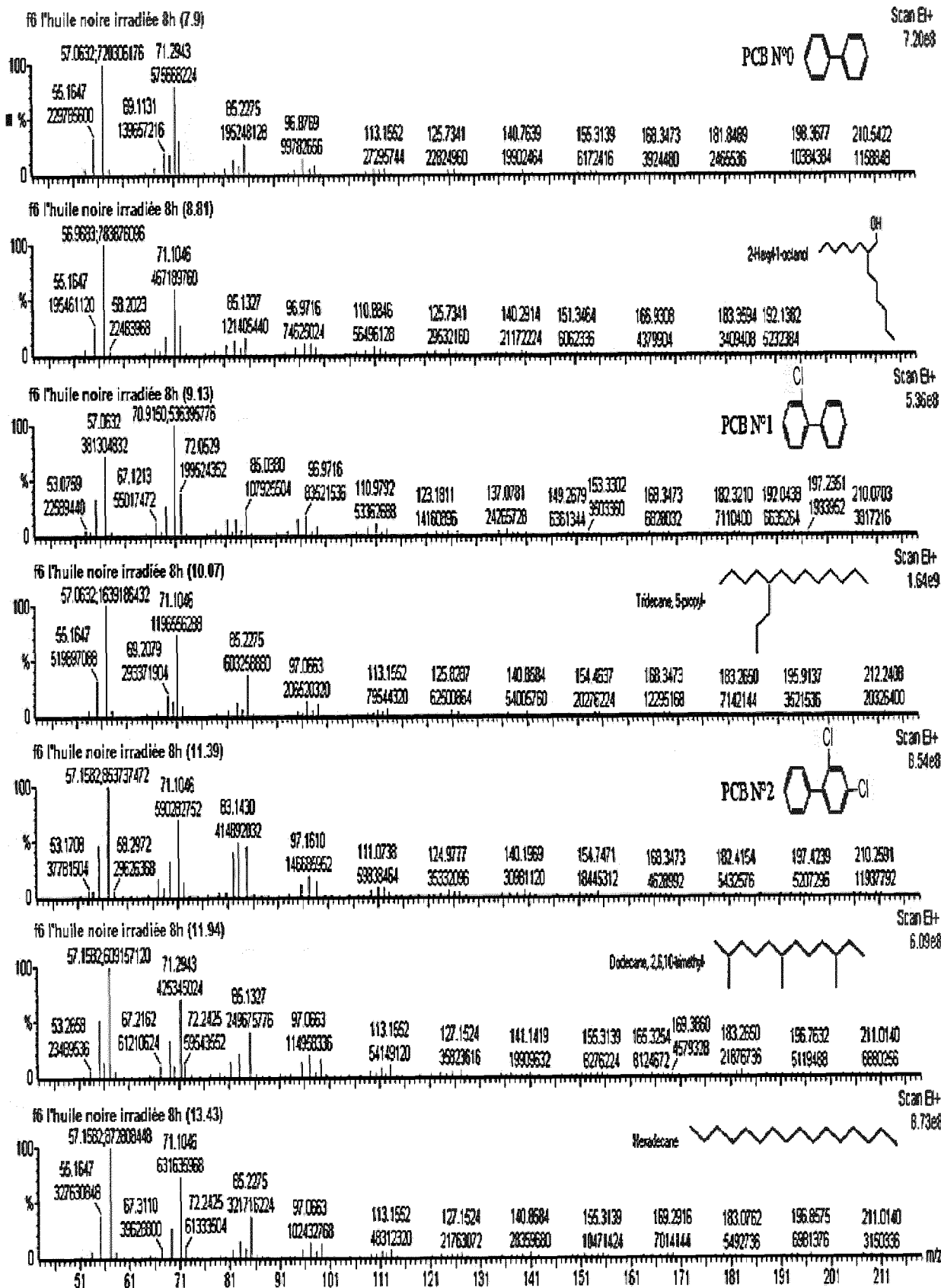
Scan E+
1.56e8

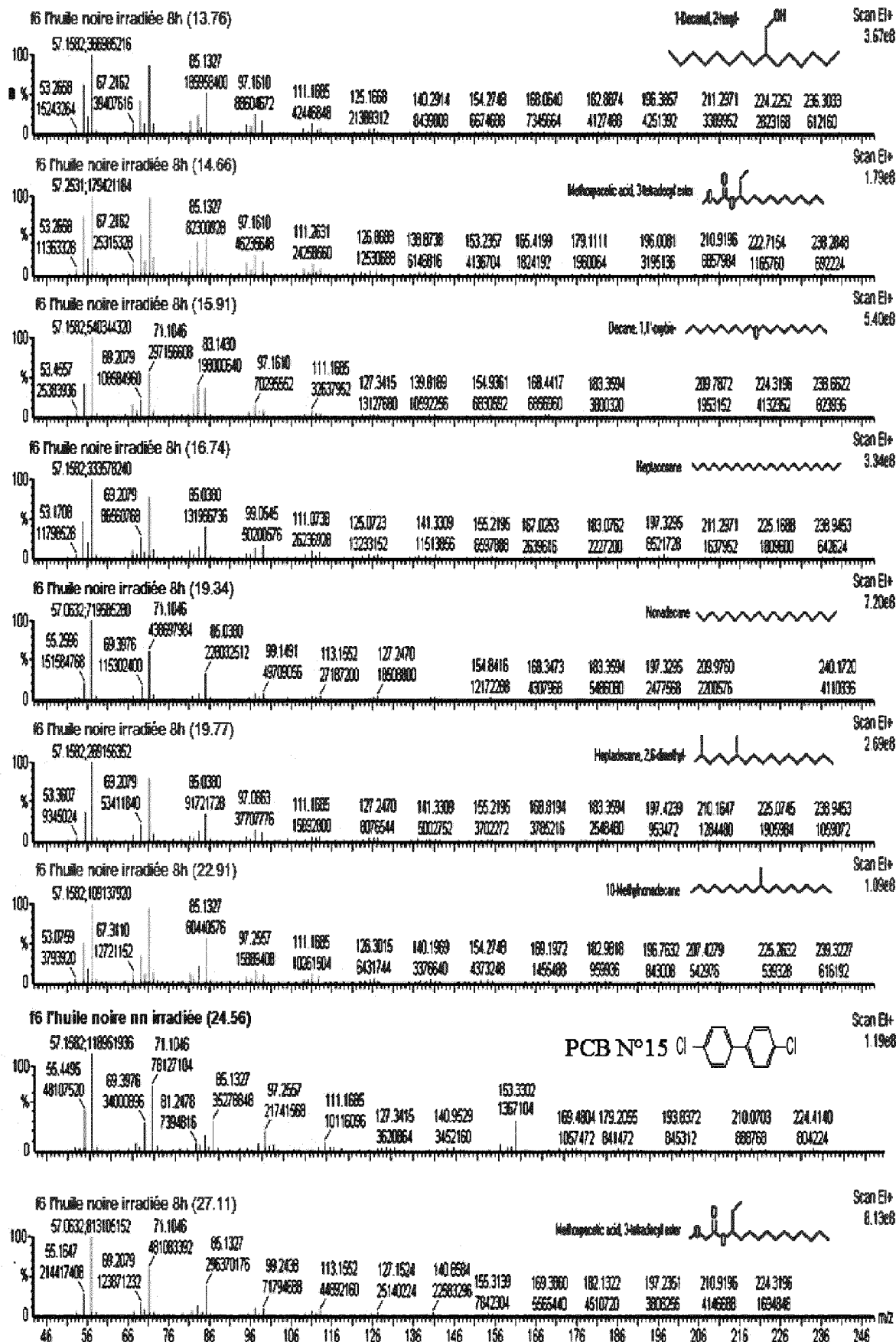
16 Huile noire irradiée 4h (32.33)

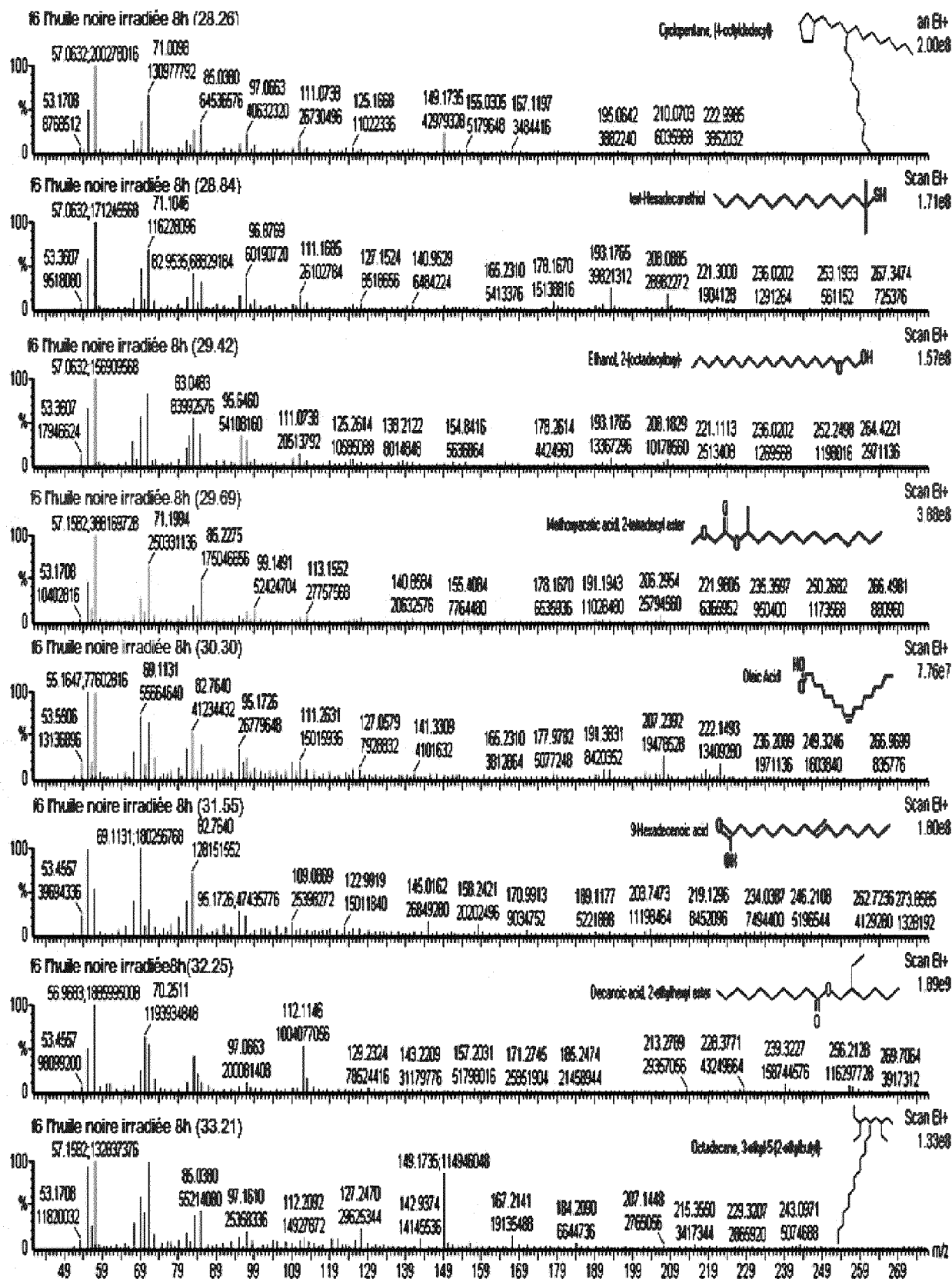
Scan E+
1.67e7

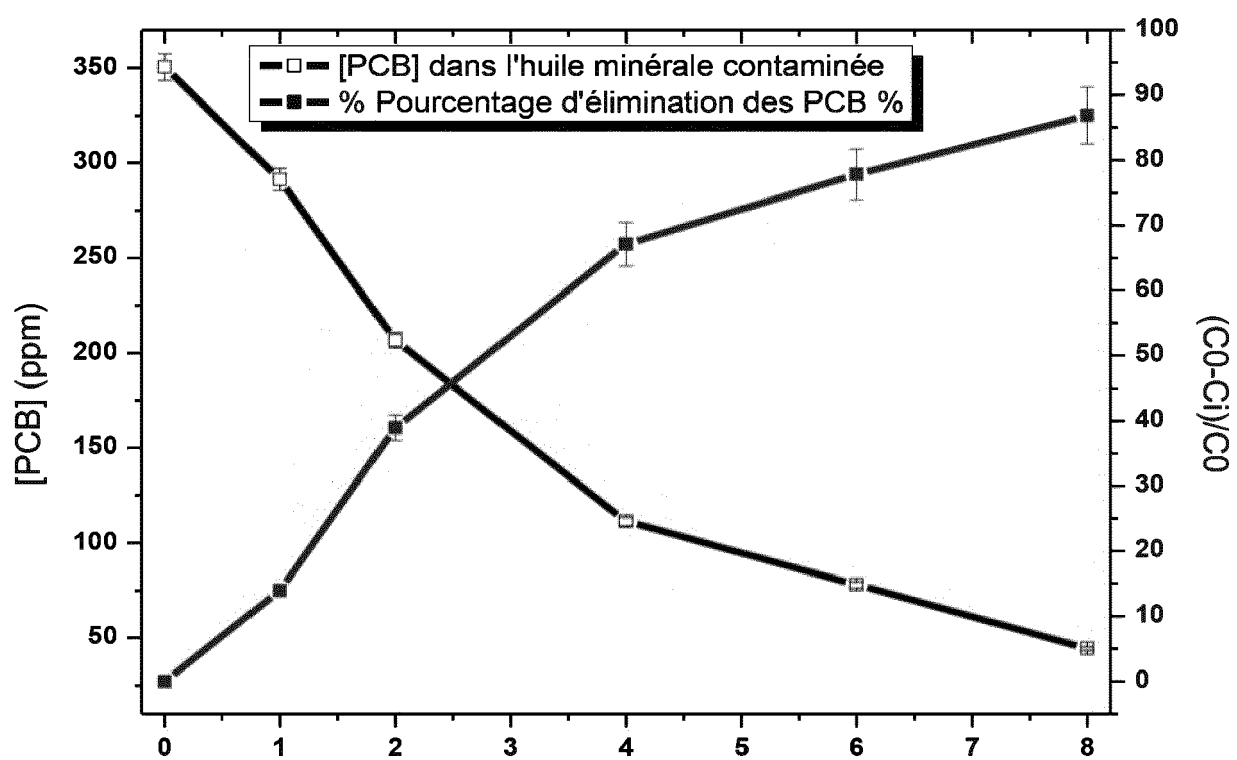
16 Huile noire irradiée 4h (33.14)

Scan E+
1.89e8











RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 21 16 2426

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	EP 0 257 170 A1 (SEA MARCONI TECH [IT]) 2 mars 1988 (1988-03-02)	1-7	INV. A62D3/176
A	* exemple 3 * * page 2, lignes 1-6, 43-44 *	8-12	
X	US 2015/136710 A1 (RICHARDS JOHN R [US]) 21 mai 2015 (2015-05-21)	8	
Y	* page 2, alinéas 0018,0023,0024 * * page 3, alinéa 0026-0031 * * figure 1 *	1-7,9-12	
Y	US 2008/319246 A1 (CRAVOTTO GIANCARLO [IT] ET AL) 25 décembre 2008 (2008-12-25)	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) A62D
A	* revendications 1,3,9,10; figure 1 * * page 1, alinéas 0010,0012-0015 * * page 2, alinéas 0016,,0019,0021-0023 *	8-12	
Y,D	JIANSONG KONG ET AL: "Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH. PART A: TOXIC HAZARDOUS SUBSTANCES AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING, vol. 48, no. 1, 1 janvier 2013 (2013-01-01), pages 92-98, XP055753739, US ISSN: 1093-4529, DOI: 10.1080/10934529.2012.707856 * par. "sample preparation and irradiation"- UV irradiation experiments; page 93, colonne de droite *	9-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 21 juillet 2021	Examineur Gault, Nathalie
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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 21 16 2426

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
21-07-2021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0257170 A1	02-03-1988	AT 57620 T EP 0257170 A1	15-11-1990 02-03-1988
US 2015136710 A1	21-05-2015	AUCUN	
US 2008319246 A1	25-12-2008	BR PI0515972 A CA 2583491 A1 EP 1797012 A1 US 2008319246 A1 WO 2006040648 A1	12-08-2008 20-04-2006 20-06-2007 25-12-2008 20-04-2006

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0257170 A1 [0011]
- US 2015136710 A1 [0014]
- US 2008319246 A1 [0012]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **MAHNAZ CHAYCHIAN ; JOSEPH SILVERMAN ; MOHAMAD AL-SHEIKHLY.** Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil. *Environ. Sci. Technol*, 1999, vol. 33, 2461-2464 [0007]
- **QIN HAI-FENG ; BAO HUA-YING ; LIU AN-DONG HOU ; XING-GANG.** Photodegradation of 4-Chlorobiphenyl in Hexane by UV Irradiation. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, vol. 24, 355-359 [0008]
- **CYNTHIA G. JONES ; JOSEPH SILVERMAN ; MOHAMAD AL-SHEIKHLY.** Dechlorination of polychlorinated biphenyls in industrial transformer oil by radiolytic and photolytic methods. *Environ. Sci. Technol*, 2003, vol. 37, 5773-5777 [0009]
- **JIANSONG KONG ; GOPALACHARI ; COOPER H. LANGFORD et al.** Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light. *Journal of Environmental Science and Health*, 2013, vol. 48, 92-98 [0010]