

Annales

Examen de qualification en vue de
l'inscription sur la liste des personnes
qualifiées en matière de
propriété industrielle

Mention brevets d'invention

Session 2021

Secteur chimie/pharmacie

Epreuves écrites

Edition du 6 mai 2022

Sommaire

	Pages
1^{ERE} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	4
• Sujet	6
2^{EME} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	28
• Sujet	29

AVERTISSEMENT

L'Institut national de la propriété industrielle publie pour chaque session d'examen des annales destinées à donner aux candidats une base pour leur préparation à cet examen.

Ces annales regroupent les textes des épreuves écrites de l'examen.

Ces annales sont publiées par secteur technique.

Cet examen est mis en place conformément à l'arrêté du 23 septembre 2004 modifié portant application des dispositions des articles R. 421-1, R. 421-2 et R. 421-5 à R. 421-8 du code de la propriété intellectuelle.

Instructions aux candidats

PREMIÈRE ÉPREUVE ÉCRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'une invention pour laquelle son client souhaite obtenir un brevet français, ainsi que des renseignements et/ou documents relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont son client a connaissance.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention que lui soumet son client, est effectivement celui qui est indiqué dans l'épreuve et/ou ses documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger sauf instruction contraire, en les présentant dans cet ordre : (1) la partie introductive de la description de la demande de brevet souhaitée par le client, et (2) un jeu de revendications comprenant au moins une revendication indépendante et quelques revendications dépendantes.

Il est entendu par partie introductive :

- l'indication du domaine technique auquel se rapporte l'invention ;
- l'indication de l'état de la technique antérieure, connu du demandeur, pouvant être considérée comme utile pour l'intelligence de l'invention et pour l'établissement du rapport de recherche ; les documents servant à refléter l'état de la technique antérieure sont, autant que possible, cités ;
- un exposé de l'invention, telle que caractérisée dans les revendications, permettant la compréhension du problème technique ainsi que la solution qui lui est apportée ; sont indiqués, le cas échéant, les avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

La ou les revendication(s) indépendante(s) sera(ont) rédigée(s) de façon à donner au client la protection la plus étendue possible, tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Les revendications dépendantes, seront rédigées de façon à définir une position de repli utile pour le cas où un art antérieur affectant la généralité de chaque revendication indépendante serait découvert après le dépôt de la demande brevet.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale

revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

Sujet 1

ENONCE DU SUJET

Vous trouverez, ci-joint, une note technique transmise par votre client, la société ReBORN, spécialisée dans le recyclage et la réutilisation des ressources - de nature chimique - utilisées dans 5 technologies d'aujourd'hui.

Une recherche d'antériorités a été effectuée par votre client et a permis d'identifier les documents D1 et D2 de l'état de la technique.

Après avoir pris connaissance de l'ensemble des documents, vous procéderez à la rédaction de la partie 10 introductive et d'un jeu de revendications d'une demande de brevet français protégeant au mieux les intérêts de votre client tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Vous veillerez notamment à respecter les exigences de clarté et d'unité d'invention.

Dans une note à votre client, vous pourrez lui indiquer les raisons du choix de la solution retenue. Vous lui ferez également part de toutes vos suggestions et le cas échéant, répondrez succinctement aux 15 questions posées par la note technique.

Si vous estimez que plus d'une demande de brevet est nécessaire pour protéger au mieux les intérêts de votre client, vous indiquerez brièvement, dans la lettre au client, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Annexes :

1. Note technique
2. Annexe 1 : résultats techniques présentés aux investisseurs
3. Document D1 : US 3,000,000
4. Document D2 : EP 0 400 000 A1

1- NOTE TECHNIQUE

ReBORN
67200 Pfulgriesheim

Le 21 Juin 2021

Madame, Monsieur,

Comme nous vous l'avons indiqué lors de notre entretien téléphonique, notre société ReBORN est une 'Start Up' dont les activités s'inscrivent dans une démarche de développement durable. Attentifs à limiter l'impact de l'homme sur l'exploitation des ressources de la planète, nos programmes R&D ont pour objet le recyclage des ressources utilisées dans les technologies d'aujourd'hui.

L'un de nos domaines d'investigation concerne la régénération, la réutilisation et le recyclage de produits et composés de nature chimique ayant fait l'objet d'une première utilisation et notamment dont le cycle de vie initiale des dispositifs les contenant est terminé.

De nombreux industriels nous accompagnent dans notre développement tout en nous laissant une autonomie totale.

Dans le cas présent, nous nous adressons à vous car nous devons très prochainement présenter à nos investisseurs du secteur automobile les fruits de nos travaux.

Bien que nos interlocuteurs soient liés par des accords de confidentialité – donc qu'aucune divulgation publique ne soit prévue - nous souhaitons protéger auparavant nos résultats par le dépôt d'au moins une demande de brevet. La présentation - jointe en Annexe 1 - qui sera faite à nos investisseurs reprend l'essai A en moins détaillé ainsi que d'autres essais.

Nos résultats concernent la mise au point d'un procédé de traitement pour la récupération des métaux précieux dont le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh) et l'iridium (Ir), ainsi que d'autres éléments de valeur dont les terres rares et en particulier le cérium (Ce), contenus dans les catalyseurs usagés ou usés présents dans les dispositifs de post-combustion automobile.

Ces catalyseurs - destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (automobiles ou autres engins) – sont très largement utilisés pour réduire les émissions nocives tant des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone que des hydrocarbures imbrulés.

Compte-tenu des quantités importantes de métaux précieux et autres éléments de valeur utilisées, leur récupération à partir d'un catalyseur usagé ou usé en vue d'un futur recyclage pour la préparation d'un catalyseur neuf constitue un enjeu stratégique pour les industriels concernés. Outre l'aspect recyclage et réutilisation, l'un des autres enjeux est de limiter l'extraction et la dépendance en nouvelles ressources de métaux.

Le procédé mis au point s'inscrit justement dans le cadre de ces enjeux.

Procédé

Ce procédé mis au point par notre équipe R&D comprend les étapes suivantes :

- (i) tout d'abord la composition est éventuellement broyée dans un état finement divisé de manière à augmenter sa réactivité,
- (ii) on traite ensuite, en milieu aqueux la composition avec des ions H^+ (milieu acide) et des ions chlorures (ions Cl^-) pour obtenir :
 - d'une part un résidu solide substantiellement épuisé en métaux précieux et - si éventuellement présentes initialement - en terres rares,
 - et d'autre part une ou plusieurs solutions contenant les espèces précitées.
 -

L'étape (ii) correspond à une étape de traitement en milieu aqueux dont la dénomination technique consacrée est lixiviation (leaching en anglais).

Par "composition à traiter", on entend

- principalement les catalyseurs de post combustion usagés ou usés,
- mais aussi les catalyseurs non utilisés issus par exemple de dispositifs de post 5 combustion non vendus ou présentant des défauts.

L'expression "métaux précieux" doit s'entendre comme désignant tous les éléments du groupe du platine, c'est à dire les éléments rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), platine (Pt), ruthénium (Ru) et osmium (Os). Et l'expression "éléments de valeur" vise ici essentiellement les terres rares, c'est-à-dire les éléments de la famille des lanthanides dont le numéro atomique est compris inclusivement entre 57 et 71, et plus particulièrement le cérium (Ce) de numéro atomique 58.

Les catalyseurs à recycler - contenant donc les éléments à récupérer - peuvent se présenter sous diverses formes, à savoir par exemple sous la forme de "pellets" ou sous la forme de monolithes. Ces catalyseurs, tant au niveau de leur structure que de leur composition, sont déjà largement connus et décrits dans la littérature.

Les catalyseurs sous forme de "pellets" sont essentiellement à base d'alumine et ceux sous forme de monolithes, sont essentiellement à base d'une céramique réfractaire telle qu'un silicoaluminat (cordiérite par exemple) pour la partie support et à base d'alumine pour le revêtement présent sur le support (en anglais wash-coat).

Pour les catalyseurs de type usagés ou usés, on notera que ces derniers contiennent généralement diverses impuretés, telles que plomb, matières carbonées et autres. Le procédé de l'invention est toutefois insensible à la présence de ces impuretés.

Broyage

Bien que cette étape ne soit pas véritablement indispensable, il est préférable de procéder tout d'abord au broyage du catalyseur à traiter. Cependant, cette étape, en particulier dans le cas d'un catalyseur se présentant sous une forme de type monolithe, est à inclure. Le catalyseur est ainsi broyé pour être amené à un état finement divisé, en particulier sous la forme d'une poudre dont la granulométrie moyenne pourra être comprise entre quelques microns et quelques millimètres par exemple. Cette étape permet d'aboutir à un produit d'une part plus homogène chimiquement et d'autre part plus réactif dans les étapes ultérieures du procédé.

Pré-traitement thermique

Le catalyseur à traiter, après éventuellement le broyage, peut ensuite être soumis à un 1er traitement thermique conduit de préférence sous atmosphère réductrice, par exemple un mélange d'argon et d'hydrogène, et ceci à une température généralement comprise entre 100 et 200°C. Le but visé par une telle opération est de rendre encore plus réactifs non seulement les métaux précieux mais aussi le cérium contenu dans le catalyseur, en éliminant la couche éventuelle d'oxyde qui peut enrober lesdits métaux et permettant ainsi une lixiviation plus aisée.

Lixiviation

L'étape de lixiviation peut être mise en œuvre essentiellement selon deux variantes distinctes :

Selon la première variante, la composition à traiter est tout d'abord lixiviée avec des ions H^+ (c'est-à-dire avec une solution acide). Cette première lixiviation, de préférence conduite à une température de 50°C à 90°C, est ensuite suivie d'une filtration permettant ainsi d'obtenir un premier filtrat d'une part, et un premier résidu solide d'autre part. Ce premier filtrat (solution acide) contient alors la majorité du cérium (au moins 70%) et du rhodium (à peu près les deux tiers) qui étaient initialement présents dans le catalyseur à traiter, mais est par contre substantiellement exempt de tout platine.

Puis, dans une deuxième étape, on procède à une lixiviation dudit premier résidu au moyen cette fois d'une solution contenant des ions chlorures (ions Cl^-) d'une part et, de préférence, un agent oxydant d'autre part. Après attaque, la suspension résultante est filtrée et conduit ainsi à un deuxième filtrat et un deuxième résidu solide. Cette deuxième lixiviation, qui est de préférence opérée à ébullition de la solution, permet quant à elle de solubiliser et de récupérer dans le deuxième filtrat (solution acide chlorée) l'essentiel du platine qui était contenu dans le catalyseur à traiter, ainsi que les quantités restantes de cérium d'une part et de rhodium d'autre part non lixiviées au cours de la première opération.

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, et qui est préférée à la première, la composition à traiter est lixiviée au moyen d'une solution acide unique contenant 5 des ions chlorures (ions Cl^-) ainsi que, de préférence, un agent oxydant. Cette lixiviation est de préférence conduite à une température supérieure à 50°C, de préférence opérée à ébullition de la solution. Dans ce cas, après lixiviation, on obtient une suspension qui est ensuite filtrée, ce par quoi l'on obtient d'une part un filtrat qui contient alors tous les métaux précieux ainsi que le cérium qui étaient présents dans le catalyseur de départ, et un résidu d'attaque solide.

Cette seconde variante présente comme avantage, par rapport à la première décrite ci-avant, de permettre la mise en solution simultanée, en une seule étape, et avec de très hauts rendements, des métaux précieux et du cérium.

Concernant l'une ou l'autre des 2 variantes exposées ci-dessus, les remarques générales communes suivantes sont apportées.

A titre d'exemples d'agents oxydants utilisables seuls ou en mélanges, on peut plus particulièrement citer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'acide nitrique (HNO_3), le chlore (Cl_2), le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) et l'oxygène. La fonction de cet oxydant est ici d'oxyder le platine, le palladium et le rhodium et de rendre ces espèces plus solubles lors des étapes de lixiviation. Les quantités d'agents oxydants mises en jeu correspondent alors généralement aux quantités stoechiométriques par rapport à l'ensemble du platine, palladium et rhodium oxydables présents dans le milieu.

Les ions chlorures (ions Cl^-), peuvent être, quant à eux, apportés sous la forme d'acide chlorhydrique (HCl), de chlore gazeux (Cl_2) ou de sels, par exemple des chlorures d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux tels que chlorure de sodium ($NaCl$), chlorure de potassium (KCl), chlorure de calcium ($CaCl_2$), et autres. Les

quantités d'ions chlorures à mettre en oeuvre correspondent au minimum à la stoechiométrie nécessaire relativement aux espèces platine, palladium et rhodium oxydées présentes dans le milieu.

Enfin, l'acidité nécessaire qui est attachée aux solutions de lixiviation à mettre en oeuvre conformément au procédé selon l'invention peut être apportée par de nombreux acides, en particulier les acides minéraux forts tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3) ou l'acide chlorhydrique (HCl). Les concentrations en acide dans les solutions initiales de lixiviation sont alors fixées de manière telle que le pH acide des solutions directement obtenues après l'étape (deuxième variante) ou les étapes (première variante) de lixiviation soit encore inférieur ou égal à 2, et de préférence inférieur ou égal à 1. En effet, pour des pH acides finaux supérieurs à 2, des problèmes liés à l'insolubilité de certaines espèces dans le milieu peuvent alors survenir.

Un seul et même composé peut donc jouer plusieurs rôles dans le cadre du procédé selon l'invention, à savoir apporter à la fois l'acidité et/ou les ions chlorures et/ou le caractère oxydant qui sont nécessaires à sa mise en oeuvre. Tel est par exemple le cas de l'acide chlorhydrique HCl (acidité H^+ et ions Cl^-), de l'acide nitrique (acidité H^+ et caractère oxydant) ou du chlore (ions Cl^- et caractère oxydant).

Les métaux précieux, et éventuellement le cérium, contenus dans les solutions issues des étapes de lixiviation peuvent ensuite être récupérés à partir de ces dernières par toute technique appropriée et connue en soi, en particulier par précipitation, cémentation, extraction liquide-liquide ou bien encore par échange d'ions, puis éventuellement enfin être purifiés. Les métaux précieux et/ou le cérium ainsi obtenus peuvent alors être réutilisés pour la fabrication de catalyseurs neufs ou d'autres applications techniques.

Le procédé que nous avons mis au point peut avantageusement comprendre, avant la réalisation de l'étape (ii), une étape préalable comprenant un traitement de la composition à traiter avec un acide fort tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4) suivi immédiatement d'un traitement par calcination.

Traitement à l'acide sulfurique (empâtage)

Pour ce traitement, la composition à traiter (c'est à dire le catalyseur) est mélangé intimement à de l'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique, exprimée en H_2SO_4 pur, à utiliser dans cette étape correspond à environ de 0,4 à 5 fois la masse de la composition à traiter, et, de préférence, de 0,5 à 2 fois cette masse. On notera que l'utilisation de quantités d'acide supérieures à 5 fois la masse de catalyseur, bien que théoriquement possible, n'apporte aucun avantage particulier et s'avère dès lors inutile d'un point de vue pratique.

L'acide sulfurique est le plus souvent mis en oeuvre sous la forme d'une solution, généralement aqueuse, cette dernière étant de préférence relativement concentrée, c'est à dire que sa teneur est à plus de 50% en poids en acide sulfurique. On peut également bien entendu faire appel à des acides sulfuriques dilués dans d'autres solvants, ou à de l'acide sulfurique pur. La pureté de l'acide mis en jeu n'a pas véritablement d'importance.

Traitement par Calcination

Après le traitement à l'acide du catalyseur jusqu'à formation d'une composition plus ou moins solide qui a en fait le plus souvent l'aspect d'une pâte grisâtre, on procède ensuite à la calcination, généralement sous air, du mélange physique résultant.

Cette calcination est conduite à une température comprise entre $600^\circ C$ et $900^\circ C$, en particulier entre $700^\circ C$ et $800^\circ C$, et ceci pendant un temps suffisant (qui dépend en particulier de la masse à traiter) pour obtenir finalement un solide blanchâtre, friable, appelé ici "sulfates cuits". Au cours de cette étape, des réactions chimiques prennent place dans le mélange à base de catalyseur et d'acide sulfurique. En particulier, on observe d'une part le dégagement de fumées blanches acides provenant de la

décomposition de l'acide sulfurique, et d'autre part la transformation des espèces chimiques présentes en sulfates.

La combinaison des étapes de traitement avec l'acide sulfurique et de calcination correspond à une opération appelée « calcino-empâtage sulfurique »

Pour protéger cette innovation dans le domaine technologique des catalyseurs post combustion - comme vous nous l'avez indiqué au téléphone - une demande de brevet sera à rédiger. Le nombre de revendications – pour tenir compte des coûts en France et par la suite à l'étranger - devra être limité à 15.

Si des éléments techniques complémentaires sont nécessaires, nous sommes à votre disposition pour les fournir. Certains - comme les essais en cours de réalisation sur d'autres catalyseurs – ne seront toutefois pas disponibles pour le dépôt de la demande de brevet. Ils seront terminés dans quelques mois.

A noter également que des métaux précieux et éléments de valeur, sont également utilisés, seuls ou conjointement, dans de nombreux autres domaines technologiques tels que celui des circuits électroniques et celui des piles à combustible. Le procédé décrit ci-avant - moyennant des adaptations techniques - serait ainsi susceptible de s'appliquer à des dispositifs d'autres domaines technologiques. Nous travaillons également sur ces approches.

Toutes suggestions pour utiliser et valoriser les résultats d'une part des essais complémentaires et d'autre part pour la protection dans d'autres domaines seront bienvenues.

Tests réalisés

Nous avons réalisé différents essais en partant toujours de la même composition à traiter ; c'est-à-dire ici une poudre de catalyseur usagé.

Les résultats présentés incluent l'opération de « calcino-empâtage sulfurique ». D'autres essais avec d'autres types de catalyseurs – y compris comprenant d'autres métaux précieux – sont en cours.

L'essai A ci-après est mentionné dans l'Annexe 1 (Essai 1) avec d'autres essais non présentés ici.

Essai A (2 étapes de lixiviation)

Un catalyseur de post-combustion automobile usagé classique, de type monolithe constitué d'une trame en nids d'abeille en cordiérite avec un revêtement (wash-coat) en alumine, est concassé puis broyé pour être amené sous la forme d'une poudre fine de granulométrie moyenne de l'ordre de 10 μm .

La composition pondérale (en %) de cette poudre 5 est la suivante :

- O = 43,7 %, Al = 20,3 %, Si = 17,7 %, Mg = 6,0 %, Ce = 2,9 %, Fe = 1,0 %
- Pt = 1600 ppm (partie par million), Rh = 380 ppm et traces d'autres éléments

Puis 40 g de cette poudre sont mélangés à 112 g d'une solution à 95% en poids d'acide sulfurique. Le mélange ainsi obtenu, qui a alors l'aspect d'une pâte visqueuse grisâtre, est ensuite porté dans un four pour y être calciné pendant 3 heures à 750°C, sous air.

On obtient ainsi 77 g de "sulfates cuits" dont 75 g sont ensuite soumis à une étape de lixiviation opérée pendant 1 heure et à 90°C au moyen de 400 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N.

Après filtration de la suspension puis lavage du résidu solide par 100 ml d'eau distillée, on obtient un premier filtrat (intégrant les eaux de lavage) qui présente les caractéristiques suivantes :

Elément	Rendement pondéral de solubilisation %
Pt	1
Rh	69
Ce	88

Le résidu solide obtenu précédemment est ensuite lixivié pendant 15 mn et à ébullition au moyen d'une solution qui a été préparée en mélangeant 1280 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N et 96 ml d'une solution d'eau oxygénée à 30%.

Après filtration de la suspension puis lavage du résidu solide par 100 ml d'eau distillée, on obtient un deuxième filtrat (intégrant les eaux de lavage) qui présente les caractéristiques suivantes :

Elément	Rendement pondéral de solubilisation %
Pt	95
Rh	29
Ce	12

Ainsi, en fin de procédé, les rendements pondéraux totaux de récupération des différentes espèces recherchées contenues dans le catalyseur initial, ont donc été les suivants :

Elément	Rendement global %
Pt	96
Rh	98
Ce	100

Essai B (1 étape de lixiviation)

On procède comme pour l'essai A (même catalyseur de départ, mêmes conditions de calcino-empâtage préalable), à cette différence que les "sulfates cuits" résultants sont ici lixiviés en une seule étape au moyen d'une solution unique qui a été obtenue en mélangeant 200 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N, 150 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N et 15 g d'une solution d'eau oxygénée à 30%.

La lixiviation des "sulfates cuits" est conduite pendant 1 heure à ébullition de la solution 5 ci-dessus. Après filtration de la suspension puis lavage du résidu solide par 150 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N, on obtient alors un filtrat qui (en intégrant les eaux de lavage) présente les caractéristiques suivantes :

Elément	Rendement pondéral de solubilisation %
Pt	98
Rh	93
Ce	95

Essai C (1 étape de lixiviation)

On reproduit à l'identique l'essai B, à cette différence près que l'étape unique de lixiviation est mise en œuvre sans acide sulfurique, la solution unique de lixiviation utilisée ici ayant été obtenue en mélangeant 300 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N et 30 g d'une solution d'eau oxygénée à 15 30%.

On obtient alors un filtrat qui (en intégrant les eaux de lavage) présente les caractéristiques suivantes :

Elément	Rendement pondéral de solubilisation %
Pt	97
Rh	96
Ce	92

Essai comparatif N°1

Cet essai a pour but d'illustrer l'importance de la présence d'ions chlorure (ions Cl^-), lors de la lixiviation des "sulfates cuits".

On reproduit ainsi à l'identique l'essai B, à cette différence près que l'étape unique de lixiviation est conduite au moyen d'une solution qui a été obtenue en mélangeant 300 ml d'une solution d'acide sulfurique 6N et 30 g d'une solution d'eau oxygénée à 30% (absence d'ions chlorures).

On obtient alors un filtrat qui (en intégrant les eaux de lavage) présente les caractéristiques suivantes :

Elément	Rendement pondéral de solubilisation %
Pt	0,03
Rh	9
Ce	21

Les ions chlorure (ions Cl^-), ont donc une incidence très importante sur la solubilisation du platine du rhodium et du cérium.

Comme vous nous l'aviez demandé, nous vous envoyons également 2 documents antérieurs D1 et D2 que nous avons trouvés lors d'une recherche faite préalablement au lancement 5 de nos tests.

Nous espérons vous avoir transmis tous les éléments nécessaires. Nous restons à votre disposition pour toute question.

Bien cordialement

ANNEXE 1**Résultats techniques - Technologie ReBORN pour catalyseur 'Post Combustion'****I. Essais**

Divers essais ont été conduits.

Le premier essai (Essai 1) – incluant l'opération de calcino-empâtage sulfurique - a été mis en œuvre selon le procédé dont les conditions et détails sont donnés en paragraphe II.

Les autres essais incluent - sans mettre en oeuvre l'opération de calcino-empâtage sulfurique- les étapes de lixiviations opérées sur la poudre de catalyseur décrites au paragraphe II.

Les conditions opératoires de ces essais sont données ci-dessous :

- Essai 2 : 100g de poudre lixiviés pendant 1h30 et à ébullition au moyen de la solution suivante : HNO₃ 15N (50ml) + HCl 12N (150 ml).
- Essai 3 : identique à l'essai 2, à cette différence près que la poudre de catalyseur, avant lixiviation, a été préalablement traitée thermiquement à 150°C pendant 1h sous une atmosphère réductrice d'argon à 10% d'H₂.
- Essai 4 : identique à l'essai 2, à cette différence près que la poudre de catalyseur, avant lixiviation, a été calcinée à 750°C sous air pendant 1h.
- Essai 5 : 50g de poudre lixiviés pendant 1h30 et à ébullition au moyen de 250 ml d'une solution H₂SO₄ 7N.
-

Pour chacun de ces essais, les rendements pondéraux de solubilisation (en %) des différentes espèces recherchées sont alors les suivants :

Essai	Pt	Rh	Ce
1	95	98	100
2	31	17	17
3	26	7	11
4	15	13	10
5	0	2,4	9

II. Extraction du Pt, du Rh et du Ce à partir d'un catalyseur en nid d'abeille usagé

Un catalyseur de post-combustion automobile usagé, de type monolithe constitué d'une trame en nids d'abeille en cordiérite revêtue d'un wash-coat en alumine, est broyé pour être amené sous la forme d'une poudre fine.

La composition pondérale (en %) de cette poudre est la suivante :

- O = 43,7 %, Al = 20,3 %, Si = 17,7 %, Mg = 6,0 %, Ce = 2,9 %, Fe = 1,0 %
- Pt = 1600 ppm (partie par million), Rh = 380 ppm et traces d'autres éléments

La poudre est mélangée à une solution d'acide sulfurique. Le mélange obtenu est ensuite calciné dans un four.

INFORMATION CONFIDENTIELLE - PROPRIETE DE ReBORN

Le produit obtenu - "sulfates cuits" - est soumis à une 1^{ère} étape de lixiviation en chauffant avec une solution d'acide sulfurique.

Après filtration de la suspension puis lavage du résidu solide avec de l'eau distillée, on obtient un 1^{er} filtrat.

Le résidu solide est soumis à une 2^{ème} étape de lixiviation en chauffant avec une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'eau oxygénée.

Après filtration de la suspension puis lavage du résidu solide, on obtient un 2^{ème} filtrat.

Les rendements pondéraux totaux de récupération des différentes espèces recherchées contenues dans le catalyseur initial, sont les suivants :

Elément	1er Filtrat: rendement pondéral de solubilisation %	2ème Filtrat: rendement pondéral de solubilisation %	Rendement global %
Pt	1	95	96
Rh	69	29	98
Ce	88	12	100

INFORMATION CONFIDENTIELLE - PROPRIETE DE ReBORN

D1**United States Patent** [19][11] **3,985,854****Bradford et al.**[45] **Oct. 12, 1976**

[54]	RECOVERY OF PT/RH FROM CAR EXHAUST CATALYSTS	2,805,941	9/1957	Tucker.....	423/22
		2,830,877	4/1958	Appell	423/22
[75]	Inventors: Christopher William Bradford; Stephen George Baldwin, both of London, England	2,863,760	12/1958	Ashley et al.	423/22
		3,488,144	1/1970	Sargent	423/22
		3,660,306	5/1972	Sennewald et al.	252/415
		3,694,376	9/1972	Kalrisch et al.	252/415
[73]	Assignee: Johnson Matthey & Co., Limited, London, England	3,876,747	4/1975	Pittie et al.	423/22
[22]	Filed: May 29, 1975			<i>Primary Examiner</i> —Herbert T. Carter	
[21]	Appl. No.: 581,889			<i>Attorney, Agent, or Firm</i> —Cushman, Darby & Cushman	
[30]	Foreign Application Priority Data			ABSTRACT	
	June 12, 1974 United Kingdom.....	26043/74		[57] In order to recover platinum, rhodium and other precious metals from catalysts employed in internal combustion engine exhaust systems, the used or unused catalysts, preferably in crushed, powdered or broken form, are reacted with an acidic medium having oxidizing properties to leach out the precious metals. The acidic medium may be an acid containing or oxidizing agent or an oxidizing acid and when a used catalyst is treated the leaching step is preferably preceded by a reduction step in order to convert to the metal any precious metal oxides present in the catalyst.	
[52]	U.S. Cl.	423/22; 75/102; 75/114; 75/121; 252/415		9 Claims, No Drawings	
[51]	Int. Cl.²	C01G 55/00			
[58]	Field of Search	423/22; 75/121, 102, 75/114; 252/415			
[56]	References Cited				
	UNITED STATES PATENTS				
	2,344,208	3/1944	Kirkpatrick.....		252/415

3,985,854

1

RECOVERY OF PT/RH FROM CAR EXHAUST CATALYSTS

This invention relates to the recovery of precious metal values from catalysts. More particularly, the invention is concerned with the recovery of precious metals from catalysts employed in internal combustion engine exhaust systems, especially for the purpose of oxidising carbon monoxide and unburnt hydrocarbons.

With increasing interest and legalisation in many countries concerning permissible levels of air pollutants, means to control the noxious content of automobile exhaust gases are being developed. Basically, two such means are envisaged: those that are based on preventive concepts and those based on destructive concepts. At the present level of technological knowledge, preventive methods are not sufficiently effective and, of the destructive methods available, catalytic reactors, which oxidise carbon monoxide and unburnt hydrocarbons and reduce oxides of nitrogen, seem to be the most efficient.

Catalyst units for the above reactions generally comprise a layer of alumina, or other oxide material containing a precious metal catalyst and deposited on an inert refractory support. The precious metal catalyst is typically platinum and it may be promoted with one or more other metals to render the catalyst effective for the particular reaction concerned. For oxidation reactions, a preferred promoter metal is rhodium and for reduction reactions, ruthenium.

Estimates have been made of the amounts of precious metals which will be needed in the future for these catalysts and it has been shown that, unless substantial amounts of the metals are recovered from the used catalysts, a massive increase in precious metal production will be required.

It is therefore, the principal object of the present invention to provide a process for the recovery of precious metal values from catalysts which have been used in internal combustion engine exhaust systems.

According to the invention, a process for the recovery of precious metals from a catalyst employed in the conversion of exhaust gases from internal combustion engines includes the step of reacting the catalyst with an acidic medium which has oxidising properties, to leach out the precious metals. This medium may be an acid containing an oxidising agent or it may be simply an oxidising acid.

Before the leaching process is carried out, the catalyst is preferably either crushed, ground to a powder or broken into small pieces.

The oxidising agent may either be a halogen, or a salt of an oxoacid of a halogen. The preferred halogen is bromine, due to the fact that it is a liquid at ordinary temperatures and atmospheric pressure and may, therefore, readily be used either in a refluxing reaction medium or in a continuous condensation - recycling extraction apparatus, such as a Soxhlet extractor. The use of chlorine as the halogen is complicated by the fact that a continuous supply is needed.

A small quantity of iodine may be optionally included in the reaction medium when bromine or chlorine is used as the oxidising agent.

An example of a suitable oxidising acid is boiling aqua regia.

Leaching times may vary between about 1½ hours and about 24 hours. We have found that, on subjecting

2

unused catalyst containing approximately 92.5% platinum and 7.5% rhodium supported on a cordierite honeycomb structure to one or other of the leaching conditions described above, more than 95% of the platinum could be recovered from the catalyst.

We have observed by means of an electron microscope that the use of a catalyst in the exhaust system of an internal combustion engine leads to the development of differences in the sizes of the precious metal particles. For instance, in an unused catalyst the platinum and rhodium are evenly distributed throughout the wash-coat as particles of less than 0.0025 microns in diameter. A catalyst which had been used for 3,000 miles at an average 30 m.p.h. still retained the metal particles in the wash-coat but their diameters had increased to 0.1 micron. Furthermore, the surface of the larger particles tended to be rich in rhodium. A catalyst which had been used for 30,000 miles also retained the metal particles in the wash-coat, but their diameters had still further increased to 0.5 microns and discrete crystals of rhodium oxide were visible on their surfaces.

We have also found that attempting to recover precious metals from a used catalyst yielded results which were markedly inferior, especially with respect to rhodium extraction, than corresponding tests on an unused catalyst.

It is a well-known fact that rhodium oxide, Rh_2O_3 , unlike finely divided rhodium metal, is substantially insoluble in acid under oxidising conditions. This would account for the poor dissolution of rhodium from used catalysts. It is thought that the rhodium oxide on the surface of the particles of the used catalysts acts as a protecting layer and thereby inhibits dissolution of the platinum from the centre of the particles by the oxidising acid.

According to a further feature of the invention, therefore, a reduction step is carried out prior to the leaching step, in order to convert to the metal any precious metal oxides present in the used catalyst.

One way of carrying out the reduction step is to treat the crushed or powdered catalyst with hydrazine hydrate in boiling dilute caustic soda solution. Typically, a 20g sample of crushed catalyst is treated for ten minutes in 100ml of a 1% sodium hydroxide solution containing 1ml of a 60% hydrazine hydrate solution.

It was found that recovery of platinum and rhodium by leaching from a used car exhaust catalyst could be considerably improved by a prior reduction process step. Using a combination of a hydrogen reduction step and a hydrochloric acid/bromine leach in a Soxhlet extractor, recovery of both platinum and rhodium exceeded 99%.

The following experimental results and the associated table illustrate the effectiveness of the invention in recovering precious metal values from both used and unused catalysts.

GROUP 1

Unused catalyst.

These tests were carried out either on powdered or crushed sections of catalysts which had not been used in an internal combustion engine exhaust system. The precious metal analysis of the unused catalyst was:

Powder	Pt 0.133%	Rh 0.012%
--------	-----------	-----------

3,985,854

3

-continued

Crushed section	Pt 0.289%	Rh 0.024%
-----------------	-----------	-----------

Analyses were performed by X-ray fluorescence. Test details were as follows:

EXAMPLE 1

40g of powdered catalyst was stirred in 200ml of 1:1 hydrochloric acid at 60° C and chlorine was bubbled into the reaction mixture over a period of 3 hours.

EXAMPLE 2

As (1) except that 2g of iodine was also added to the reaction mixture.

EXAMPLE 3

As (1) except that, instead of chlorine, 10ml of bromine was added before refluxing for 3 hours.

EXAMPLE 4

As (3) except that 2g of iodine was also added to the reaction mixture.

EXAMPLE 5

40g of powdered catalyst was stirred in 200ml of concentrated hydrochloric acid at 70° C and 100ml of 10% aqueous sodium chlorate solution was added dropwise to the reaction mixture over one hour. The mixture was boiled for a further hour.

EXAMPLE 6

As (5) except that sodium bromate was substituted for sodium chlorate.

EXAMPLE 7

As (5) except that the catalyst was crushed.

EXAMPLE 8

As (6) except that the catalyst was crushed.

GROUP II

Used catalyst.

The following tests were carried out on a catalyst that had been in service in an internal combustion engine exhaust system for 18,500 miles. The precious metal analysis of the catalyst was Pt 0.149% Rh 0.010%

EXAMPLE 9

The conditions were identical to Example (1), i.e. 40g powdered catalyst, 200ml of 1:1 HCl at 60° C; Cl₂ passed for 3 hours.

EXAMPLE 10

The conditions were identical to Example (5), i.e. 40g powdered catalyst, 200ml conc. HCl at 70° C, 100ml of 10% sodium chlorate solution added over 1 hour, followed by boiling for 1 hour.

EXAMPLE 11

As (10) except that sodium bromate was substituted for sodium chlorate.

EXAMPLE 12

40g of catalyst pieces were extracted in a Soxhlet apparatus for 20 hours with 1:1 hydrochloric acid and

4

2ml of bromine, further additions of bromine being made as necessary.

EXAMPLE 13

As (10) except that the catalyst was pre-reduced with hydrogen at 700° C for 2 hours.

GROUP III

Used catalyst.

The catalyst used for these tests had been in service for 31,000 miles and analysed as follows:

Pt 0.634%: Rh 0.052%

20g samples of crushed catalyst were used for these tests, instead of the previous 40g.

EXAMPLE 14

The conditions were identical to Examples (5) and (10), i.e. 100 ml conc. HCl at 70° C, 50ml of 10% sodium chlorate solution added over 1 hour, followed by boiling for 1 hour.

EXAMPLE 15

The catalyst was boiled in 100ml of aqua regia for 30 minutes, after which a further 60ml of acid was added over 1 hour, while maintaining the boiling.

EXAMPLE 16

As (14) except that the catalyst was pre-reduced with hydrogen at 700° C for 2 hours.

EXAMPLE 17

As (14) except that the catalyst was pre-reduced by boiling for 10 minutes in 100ml of 1% sodium hydroxide solution containing 1ml of 60% hydrazine hydrate solution.

EXAMPLE 18

As (15) but the catalyst was pre-reduced in sodium hydroxide and hydrazine.

GROUP IV

Used catalyst.

The catalyst used for these tests had been in service for 26,500 miles and analysed as follows:

Pt 0.351%: Rh 0.036%

EXAMPLE 19

Pieces of the catalyst to a total weight of 16.1g, were extracted in a Soxhlet apparatus for 20 hours with 1:1 hydrochloric acid and 1ml of bromine, further additions of bromine being made as necessary.

EXAMPLE 20

As (19) except that the catalyst was pre-reduced with hydrogen at 700° C for 2 hours. The total catalyst weight was 13.4g.

EXAMPLE 21

As (20) except that the extraction time was 14½ hours instead of 20. The total catalyst weight was 12.2g.

It is to be understood that modifications to the process may be introduced without departing from the scope of the invention to improve further the efficiency of recovery of precious metals. For instance, a physical pre-treatment step may be considered desirable prior to the reduction or leach stages to concentrate the

3,985,854

5

majority of the precious metal values in a smaller bulk of catalyst.

The following table gives the results of all the tests detailed in Examples 1 – 21.

6

4. A process according to claim 2, comprising the step of reducing the catalyst to particulate form prior to mixing with the acid.

5. A process according to claim 4, wherein said mix-

GROUP	EXAMPLE	TEST CONDITIONS	RESIDUE (g)	Pt% In RESIDUE	Pt% DISSOLVED	Rh% In RESIDUE	Rh% DISSOLVED
I	1	HCl/Cl ₂	36.1	< 0.001	> 99.3	< 0.001	> 92
	2	HCl/Cl ₂ + I ₂	35.9	< 0.001	> 99.3	< 0.001	> 92
	3	HCl/Br ₂	36.5	0.004	97.2	0.002	84.8
	4	HCl/Br ₂ + I ₂	36.8	0.004	97.2	0.002	84.7
	5	HCl/NaClO ₃	34.4	0.002	98.8	< 0.001	> 93
	6	HCl/NaBrO ₃	34.4	0.003	98.1	< 0.001	> 93
	7	As 5; cat. crushed	37.5	0.002	99.4	0.001	96
	8	As 6; cat. crushed	37.8	0.001	99.7	< 0.001	> 96
II	9	HCl/Cl ₂	39.0	0.096	37.0	0.010	3
	10	HCl/NaClO ₃	38.8	0.009	94.4	0.007	32
	11	HCl/NaBrO ₃	38.7	0.012	92.2	0.008	22
	12	HCl/Br ₂ ; Soxhlet	32.8	0.003	98.4	0.003	75
	13	H ₂ /HCl/NaClO ₃	39.1	0.003	98.1	0.006	41
	14	HCl/NaClO ₃	19.6	0.023	96.5	0.007	87
	15	Aqua regia	19.3	0.058	92.6	0.008	86
III	16	H ₂ /HCl/NaClO ₃	19.4	0.006	99.0	0.001	98.1
	17	N ₂ H ₄ /HCl/NaClO ₃	19.4	0.008	98.8	0.003	94.6
	18	N ₂ H ₄ aqua regia	19.3	0.011	98.3	0.005	90.5
	19	HCl/Br ₂ ; Soxhlet 20 hrs.	12.8	0.006	98.5	0.002	95.6
	20	H ₂ /HCl/Br ₂ ; Soxhlet 20 hrs.	10.2	0.003	99.4	0.0004	99.2
	21	H ₂ /HCl/Br ₂ ; Soxhlet 14½ hrs.	10.2	0.003	99.3	0.0006	98.7

We claim:

1. A process for recovering at least one precious metal from the group consisting of platinum and rhodium from a catalyst containing same employed in the conversion of exhaust gases from internal combustion engines, said process comprising the step of reacting the catalyst with a mixture of HCl and bromine to leach out said metal.

2. A process according to claim 1, comprising mixing the catalyst with hydrochloric acid and adding bromine to the reaction mixture.

3. A process according to claim 2, wherein iodine is also added to the reaction mixture.

ing reaction is carried out at 60° C.

6. A process according to claim 1, wherein the catalyst includes rhodium oxide and the process comprises the step of reducing said oxide to rhodium metal prior to reacting the catalyst with the HCl and bromine.

7. A process according to claim 6, wherein said reduction is effected with hydrogen at 750° C.

8. A process according to claim 6, wherein said reduction is effected by boiling in a 1% sodium hydroxide solution containing 1% by volume of a 60% hydrazine hydrate solution.

9. A process according to claim 1 which is carried out in a continuous condensation-recycling extraction apparatus.

* * * * *

45

50

55

60

65

D2



(11) Numéro de publication: **0 400 000 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **99999999,9**

(61) Int. Cl. 5: **C22B 59/00**

(22) Date de dépôt: **07.09.90**

(30) Priorité: **13.09.89 FR 8888888**

(71) Demandeur:

(43) Date de publication de la demande:
17.04.91 Bulletin 91/16

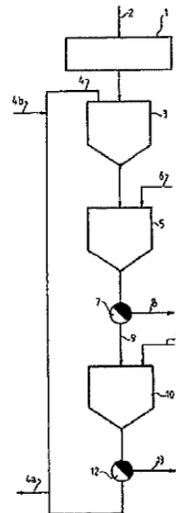
(72) Inventeur:

(64) Etats contractants désignés:
AT DE FR GB

(74) Mandataire:

(54) **Procédé de traitement de minerais contenant des terres rares.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement de minerais contenant des Terres Rares, consistant à faire une attaque sulfurique du minerai dans un réacteur 1, puis à reprendre la masse d'attaque par une solution aqueuse d'un nitrate de calcium dans un réacteur 3. Après élimination des insolubles en 7, les valeurs terres rares sont récupérées par précipitation dans le réacteur 10 et le filtre 12. La solution aqueuse épurée en terres rares est recyclée dans le réacteur 3 de reprise de la masse d'attaque.



EP 0 400 000 A1

5

EP 0 400 000 A1

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE MINERAIS
CONTENANT DES TERRES RARES**

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un minerai contenant des

5 terres rares.

Actuellement, les principaux minerais de terres rares TR exploités sont ceux qui contiennent des minéraux porteurs de terres rares tels que monazite, bastnaésite et

10 xénotime. Il existe de nombreux autres minerais dont l'exploitation et le traitement ne sont pas actuellement rentables.

Lorsque le minerai a une teneur faible ou moyenne en éléments terres rares, il est nécessaire de procéder à son enrichissement en le soumettant à un traitement physique : gravimétrie, flottation ou séparation magnétique. Un tel procédé qui s'ajoute au traitement chimique nécessaire pour

20 récupérer les éléments terres rares, peut s'avérer coûteux et grève l'économie du procédé.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir un procédé économique de récupération de terres rares à partir du minerai les contenant selon un procédé susceptible notamment d'éviter ou de limiter l'enrichissement préalable dudit

25 minerai.

Un autre objectif de la présente invention est de disposer d'un procédé convenant au traitement de tout type de minerais ou de résidus contenant des éléments terres rares, quelle que soit leur concentration.

35 Un autre objectif de la présente invention est de disposer d'un procédé ne nécessitant pas de traitement thermique à haute (> 100°C) ou très haute température.

L'invention a également pour objectif de fournir un procédé convenant plus particulièrement au traitement des minerais comprenant des composés fluorés de terres rares tels que les minerais de Bastnaésite qui contiennent des fluorocarbonates de terres

45 rares, permettant ainsi d'éliminer le fluor sans nécessité un traitement thermique à haute température.

A cet effet, l'invention propose un procédé de traitement de minerais contenant des

50 composés de terres rares comprenant les étapes suivantes :

(i) attaque du minerai par de l'acide sulfurique H_2SO_4 ,

55 (ii) addition à la masse d'attaque, en présence d'eau, d'un composé comprenant :

- un cation qui forme avec l'anion sulfate (SO_4^{2-}) un composé insoluble

60 - et un anion formant avec les terres rares un composé soluble ;

(iii) après élimination des insolubles, à récupérer les terres rares.

Selon une caractéristique de l'invention, la séparation et la récupération des terres rares sont obtenues par addition d'un composé formant avec celles-ci un composé insoluble.

Ainsi, la solubilisation des terres rares par échange de l'anion sulfate avec un autre anion, comme par exemple les anions nitrate (NO_3^-), halogénure (par exemple Cl^-), acétate ($C_2H_3O_2^-$), perchlorate (ClO_4^-), permet d'éviter la formation de sulfate-double difficilement solubilisable et d'obtenir une récupération quasi totale des terres rares.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le composé ajouté à l'étape (ii) est avantageusement un nitrate ou un chlorure tel qu'un nitrate ou chlorure d'alcalino-terreux ou analogue.

Le composé préféré de l'invention est le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$, ou le chlorure de calcium ($CaCl_2$).

85 Le composé est mis en œuvre dans une quantité suffisante pour obtenir une dissolution complète des terres rares, ou plus simplement une précipitation quasiment complète des anions sulfates présents. Ainsi le rapport cation du composé / anion sulfate doit au moins être égal à la stœchiométrie, avantageusement supérieur de 10 % à celle-ci et de préférence présente un excès en cation du sel égal à environ 50 %

95 de la stœchiométrie.

La solution de terres rares est séparée des insolubles par tout procédé classique de séparation solide / liquide, tel que par

EP 0 400 000 A1

exemple décantation, filtration, centrifugation ou analogue.

La récupération des terres rares est ensuite obtenue par précipitation sous forme d'un composé insoluble, généralement sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. Cette précipitation est obtenue par élévation du pH de la solution par addition d'un composé basique comme un carbonate ou un hydroxyde soluble.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, cette précipitation est obtenue par addition d'un carbonate ou hydroxyde comprenant au moins le cation du composé ajouté à l'étape (ii) pour le régénérer et le recycler à cette étape (ii). Ainsi, dans le cas où le composé est un nitrate de calcium, on utilisera avantageusement la chaux (de formule CaO) comme composé basique pour élever le pH de la solution.

Cette caractéristique présente un avantage important d'un point de vue économique et de rejet des effluents. En effet, le recyclage de la solution obtenue après précipitation des terres rares dans l'étape (ii) permet de diminuer voir même de supprimer les effluents liquides et notamment les rejets de composés nitrates. Ainsi, dans le cas de l'utilisation de chaux et de nitrate de calcium, les rejets seront constitués essentiellement de sulfate de calcium et les réactifs consommés seront essentiellement de la chaux et de l'acide sulfurique.

Dans le cas où les terres rares sont précipitées sous forme d'hydroxydes, le pH de la solution est élevé à une valeur supérieure à 6 et avantageusement comprise entre 8 et 10.

Selon une autre caractéristique de l'invention, il est avantageux de réaliser l'élévation du pH de la solution en deux étapes, une première étape au cours de laquelle le pH est élevé jusqu'à une valeur inférieure à 5,5 avantageusement inférieure à 4,5 pour précipiter les éléments autres que les terres rares tels que les impuretés suivantes : fer, aluminium, ou analogues.

Cette étape d'élévation du pH de la solution à une valeur inférieure à 5,5 est réalisée soit avant élimination des insolubles, soit après

cette élimination. Dans ce dernier mode de réalisation, une étape supplémentaire de séparation des composés insolubles doit être réalisée avant la précipitation des terres rares.

Par ailleurs, lorsque cette étape de précipitation des impuretés n'est pas réalisée, l'élimination de celles-ci peut être obtenue par repulpage du concentré final.

Cette étape très coûteuse grève de manière significative l'économie du procédé.

En outre, le procédé de l'invention peut être adapté par choix de l'anion du sel ajouté à l'étape (ii) en fonction des impuretés prépondérantes accompagnant les éléments terres rares.

Ainsi, si le minerai ne contient pas de manganèse ou uniquement dans de très faibles proportions, il sera plus avantageux d'utiliser un chlorure, tel que par exemple le chlorure de calcium, dans l'étape (ii). En effet, le chlorure de calcium est plus économique et moins gênant vis à vis de l'environnement.

Après élimination des matières insolubilisées le pH de la solution est élevé à une valeur supérieure à 6 pour précipiter les éléments terres rares.

Le précipité de terres rares obtenu peut être ensuite traité pour séparer les terres rares entre elles ou pour séparer des mélanges de terres rares selon des procédés bien connus de l'homme du métier.

A titre d'exemple, ce précipité peut être repris par un acide tel que l'acide chlorhydrique (HCl) ou nitrique (HNO₃), par exemple, pour obtenir une solution concentrée en sel de terres rares. Les terres rares peuvent alors être séparées par un procédé classique d'extraction liquide / liquide.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que le procédé permet de traiter tout type de minerais ou de résidus contenant des terres rares.

Le procédé de l'invention peut s'appliquer sur tout type de minerais.

Il est évident que l'on ne sortira pas du cadre de la présente invention en opérant sur des concentrés de minerais dont le procédé

EP 0 400 000 A1

- d'obtention est bien connu, par exemple par enrichissement à l'aide de techniques physiques, broyage et flottation et/ou concentration par gravité sur des tables à secousses et/ou par séparation magnétique et/ou tout autre technique physique ou chimique.
- Comme minerais convenant bien à la mise en œuvre de l'invention, on peut mentionner les minerais dont les porteurs de terres rares sont des phosphates, des fluorcarbonates, des carbonates ou des silicates.
- Le procédé de l'invention convient tout-à-fait bien pour le traitement des minerais du type fluorcarbonate. En effet, Le fluor contenu dans le minerai est libéré lors de l'attaque sulfurique sous forme notamment d'acide fluorhydrique.
- Il est également possible de traiter selon le procédé de l'invention, toute forme de résidu qu'il soit sous forme solide ou liquide. Le procédé convient également pour le traitement des résidus de dissolution de gypse, notamment des gypses issus de l'attaque sulfurique des minerais de phosphate, et les boues obtenues lors de l'étape de concentration des acides phosphoriques bruts, ou de désaturation.
- Il est également possible de traiter selon le procédé de l'invention, les rejets d'exploitation des mines de fer contenant encore des oxydes de fer et de l'apatite. Dans pareil cas, il est souhaitable avant de mettre en œuvre le procédé de l'invention, d'éliminer la magnétite, par séparation magnétique, technique bien connue dans le domaine considéré.
- La liste des minerais et résidus cités précédemment n'est en aucun cas limitative. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on désignera par "minerai", aussi bien un minerai qu'un résidu contenant des terres rares.
- Conformément au procédé de l'invention, on réalise dans l'étape (i) une attaque du minerai à l'aide d'acide sulfurique, par exemple par empâtage ou pulpage du minerai.
- Avant l'attaque acide, une opération de concassage et/ou de broyage peut s'avérer intéressante afin de libérer l'espèce minérale porteuse des terres rares. La granulométrie dépend de la maille de libération qui peut varier entre quelques microns généralement 4 à 5 μm et 2 mm. Toutefois, si l'on désire une attaque assez rapide, il est avantageux de mettre en œuvre des particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm.
- Les opérations de concassage et de broyage peuvent être conduites d'une manière classique, par exemple, dans un concasseur à mâchoires et/ou dans un broyeur à boulets ou à barres monté en circuit ouvert ou fermé ou classificateur.
- Outre les minéraux porteurs de terres rares, certains minéraux d'impuretés seront également attaqués par l'acide sulfurique. Toutefois, ces impuretés pourront être éliminées au cours du procédé ou dans une étape ultérieure.
- L'attaque du minerai est effectuée par de l'acide sulfurique. Pour celle-ci, la concentration de l'acide sulfurique n'est pas critique. Ainsi, on peut utiliser une solution d'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, la concentration des solutions d'acide sulfurique est avantageusement comprise entre 45 % et 100 % en poids, de préférence entre 75 % et 95 %.
- La quantité d'acide sulfurique utilisée est fonction de la teneur en espèces attaquables par l'acide sulfurique (terres rares et impuretés). Cette quantité est de préférence égale à la quantité stœchiométrique requise pour attaquer les éléments attaquables.
- Avantageusement, cette quantité pourra être supérieure à la quantité stœchiométrique requise, cet excès sera, de préférence de l'ordre de 20 %, avantageusement compris entre 5 et 10 %.
- Pour améliorer le rendement de l'attaque acide, et notamment la cinétique de cette attaque, il est avantageux de la réaliser à une température comprise entre 60 et 80°C pour éliminer l'eau présente et ainsi déplacer l'équilibre.
- D'autres avantages, détails et buts de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre indicatif et de la description détaillée d'un

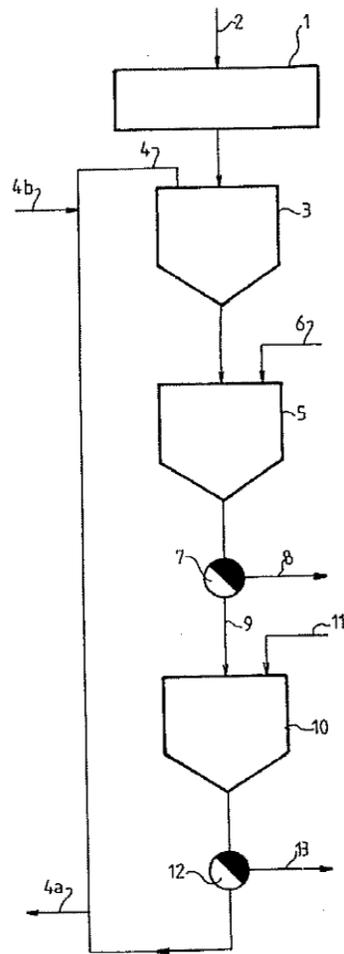
EP 0 400 000 A1

- mode de réalisation préféré de l'invention faite en référence à la figure unique annexée qui représente un schéma synoptique d'un mode de réalisation préféré de l'invention.
- 5 Le procédé de l'invention dans un mode de réalisation préféré, consiste à réaliser dans un réacteur 1 l'empâtage sulfurique d'un minerai de terres rares par addition d'une solution d'acide sulfurique en 2.
- 10 Après réaction et attaque par l'acide sulfurique, on ajoute dans un réacteur 3, une solution d'un sel comprenant un cation formant un sulfate insoluble, et un anion formant avec les terres rares un sel soluble,
- 15 par exemple une solution de nitrate de calcium. Cette addition est réalisée en 4.
- Ainsi, dans le réacteur 3, les éléments terres rares sont solubilisés. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est introduit dans
- 20 un réacteur 5. Le pH de ce milieu est alors élevé à une valeur inférieure à 5,5, par exemple 3, par addition de chaux en 6.
- Ainsi, les impuretés telles que le fer, l'aluminium, qui ont été solubilisées lors de
- 25 la reprise par la solution de nitrate de calcium en 3, précipitent, généralement sous forme d'hydroxyde. Le milieu réactionnel est alors filtré en 7, les insolubles constitués notamment par les matériaux non attaqués
- 30 par l'acide sulfurique et les impuretés précipitées dans le réacteur 5, sont éliminés en 8.
- La phase liquide est alors alimentée en 9 dans un nouveau réacteur 10. Dans ce
- 35 réacteur 10, le pH de la phase liquide sera élevé à une valeur supérieure à 6, par exemple 8,5, par addition de chaux en 11 pour ainsi obtenir une précipitation des éléments terres rares sous forme
- 40 d'hydroxyde.
- On peut également utiliser un carbonate de calcium pour élever le pH, les terres rares seront alors précipitées sous forme de carbonate.
- 45 Le précipité de terres rares est séparé en 12 et récupéré en 13. La phase liquide contenant essentiellement du nitrate de calcium est alors recyclée en 4 dans le réacteur 3.
- 50 Bien entendu, le circuit de recyclage de la solution de nitrate de calcium peut comprendre une purge 4a et une alimentation en solution fraîche 4b pour ajuster et contrôler la teneur en nitrate de calcium de la solution et son débit.
- 55 La boucle 4 de recyclage de la solution de nitrate de calcium n'est pas obligatoire pour le procédé. En effet, il est aisément concevable que la solution ajoutée dans le
- 60 réacteur 3 peut être une solution fraîche d'un sel et la phase liquide séparée en 12 peut être évacuée comme effluent. Ce mode de réalisation sera notamment utilisé quand le cation du composé ajouté en 4 dans le
- 65 réacteur 3 est différent du cation du composé utilisé pour élever le pH dans les réacteurs 5 et 10.
- Toutefois, le mode de réalisation illustré est préféré car le recyclage de la phase liquide
- 70 permet de diminuer la quantité d'effluents rejetés.
- Il est également aisément compréhensible que la phase liquide recueillie en 12 peut être recyclée totalement ou partiellement.
- 75 Par ailleurs, selon la nature des impuretés accompagnant les terres rares, l'élévation du pH réalisée dans le réacteur 5 peut être supprimée, les terres rares étant alors précipitées directement en 10 sans
- 80 élimination préalable d'impuretés.
- Des exemples de réalisation de l'invention sont donnés ci-dessous pour illustrer l'invention, sans pour autant la limiter. Les pourcentages donnés sont exprimés en
- 85 poids sauf indication contraire.
- Exemple 1**
- 100 g de minerai présentant une
- 90 granulométrie moyenne inférieure à 100 μm et dont la teneur en Terres Rares (exprimée en oxyde, TR_2O_3) est de 28 % et qui contient du fluor, du phosphore et de nombreux autres éléments, sont attaqués par 120g
- 95 d'acide sulfurique à 92% pendant deux heures à 70°C.

EP 0 400 000 A1

- Le mélange ainsi obtenu est émotté puis soumis à une lixiviation par deux litres d'une solution de nitrate de calcium à 100g/l.
- Cette lixiviation est conduite pendant 1
5 heure à température ambiante (de l'ordre de 20°C).
- Le mélange obtenu en pulpe est alors traité par un lait de chaux contenant 200g/l de CaO, pour obtenir un mélange à pH 3.
- 10 Le mélange réactionnel est ensuite filtré et lavé à l'eau.
- La solution obtenue contient 13,1g/l de terres rares exprimées en TR₂O₃.
- Cette solution est chauffée à 70°C et on
15 ajoute un lait de chaux à 200g/l de CaO jusqu'à élévation du pH à 8,5. Les terres rares précipitent sous forme d'hydroxyde et sont récupérées par filtration, lavage à l'eau et séchage à 120°C.
- 20 Le procédé permet de récupérer 33,2g de précipité de terres rares ayant la composition suivante :
- Terres rares (exprimées en TR₂O₃) : 82,1%
Calcium (exprimé en CaO) : 0,8%
- 25 Perte au feu à 900°C : 13,1%
Autres : 4,0%
- Exemple 2**
- L'exemple 1 est répété à la différence que la
30 lixiviation de la masse d'attaque est réalisée par une solution de chlorure de calcium à 90 g/l.
- Dans ces conditions, le procédé permet de récupérer 33,5g de précipité ayant la
35 composition suivante :
- Terres rares (exprimé en TR₂O₃) : 81,2%
Calcium (exprimé en CaO) : 1,0%
Perte au feu à 900°C : 14,0%
Autres : 3,8%
- 40
- Revendications**
- 1/ Procédé de traitement de minerais contenant des composés de terres rares caractérisé en ce qu'il consiste à :
- 45 (i) attaquer le minerai par de l'acide sulfurique
- (ii) ajouter à la masse d'attaque, en présence d'eau, un composé comprenant un cation formant un sulfate insoluble et un anion formant avec les terres rares un sel soluble
- 50 (iii) après élimination des insolubles, à séparer et récupérer les terres rares.
- 2/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (i) d'attaque est
55 réalisée à une température comprise entre 60°C et 80°C.
- 3/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé ajouté à l'étape (ii) est un
60 nitrate ou un chlorure d'alcalinoterreux tel que le nitrate de calcium, ou le chlorure de calcium.
- 4/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'attaque du minerai est réalisée par
65 empâtage du minerai avec de l'acide sulfurique.
- 5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que
70 l'attaque du minerai est réalisée par pulpage du minerai avec de l'acide sulfurique.
- 6/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le minerai est un minerai dont les
75 porteurs de terres rares sont des phosphates, des fluorcarbonates, des carbonates ou des silicates ou tout résidu contenant des terres rares sous forme salifiée ou métallique.
- 80 7/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé ajouté à l'étape (ii) est suffisante pour avoir un rapport cation du composé / anion sulfate
85 présent dans la masse de lixiviation au moins égal à la stœchiométrie, de préférence supérieur de 10 % à celle-ci.

EP 0 400 000 A1



Instructions aux candidats

DEUXIÈME ÉPREUVE ÉCRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'un problème relatif à la validité, à la contrefaçon et/ou à la procédure de délivrance d'un brevet applicable au territoire français, ainsi qu'une copie au moins partielle de ce brevet, le cas échéant, des renseignements et/ou documents reflétant l'état de la technique le plus pertinent et des agissements contestés dont le client a connaissance à l'égard du brevet en question.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention qui fait l'objet du brevet précédemment évoqué, est effectivement celui qui est indiqué dans le sujet et/ou les documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger, sous la forme d'une consultation, un avis sur le problème soumis par son client, en y incluant l'indication de toutes solutions et procédures qu'il pourrait recommander à ce dernier.

Le candidat devra, dans la rédaction de cet avis, identifier de façon complète et non ambiguë les bases factuelles et juridiques de ses conclusions, veiller à exposer clairement le raisonnement qui l'y conduit, et évaluer l'efficacité prévisible de chacune des voies et/ou possibilités de solution qu'il aura envisagées, en les hiérarchisant par degré de pertinence et d'efficacité, afin d'aider son client dans sa prise de décision.

Pour des raisons d'efficacité de rédaction et de lisibilité de cette consultation, il est recommandé au candidat d'éviter de recopier de longs extraits des documents annexés au sujet ou de textes législatifs ou réglementaires, les éléments de fait ou de droit nécessaires à la compréhension de l'argumentation étant de préférence identifiés par localisation des pages et paragraphes pertinents de ces documents et par référence aux numéros des articles applicables.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

Sujet 2

La pandémie de Covid-19 sévit maintenant depuis 18 mois. Il a été rapidement observé au début de la pandémie que le SARS-Cov2 est détectable dans les eaux usées.

En France, dès le mois d'avril 2020, un Observatoire épidémiologique des eaux usées (OBEPINE) a été créé. Le consortium OBEPINE vise à effectuer un suivi épidémiologique de la population à partir d'un réseau représentatif de prélèvements d'eaux issues des stations d'épuration. Il s'avère que le taux de SARS-Cov2 dans les eaux usées peut même être utilisé pour annoncer une vague de contaminations.

Dans ce contexte, votre client la société VEOLLAUR, spécialisée dans le traitement de l'eau en France, s'est intéressée au taux de SARS-Cov2 dans l'eau potable.

Bien qu'aucune contamination via l'eau potable n'ait été prouvée, votre client a été contacté par le réseau HOSPITALIA, réseau de 50 cliniques en France, qui souhaiterait sécuriser le taux de SARS-Cov2 dans l'eau du robinet, d'autant qu'elle est donnée en boisson aux patients.

VEOLLAUR a ainsi développé un procédé de traitement de l'eau pour atteindre des taux de SARS-Cov2 très faibles. Ce procédé peut être mis en oeuvre sous la forme d'un dispositif comprenant des colonnes d'ozonation.

Ce dispositif a été testé de manière confidentielle dans le réseau HOSPITALIA dans le cadre de la collaboration VEOLLAUR/HOSPITALIA.

Plusieurs modes de réalisation ont été testés dans le cadre de cette collaboration. Ils impliquent tous un double traitement de l'eau à l'ozone (O₃) et au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Les taux d'ozone appliqués testés sont de : 3 mg/L, 4,5 mg/L, 6 mg/L, 15 mg/L et 22 mg/L.

Les concentrations d'H₂O₂ injectées testées sont de : 0,5 mg/L, 1 mg/L et 1,5 mg/L

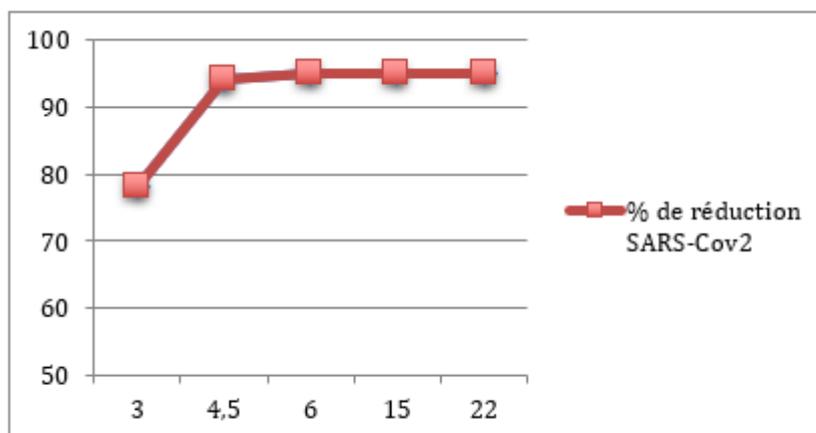
Dans un premier mode de réalisation, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont injectés simultanément dans 2 colonnes.

Dans un deuxième mode de réalisation utilisant 3 colonnes, l'eau est d'abord traitée par l'ozone puis le peroxyde d'hydrogène est injecté dans l'eau ozonée. Le peroxyde d'hydrogène est injecté dans une eau contenant encore 0,6 mg/L d'ozone.

Dans un troisième mode de réalisation utilisant 5 colonnes, l'eau est introduite dans une colonne dans laquelle on injecte de l'ozone, puis le peroxyde d'hydrogène est injecté dans l'eau ainsi traitée qui comprend encore 0,6 mg/L d'ozone. Enfin, l'eau qui a été doublement traitée à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène est de nouveau traitée par l'ozone.

En termes d'efficacité d'élimination du SARS-Cov2, les trois modes de réalisation sont équivalents. En revanche, le taux d'élimination du SARS-Cov2 dépend du taux d'ozone appliqué.

La courbe du taux d'élimination du SARS-Cov2 en fonction du taux d'ozone (en mg/L) appliqué est la suivante :



Tous les modes de réalisation sont envisagés mais le plus efficace vis-à-vis du SARS-Cov2 tout en consommant le moins d'ozone possible est préférentiellement envisagé. Le but de la collaboration VEOLAUR/HOSPITALIA est d'équiper toutes les cliniques du réseau HOSPITALIA qui consomment 1 m³ par patient par jour, chaque clinique ayant une capacité moyenne de 150 patients.

Hier, le responsable du projet chez VEOLAUR, M. Ozauner, a été contacté par le responsable du projet chez HOSPITALIA. Il a appris qu'HOSPITALIA a interrogé son Conseil en Propriété Industrielle pour étudier la liberté d'exploitation du projet en France.

Le responsable du projet chez HOSPITALIA a entendu sur BFM TV qu'il existe un débat sur la « levée des brevets », brevets en lien avec la pandémie. Ce sujet a été porté auprès de l'OMC par l'Inde et l'Afrique du Sud et ces pays sont soutenus par les Etats-Unis en faveur de cette « levée ». En France, on parle également d'un système de licence qui permettrait d'exploiter des brevets dans le contexte de la pandémie. C'est là tout ce qu'il a compris. Il ne s'y connaît pas du tout en matière de brevets mais ces informations l'ont suffisamment inquiété pour qu'il sollicite son CPI afin de s'assurer que l'installation du dispositif de VEOLAUR dans le réseau HOSPITALIA ne posera aucun « problème de brevet » qui surtout pourrait faire mauvaise presse.

Le CPI d'HOSPITALIA a identifié un brevet européen EP1234567 validé en France et en vigueur en France et quatre antériorités à ce brevet européen. M.Ozauner vous contacte aujourd'hui même et vous a joint à son courriel le brevet européen EP1234567, la demande de brevet français FR1123456 et 3 documents notés D1, D2, D3 et vous a indiqué qu'il n'a pas en sa possession l'une des antériorités mais que le CPI d'HOSPITALIA est d'avis qu'elle reproduit l'objet des revendications 1, 2 et 3 en utilisant des taux de peroxyde de sodium inférieurs à 2 mg/l.

M. Ozauner a été surpris de ce brevet déposé par une université française spécialisée dans l'agronomie. En pianotant sur internet, il a découvert que cette université propose certains de ses brevets en licence et que les term sheets sont directement accessibles en ligne

Il vous a envoyé le term sheet relatif au brevet EP1234567 mis en ligne en novembre 2020. M. Ozauneur est au fait des dispositifs de traitement de l'eau mis en oeuvre en France et il est persuadé que l'Université d'Agronomie de Grenoble n'exploite pas ce brevet de façon directe ou indirecte.

QUESTIONS

Vous donnerez votre avis sur la validité du brevet EP1234567 vis-à-vis de chacun des documents de l'état de la technique (Notation : 9 points)

En faisant abstraction de vos conclusions sur la validité, vous donnerez votre avis quant au risque de contrefaçon auquel s'exposent votre client VEOLAUUR et son partenaire HOSPITALIA (Notation : 5 points)

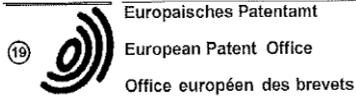
En tenant à présent compte de votre avis sur la validité, pour quels modes de réalisation testés avec HOSPITALIA mettriez-vous en garde votre client ? (Notation : 2 points)

Que constatez-vous à la lecture du term sheet proposé par l'Université d'Agronomie de Grenoble ?

Existe-t-il selon vous des dispositions spécifiques qui pourraient être activées dans le contexte exceptionnel de cette pandémie pour contracter en France une licence du brevet EP1234567 avec son titulaire qui ne l'exploite pas ? (Notation : 4 points)

DOCUMENTS ACCOMPAGNANT LE PRESENT SUJET :

1. Brevet EP1 234 567
2. Demande de Brevet FR1 123 456
3. D1 : FR 2 585 317 (déchu)
4. D2 : EP 1 379 920 (déchu)
5. D3 : EP 960 899 (déchu)
6. Term sheet (liste de conditions)



Numéro de publication : **1 234 567 B1**

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Date de publication du fascicule de brevet :

15.01.20 Bulletin 20/03

Numéro de dépôt: **18123456.1**

Int. Cl.: **C02F 1/78, C02F 1/72**

Date de dépôt: **08.02.18**

Priorité: **08.02.2017 FR 1711234**

Date de publication de la demande:
11.08.18 Bulletin 17/26

Mention de la délivrance du brevet :
15.01.20 Bulletin 20/03

Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL PT SE

Titulaire: **Université d'Agronomie de Grenoble**

Inventeur : **Eric Water**

Mandataire :

Procédé de traitement de l'eau destiné à éliminer les virus et les pesticides.

Procédé de traitement de l'eau permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on injecte uniquement l'ozone dans l'eau à traiter puis, dans une deuxième étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le peroxyde.

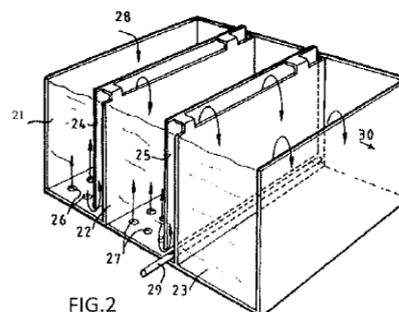


FIG.2

La présente invention concerne un procédé de traitement de l'eau et notamment un procédé permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides.

- 5 Parmi les principaux contaminants de l'eau on trouve actuellement des pesticides et tout particulièrement des pesticides azotés tels que l'atrazine et la simazine qui sont utilisés en grandes quantités en agriculture.

J.P. Duguet et coll. (Removal of atrazine from the river Seine by the ozone-hydrogen peroxide combination in a full scale plant. 10th Ozone World Congress, Monaco, mars 1991) ont proposé, pour éliminer des pesticides tels que l'atrazine, un traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Un tel traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène avait déjà été utilisé pour éliminer de l'eau, des odeurs et des goûts (par exemple D.W. Ferguson et coll., AWWA, Avril 1990, 181). En pratique, dans un tel procédé, on injecte d'abord le peroxyde d'hydrogène dans l'eau puis on injecte l'ozone dans cette eau.

- 10
15 On a par ailleurs décrit dans FR-A-2 585 317 un procédé de traitement de l'eau destiné à dégrader les matières organiques contenues dans l'eau et qui consiste essentiellement à injecter successivement dans l'eau de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène, puis à nouveau de l'ozone.

La présente invention est basée sur la découverte qu'il est possible d'obtenir une élimination plus efficace des pesticides si, au lieu d'effectuer un traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, on effectue d'abord le traitement par l'ozone et on n'injecte qu'ensuite le peroxyde d'hydrogène, à un moment où l'eau contient encore de l'ozone. La présente invention est également basée sur la découverte qu'un tel traitement permet de réduire significativement la quantité d'ozone à injecter dans la solution à traiter.

- 20
25 La présente invention a ainsi pour objet un procédé de traitement de l'eau permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on injecte uniquement l'ozone dans l'eau à traiter puis, dans une deuxième étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le peroxyde.

On injecte avantageusement le peroxyde dans l'eau traitée par l'ozone qui contient encore de 0,4 à 3 mg/l d'ozone et de préférence de 0,5 à 1,5 mg/l d'ozone et poursuit son action oxydante sur les pesticides ou virus. Dans ces conditions et pour optimiser le traitement sur les pesticides, on utilise une concentration en peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,8 et 1,5 mg/l. Pour optimiser le traitement sur les virus, on utilise une concentration en peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,3 et 0,5 mg/l.

- 30
35 Par élimination substantielle des virus et élimination substantielle des pesticides, on désigne une élimination qui répond aux normes européennes (0,1 µg/l par substance individualisée et 0,5 µg/l au total). Par peroxyde, on désigne le peroxyde d'hydrogène ainsi que les peroxydes métalliques tels que le peroxyde de sodium, qui ont une activité équivalente à celle du peroxyde d'hydrogène.

- Le procédé selon l'invention permet en outre d'effectuer de façon simple dans la première étape une élimination substantielle des virus, alors que dans le procédé où l'on injecte l'ozone dans de l'eau contenant le peroxyde d'hydrogène, il faut contrôler étroitement les paramètres et notamment le rapport O_3/H_2O_2 ainsi que la teneur résiduelle en ozone. Cela permet en particulier d'éviter les problèmes de dégazage et supprime les éventuelles "embolies" sur les filtres. En pratique, on peut injecter des quantités réduites d'ozone, soit 20 mg/l d'ozone pour un temps de traitement de 4 minutes. Il a été observé que l'activité virucide du procédé de l'invention est conservée pour des quantités d'ozone comprises entre 5 et 8mg/l d'eau à traiter pour un même temps de traitement.
- 5
- 10 Le procédé selon l'invention présente en outre l'avantage de pouvoir être adapté sans difficulté sur les installations d'ozonation existantes. Pour cela, il suffit de disposer à la sortie du bac d'ozonation une canne d'injection par laquelle est injecté le peroxyde, avantageusement après dilution par de l'eau de façon à injecter un volume relativement important, ce qui facilite le mélange peroxyde/ eau ozonée.
- 15 Pour les nouvelles installations, le procédé selon l'invention permet de diminuer considérablement le volume de ces installations car les installations d'ozonation sont maintenant de taille réduite.
- Le procédé selon l'invention permet en outre d'effectuer une régulation du traitement par le peroxyde en mesurant le potentiel redox à la fin de la deuxième étape.
- 20 On décrira ci-après l'invention de façon plus détaillée en se référant aux figures, sur lesquelles :
la Fig. 1 est un schéma d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
la Fig. 2 est une vue schématique en perspective d'une installation modifiée pour la mise en œuvre du procédé.
- 25 L'installation représentée sur la Fig. 1 comprend deux colonnes 1 et 2 d'ozonation. L'eau à traiter est introduite en haut de la colonne 1 par une conduite 3. Les dispositifs d'injection 4 et 5 alimentés en air ozoné par l'intermédiaire d'une conduite 6 sont disposés au bas des colonnes 1 et 2. L'eau à traiter circule de haut en bas dans la colonne et elle est renvoyée par une conduite 7 vers le haut de la colonne 2. L'air ozoné est évacué par une conduite 3.
- 30 L'eau ozonée sort au bas de la colonne 2 par une conduite 9 dans laquelle est injectée un mélange d'eau et de peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une conduite 10.
- La conduite 9 amène le mélange en haut d'une colonne 11 de traitement par le peroxyde d'hydrogène. L'eau traitée est évacuée au bas de la colonne 11 par une canalisation 12.
- On a réalisé des essais dans une installation pilote de ce type, les conditions étant les suivantes :
- 35 débit d'eau : 450 l/h
débits d'air : 2 x 100 NI/h
taux d'ozone appliqué : 20 mg/l
résiduel d'ozone avant injection de H_2O_2 : 0,93 mg/l

concentration d' H_2O_2 injecté : 0,82 mg/l

temps de contact par colonne : environ 4 minutes.

Les résultats obtenus ont été les suivants avec une concentration à l'entrée en atrazine de 500 ng/l :

- 5 taux de réduction de la concentration en atrazine
sans injection de peroxyde : 67 %
avec injection de peroxyde : 92 %
résiduel après traitement couplé :
 O_3 : 0 mg/l
- 10 H_2O_2 : 0,11 mg/l.

On a réalisé des seconds essais dans la même installation pilote, les conditions étant identiques aux précédentes sauf en ce que la concentration d' H_2O_2 injecté est de 0,42 mg/l.

- 15 Les résultats obtenus ont été les suivants avec une concentration à l'entrée en virus de type SRAS de 800 ng/l :

- Taux de réduction de la concentration en virus

sans injection de peroxyde : 23%

avec injection de peroxyde : 95%

- 20 Des efficacités similaires ont été obtenues (entre 90 et 96% de réduction de la concentration en virus) pour un taux d'ozone injecté dans l'eau contenant encore de l'ozone qui est bien inférieur, entre 5 et 8 mg/l.

L'installation représentée sur la Fig. 2 est une installation existante modifiée pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

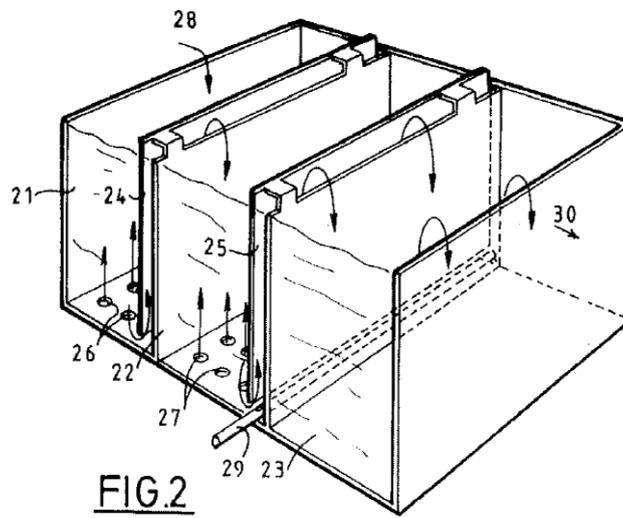
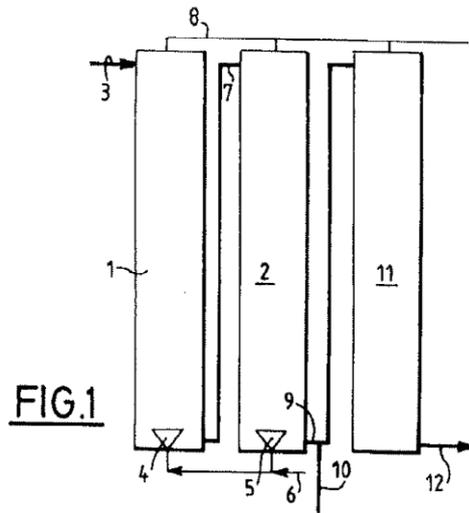
- 25 L'installation comprend trois cuves parallèles 21, 22 et 23 et entre les cuves 21 et 22 et les cuves 22 et 23, sont ménagés des couloirs verticaux 24 et 25. Des dispositifs d'injection 26 et 27 alimentés en air ozoné sont disposés au fond des cuves 1 et 2. L'eau à traiter se déverse sur le bord 28 de la cuve 1 et circule vers le bas dans cette cuve. Elle y subit une première ozonation. L'eau passe ensuite dans le couloir 24 et elle se déverse dans la cuve 22 où l'ozonation se poursuit.

- 30 Au bas du couloir 25 est disposée une canne d'injection 29 comportant des orifices d'injection régulièrement répartis (par exemple des orifices de 2,5 mm espacés de 100 mm et inclinés de 45° par rapport à la verticale). Par ces orifices est injecté un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'eau.

- 35 Le mélange eau ozonée/péroxyde d'hydrogène remonte par le couloir 25 pour se déverser dans la cuve 23 où s'effectue le traitement par le peroxyde d'hydrogène. L'eau traitée est évacuée en 30.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de l'eau permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on injecte uniquement l'ozone dans l'eau à traiter puis, dans une deuxième étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le peroxyde.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on injecte le peroxyde dans l'eau traitée contenant encore de 0,4 à 3 mg/l d'ozone.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on injecte le peroxyde dans l'eau traitée contenant encore de 0,5 à 1,5 mg/l d'ozone.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le peroxyde est du peroxyde d'hydrogène et en ce que la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène qui est injectée dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone est comprise entre 0,8 et 1,5 mg/l.
- 15 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde est du peroxyde d'hydrogène en solution et la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène qui est injectée dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone est comprise entre 0,3 et 0,5 mg/l.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 5, caractérisé en ce que la concentration en ozone injectée dans l'eau à traiter est comprise entre 5 et 8 mg/l.



4

5

D2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

1123456

N° d'enregistrement national :

17 11234

Int Cl : C 02 F 1/78, 1/50

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**A1**

Date de dépôt: 08.02.2017.

Priorité:

Date de la mise à disposition du public
de la demande : 09.08.2018 Bulletin 18125.

Liste des documents cités dans le rapport
de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

Demandeur(s) : Université d'Agronomie de Grenoble

Inventeur(s) : Eric Water

Titulaire(s) :

Mandataire :

Procédé de traitement de l'eau destiné à éliminer les virus et les pesticides.

Procédé de traitement de l'eau permettant à la fois élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on injecte uniquement l'ozone dans l'eau à traiter puis, dans une deuxième étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le peroxyde.

1

La présente invention concerne un procédé de traitement de l'eau et notamment un procédé permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides.

5

Parmi les principaux contaminants de l'eau on trouve actuellement des pesticides et tout particulièrement des pesticides azotés tels que l'atrazine et la simazine qui sont utilisés en grandes quantités en agriculture. Récemment, J P Duguet et coll (Removal of atrazine from
10 the river Seine by the ozone-hydrogen peroxide combination in a full scale plant 10th Ozone World Congress, Monaco, mars 1991) ont proposé, pour éliminer des pesticides tels que l'atrazine, un traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Un tel traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène avait déjà été utilisé
15 pour éliminer de l'eau, des odeurs et des goûts (par exemple D W Ferguson et coll, AWWA, Avril 1990, 181). En pratique, dans un tel procédé, on injecte d'abord le peroxyde d'hydrogène dans l'eau puis on injecte l'ozone dans cette eau.

20 On a par ailleurs décrit dans FR-A-2 234 567 un procédé de traitement de l'eau destiné à dégrader les matières organiques contenues dans l'eau et qui consiste essentiellement à injecter successivement dans l'eau de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène, puis à nouveau de l'ozone.

25 La présente invention est basée sur la découverte qu'il est possible d'obtenir une élimination plus efficace des pesticides si, au lieu d'effectuer un traitement simultané par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, on effectue d'abord le traitement par l'ozone et on n'injecte qu'ensuite le peroxyde d'hydrogène, à un moment où l'eau
30 contient encore de l'ozone. La présente invention est également basée sur la découverte qu'un tel traitement permet de réduire significativement la concentration d'ozone à injecter dans la solution à traiter.

35 La présente invention a ainsi pour objet un procédé de traitement de l'eau permettant à la fois une élimination substantielle des virus et une élimination substantielle des pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on injecte uniquement l'ozone dans
40 l'eau à traiter puis, dans une deuxième étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le peroxyde.

On injecte avantageusement le peroxyde dans l'eau traitée par l'ozone qui contient encore de 0,4 à 3 mg/l d'ozone et de préférence de 0,5 à

2

1,5 mg/l d'ozone et poursuit son action oxydante sur les pesticides ou virus. On utilise dans ces conditions une concentration en peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,8 et 1,5 mg/l.

- 5 Par élimination substantielle des virus et élimination substantielle des pesticides, on désigne une élimination qui répond aux normes européennes (0,1 µg/l par substance individualisée et 0,5 µg/l au total). Par peroxyde, on désigne le peroxyde d'hydrogène ainsi que les peroxydes métalliques tels que le peroxyde de sodium, qui ont une
- 10 activité équivalente à celle du peroxyde d'hydrogène.

Le procédé selon l'invention permet en outre d'effectuer de façon simple dans la première étape une élimination substantielle des virus, alors que dans le procédé où l'on injecte l'ozone dans de l'eau

15 contenant le peroxyde d'hydrogène, il faut contrôler étroitement les paramètres et notamment le rapport O_3/H_2O_2 ainsi que la teneur résiduelle en ozone. Cela permet en particulier d'éviter les problèmes de dégazage et supprime les éventuelles "embolies" sur les filtres.

- 20 En pratique, on peut injecter des quantités réduites d'ozone, soit généralement 20 mg/l d'ozone pour un temps de traitement de 4 minutes.

Le procédé selon l'invention présente en outre l'avantage de pouvoir être adapté sans difficulté sur les installations d'ozonation

25 existantes.

Pour cela, il suffit de disposer à la sortie du bac d'ozonation une canne d'injection par laquelle est injecté le peroxyde, avantageusement après dilution par de l'eau de façon à injecter un

30 volume relativement important, ce qui facilite le mélange peroxyde eau ozonée.

Pour les nouvelles installations, le procédé selon l'invention permet de diminuer considérablement le volume de ces installations car les

35 installations d'ozonation sont maintenant de taille réduite.

Le procédé selon l'invention permet en outre d'effectuer une régulation du traitement par le peroxyde en mesurant le potentiel redox à la fin de la deuxième étape.

- 40 On décrira ci-après l'invention de façon plus détaillée en se référant aux figures, sur lesquelles: la Fig 1 est un schéma d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, la Fig 2 est une vue schématique en perspective d'une installation modifiée pour la

3

mise en œuvre du procédé.

L'installation représentée sur la Fig 1 comprend deux colonnes 1 et 2 d'ozonation. L'eau à traiter est introduite en haut de la colonne 1 par une conduite 3. Les dispositifs d'injection 4 et 5 alimentés en air ozoné par l'intermédiaire d'une conduite 6 sont disposés au bas des colonnes 1 et 2. L'eau à traiter circule de haut en bas dans la colonne et elle est renvoyée par une conduite 7 vers le haut de la colonne 2. L'air ozoné est évacué par une conduite 3.

10

L'eau ozonée sort au bas de la colonne 2 par une conduite 9 dans laquelle est injectée un mélange d'eau et de peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une conduite 10.

15 La conduite 9 amène le mélange en haut d'une colonne 11 de traitement par le peroxyde d'hydrogène. L'eau traitée est évacuée au bas de la colonne 11 par une canalisation 12.

On a réalisé des essais dans une installation pilote de ce type, les conditions étant les suivantes :

20 débit d'eau: 450 l/h
débits d'air: 2 x 100 Nl/h
taux d'ozone appliqué: 20 mg/l
résiduel d'ozone avant injection de H₂O₂: 0,93 mg/l
25 concentration d'H₂O₂ injecté: 0,82 mg/l
temps de contact par colonne: environ 4 minutes.

Les résultats obtenus ont été les suivants avec une concentration à l'entrée en atrazine de 500 ng/l:

30 taux de réduction de la concentration en atrazine sans injection de peroxyde: 67 %
avec injection de peroxyde: 92 %
résiduel après traitement couplé: O₃: 0 mg/l H₂O₂: 0,11 mg/l.

35 L'installation représentée sur la Fig 2 est une installation existante modifiée pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

L'installation comprend trois cuves parallèles 21, 22 et 23 et entre les cuves 21 et 22 et les cuves 22 et 23, sont ménagés des couloirs verticaux 24 et 25. Des dispositifs d'injection 26 et 27 alimentés en air ozoné sont disposés au fond des cuves 1 et 2.

40 L'eau à traiter se déverse sur le bord 28 de la cuve 1 et circule vers le bas dans cette cuve. Elle y subit une première ozonation. L'eau

4

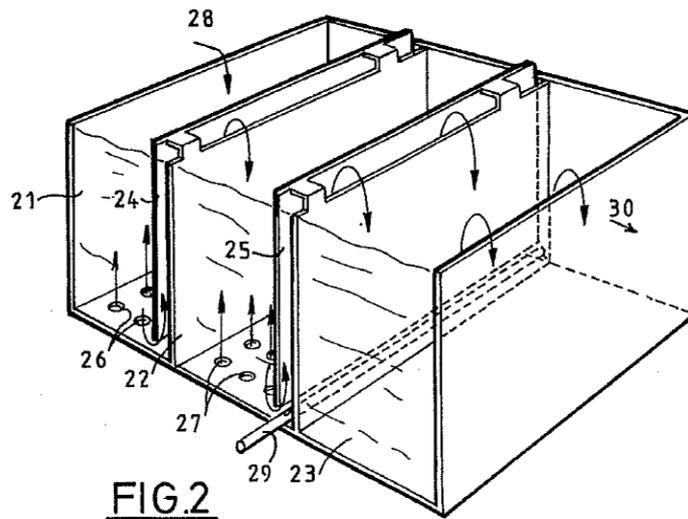
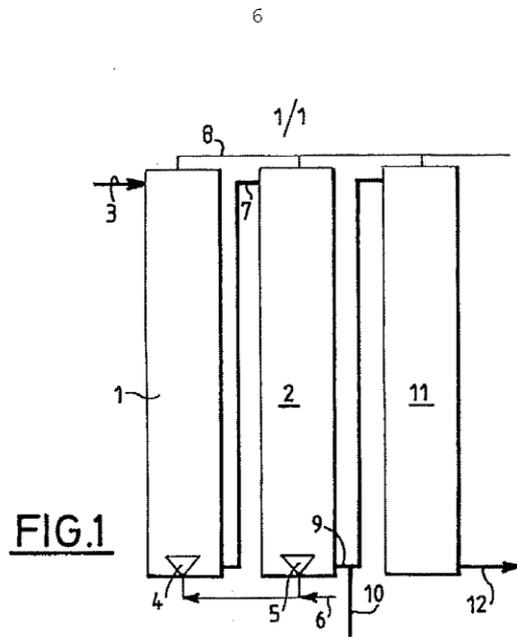
5 passe ensuite dans le couloir 24 et elle se déverse dans la cuve 22 où l'ozonation se poursuit.

5 Au bas du couloir 25 est disposée une canne d'injection 29 comportant des orifices d'injection régulièrement répartis (par exemple des orifices de 2,5 mm espacés de 100 mm et inclinés de 45° par rapport à la verticale. Par ces orifices est injecté un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'eau.

10 Le mélange eau ozonée/péroxyde d'hydrogène remonte par le couloir 25 pour se déverser dans la cuve 23 où s'effectue le traitement par le peroxyde d'hydrogène. L'eau traitée est évacuée en 30.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de l'eau permettant à la fois une élimination
5 substantielle des virus et une élimination substantielle des
pesticides, du type comprenant à la fois un traitement par l'ozone et
par un peroxyde, caractérisé en ce que, dans une première étape, on
injecte uniquement l'ozone dans l'eau à traiter puis, dans une deuxième
10 étape, dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone on injecte le
peroxyde.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on injecte
le peroxyde dans l'eau traitée contenant encore de 0,4 à 3 mg/l
15 d'ozone.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on injecte
le peroxyde dans l'eau traitée contenant encore de 0,5 à 1,5 mg/l
d'ozone.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le peroxyde est sous forme de peroxyde
d'hydrogène et en ce que la concentration de la solution de peroxyde
d'hydrogène injectée dans l'eau traitée contenant encore de l'ozone
est comprise entre 0,8 et 1,5 mg/l.
25



D3

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

N° de publication : **2 585 317**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

N° d'enregistrement national : **91 15943**

Int Cl⁹ : C 02 F 1178, 1150

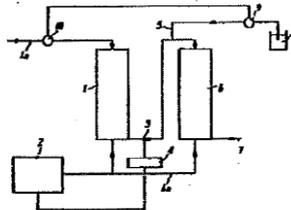
DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

<p>Date de dépôt: 20.12.91.</p> <p>Priorité:</p> <p>Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.06.93 Bulletin 93125.</p> <p>Liste des documents cités dans le rapport de recherche : <i>Se reporter à la fin du présent fascicule.</i></p> <p>Références à d'autres documents nationaux apparentés :</p>	<p>Demandeur(s) : <i>Société dite: EGAZ</i></p> <p>Inventeur(s) : Guy GAZ</p> <p>Titulaire(s) :</p> <p>Mandataire :</p>
--	---

Procédé de traitement de l'eau par l'ozone

Procédé de traitement de l'eau à l'ozone, caractérisé en ce que, à un moment précis qui est celui où l'action oxydante de l'ozone sur la matière organique présente dans l'eau à traiter a atteint son maximum et lorsqu'il ne reste plus que des matières difficilement oxydables dans l'eau, une solution de peroxyde est ajoutée à l'eau ozonée avant de poursuivre le traitement à l'ozone. Le moment précis du traitement à l'ozone auquel la solution de peroxyde est ajoutée est déterminé en mesurant un paramètre dont la valeur optimale est choisie en fonction de la qualité finale de l'eau traitée, la quantité de peroxyde ajoutée étant elle-même définie en partant de cette valeur et variant en fonction du débit d'eau à traiter. Le paramètre utilisé peut être la densité optique mesurée en lumière ultraviolette, le peroxyde utilisé étant le peroxyde d'hydrogène.



La présente invention concerne un procédé de traitement des eaux par l'ozone, applicable plus particulièrement aux eaux de surface et aux eaux de forage.

5 L'utilisation de l'ozone en traitement des eaux est bien connue, l'ozone permettant de réaliser, outre la désinfection des eaux, une dégradation des matières organiques qu'elles contiennent par oxydation partielle de celles-ci. Cependant, dans le cas où l'eau à traiter contient des matières organiques difficilement oxydables, on est amené à utiliser des quantités d'ozone très importantes pour, à partir d'un
10 certain moment, une efficacité pratiquement nulle et donc un gaspillage d'ozone.

De nombreux auteurs ont comparé l'efficacité de l'ozone à celle du peroxyde d'hydrogène comme oxydants des matières organiques mais, dans la pratique, l'ozone est utilisé, pour diverses raisons, de préférence
15 au peroxyde d'hydrogène.

La présente invention consiste en un procédé de traitement des eaux par l'ozone, caractérisé en ce que, à un moment précis du traitement, on ajoute à l'eau ozonée une solution d'un peroxyde avant de poursuivre le traitement par l'ozone.

20 Le moment précis du traitement par l'ozone, auquel on ajoute la solution de peroxyde est déterminé par la mesure d'un paramètre dont la valeur optimale est choisie en fonction de la qualité de l'eau traitée, la quantité de peroxyde ajoutée étant elle-même définie à partir de cette valeur et variant en fonction du débit d'eau à traiter.

25 On utilise de préférence du peroxyde d'hydrogène; tout autre peroxyde minéral ou organique peut cependant être utilisé sans sortir du cadre de l'invention.

Suivant l'invention, la quantité de peroxyde utilisé varie, dans le cas du H₂O₂ entre 1 et 2 mg d'H₂O₂ par litre d'eau à traiter.

30 Le paramètre mesure, déterminant le moment précis du traitement par l'ozone où l'on ajoute le peroxyde à l'eau ozonée, est avantageusement la densité optique mesurée en lumière ultraviolette.

Suivant une autre disposition de l'invention, le paramètre mesuré est la fluorescence ou tout autre paramètre, tel que la concentration en ozone résiduel ou tout paramètre spécifique de l'eau traitée,
35 permettant de connaître avec précision le moment où l'action oxydante de l'ozone sur les matières organiques a atteint son maximum et qu'il ne reste plus dans l'eau à traiter que les matières difficilement oxydables.

40 Le procédé suivant l'invention peut avantageusement être mis en œuvre au moyen d'une installation que l'on va décrire ci-après dans une forme de réalisation, donnée uniquement à titre d'exemple, et en référence à la figure unique du dessin annexé qui est un schéma par blocs de ladite installation.

45

L'eau à traiter est amenée sous un débit variable, par une canalisation la dans une colonne de contact 1 alimentée en air ozoné à partir d'un ozoneur 2. A la sortie de cette colonne un capteur 3 permet de déterminer le moment précis du procédé où est atteint le degré d'avancement critique à partir duquel la consommation d'ozone devient prohibitive. Ce capteur permet de mesurer le paramètre d'asservissement choisi par exemple la densité optique en lumière ultraviolette.

Le capteur utilisé est, dans l'exemple traité, un spectrophotomètre automatisé basé sur la mesure de l'absorption de la lumière ultraviolette par les matières organiques contenues dans l'eau à traiter (MALLEVIALLE, J; FIESSINGER iF.; SEMET P. ; BIGOIT M. 'Capteurs industriels pour la mesure en continu des paramètres organiques-globaux et pour la mesure séquentielle des paramètres organiques spécifiques" 2nd World Congress of Chemical Engineering. Montréal, Canada. 4/9

Octobre 1981, p 79). Une lampe à mercure émet un rayonnement ultraviolet qui traverse une chambre remplie d'eau. L'atténuation de l'intensité lumineuse est mesurée au moyen d'une diode. Un système automatique permet la neutralisation de l'ozone dissous qui absorbe lui aussi la lumière ultraviolette, le remplissage et la vidange de la chambre ainsi que son rinçage.

Un calculateur 4 compare la valeur du paramètre mesuré à la valeur optimale prédéterminée dudit paramètre ; un signal électrique est ensuite envoyé au niveau de l'ozoneur 2 pour modifier sa production d'ozone ce qui est réalisé en modifiant soit le débit d'air ozoné, soit la concentration en ozone dans l'air, ce que l'on obtient en agissant sur la valeur de la tension appliquée à l'ozoneur.

Quelles que soient les variations du débit d'eau à traiter, une fois atteinte la valeur mesurée correspondant à la valeur optimale prédéterminée, on introduit dans l'eau ozonée par une canalisation 5, la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire pour faciliter l'oxydation par l'ozone des matières organiques restant dans l'eau, par exemple des virus ou pesticides, cette oxydation s'effectuant dans une seconde colonne de contact 6 reliée à l'ozoneur 2 par la canalisation 6a. L'eau traitée sort par la canalisation 7. La solution de peroxyde d'hydrogène est introduite dans la canalisation 5 à partir d'un bac 8. Le débit de peroxyde est asservi au débit d'eau à traiter au moyen d'une pompe doseuse 9 et d'un débitmètre 10, disposé sur la canalisation la d'amenée à l'installation de l'eau à traiter.

Exemple

On a traité une eau de forage contenant 1, 6 mg/l de carbone organique total par

A - un traitement classique à l'ozone

B - un traitement suivant l'invention avec addition de peroxyde d'hydrogène à un moment précis du traitement, déterminé par mesure de la densité optique en lumière ultraviolette (absorbance 254 nm/mètre).

L'efficacité du traitement a été suivie par ailleurs par mesure du carbone organique total.

- 5 La solution de peroxyde utilisée contenait 1,13 mg H₂O₂/l H₂O. L'oxygène ozoné était introduit dans la première colonne de contact sous un débit de 6 l/min et la production d'ozone était de 12 mg/mn.

Les mesures de densité optique ont été effectuées à des intervalles de temps successifs correspondant à des quantités progressives d'ozone introduites dans l'eau à traiter.

- 10 Le moment optimal pour l'addition du peroxyde d'hydrogène se situe après introduction de 22 mg d'ozone par litre d'eau à traiter. En dessous de 20mg d'ozone par litre d'eau à traiter, la dégradation des matières organiques est insignifiante.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

15

Quantité d'ozone introduite en mg/l d'eau à traiter	Traitement A sans addition de H ₂ O ₂	Traitement B suivant l'invention avec addition de H ₂ O ₂ au moment optimal
	Absorbance 254 nm/m	Absorbance 254 nm/m
0	2,37	2,37
16	1,80	1,79
20	1,80	1,79
22	1,58	1,58
40	1,55	1,14
64	1,49	0,76
88	1,46	0,60
112	1,46	0,60
120	1,46	0,60
136	1,46	0,60
160	1,46	0,32

REVENDEICATIONS

1 Procédé de traitement d'eau par l'ozone, caractérisé en ce que, à un moment précis, qui est celui où l'action oxydante de l'ozone sur les matières organiques présentes dans l'eau à traiter a atteint son maximum et qu'il ne reste plus dans l'eau que des matières difficilement oxydables, on ajoute à l'eau ozonée une solution de peroxyde avant de poursuivre le traitement par l'ozone.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le moment précis du traitement par l'ozone auquel on ajoute la solution de peroxyde est déterminé par la mesure d'un paramètre dont la valeur optimale est choisie en fonction de la qualité finale de l'eau traitée, la quantité de peroxyde ajouté étant elle-même définie à partir de cette valeur et variant en fonction du débit d'eau à traiter.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le paramètre mesuré, déterminant le moment précis du traitement par l'ozone où l'on ajoute le peroxyde à l'eau ozonée, est la densité optique mesurée en lumière ultraviolette.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le paramètre mesuré, déterminant le moment précis du traitement par l'ozone où l'on ajoute le peroxyde à l'eau ozonée, est la fluorescence.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le peroxyde utilisé est du peroxyde d'hydrogène.

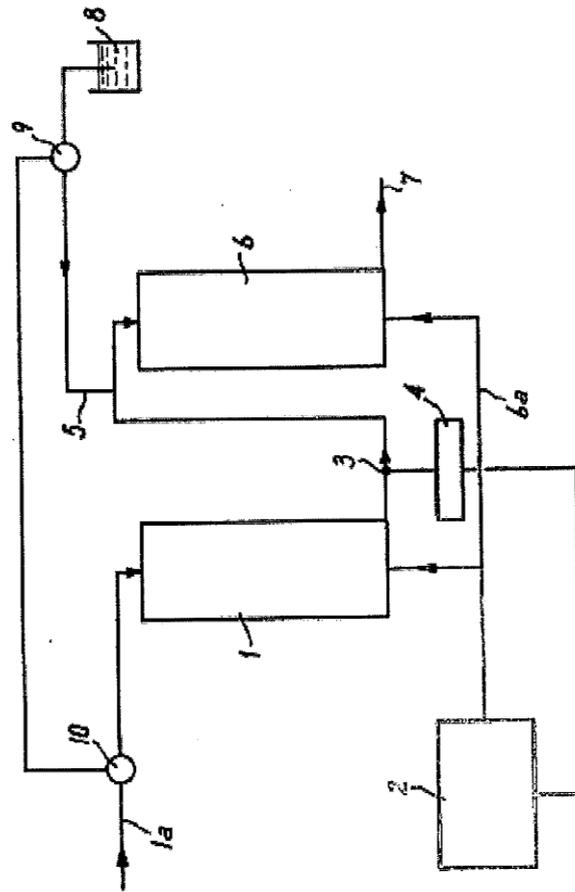
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène utilisé est comprise entre 1 et 2 mg/l d' H_2O_2 par litre d'eau à traiter.

7. Installation pour la mise en œuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte une première colonne de contact (1) alimentée en air ozoné et à laquelle est amenée l'eau à traiter, un moyen tel que capteur (3) disposé à la sortie de la colonne (1) pour la mesure du paramètre choisi, relié à un moyen pour la détermination de ce paramètre ledit capteur comparant la valeur mesurée à une valeur optimale prédéterminée, des moyens pour régler la quantité d'ozone admise dans l'installation pour l'obtention d'une valeur mesurée égale à la valeur optimale prédéterminée, une seconde colonne de contact (6) à laquelle est amenée eau ozonée, pour son traitement par le peroxyde provenant d'un bac (8) où il est en solution, bac relié, par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (9) à un débitmètre (10) placé sur la canalisation (1a) d'amenée d'eau à l'installation, de façon à régler le débit de peroxyde en fonction du débit d'eau à traiter.

8. Installation suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le capteur utilisé est un spectrophotomètre automatisé basé sur la

mesure de l'absorption de la lumière ultraviolette par les matières organiques contenues dans l'eau à traiter.

1/1



6

D4



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

@ Numéro de publication: **1 379 920**
A2

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 15403588.0

Int. Cl.⁵: C02F 1/78, C02F 1/72

Date de dépôt: 29.08.2015

Priorité:

Demandeur: **PARISIENNE DES EAUX**

Date de publication de la demande:
01.03.2017 Bulletin 17/12

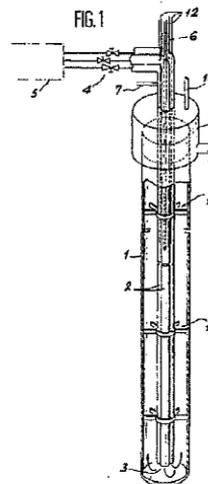
Inventeur: Paris, Jean-Marc

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

Mandataire:

Appareil pour la dissolution d'ozone dans un fluide

Appareil pour la dissolution d'ozone dans un fluide tel que l'eau, en vue de son traitement par l'ozone, par injection dans ce fluide d'air ozoné ou d'un gaz ozoné, comportant au moins un tube (2) disposé verticalement dans une enceinte tubulaire verticale (1) et communiquant avec cette enceinte par son extrémité inférieure (3) et par son extrémité supérieure avec des moyens (5, 6) d'amenée du fluide à traiter et de l'air ozoné ou du gaz ozoné, ladite enceinte tubulaire verticale est enfermée à ses deux extrémités et munie de moyens pour l'évacuation du fluide traité et de l'air, ou du gaz, ozoné en excès, caractérisé en ce qu'il est muni de moyens destinés à l'injection de peroxyde d'hydrogène, de façon à compléter la réaction d'oxydation par voie N radicalaire.



1

Le brevet européen 0 125 162 déposé le 18 Avril 1984 sous priorité française (brevet 83.07764 du 10 Mai 1983) concerne un appareil pour la dissolution d'ozone dans un fluide par injection dans ce fluide d'air ozoné ou d'un gaz tel qu'oxygène ozoné, utilisable en particulier pour le traitement à l'ozone d'eau, notamment d'eau destinée à la consommation humaine.

- 5 Cet appareil, comportant au moins un tube disposé verticalement dans une enceinte tubulaire verticale et communiquant avec cette enceinte par son extrémité inférieure et par son extrémité supérieure avec des moyens d'amenée du fluide à traiter et de l'air ozoné, ou du gaz ozoné est caractérisé notamment en ce que l'enceinte tubulaire verticale est de longueur très importante - pouvant aller de 10 à 100 mètres - par rapport à son diamètre, compris avantageusement entre 0,5 et 10 5 mètres.

La présente invention vise particulièrement l'utilisation d'un tel appareil pour la dissolution dans le fluide, notamment l'eau, à traiter, non seulement d'ozone, mais de tout composé susceptible de libérer des radicaux hydroxyle, en particulier de peroxyde d'hydrogène.

- 15 Les progrès dans la connaissance de la chimie de l'ozone, ont permis de mettre en évidence deux voies principales d'oxydation par l'ozone : la réaction directe par l'ozone moléculaire O_3 et la réaction par la voie dite "radicalaire", en particulier les réactions d'oxydation par le radical hydroxyle (OH).

- 20 L'ozone moléculaire a un potentiel d'oxydation élevée mais les réactions sont très sélectives et généralement lentes. Dans le cas du radical hydroxyle, le potentiel d'oxydation est supérieur à celui de l'ozone et les réactions sont rapides mais peu sélectives. De ce fait, l'oxydation radicalaire peut aller jusqu'à la minéralisation complète des matières organiques que l'on veut éliminer du fluide à traiter.

Ces radicaux peuvent être générés par différents systèmes tels que l'ozonation à pH basique, les combinaisons O_3/UV , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV .

- 25 Après étude en laboratoire de ces systèmes, l'oxydation par O_3/H_2O_2 a été testée avec succès pour la dépollution d'eau et a été retenue. On entend par dépollution de l'eau un traitement assurant une réduction substantielle des matières organiques de tout type, dont les pesticides et les virus.

Habituellement, l'oxydation radicalaire se fait en utilisant une cuve d'ozonation classique, le peroxyde d'hydrogène étant mélangé à l'eau à traiter avant passage dans la cuve.

Cependant cette façon d'opérer ne permet pas d'optimiser l'action du peroxyde d'hydrogène tout en réduisant sa consommation.

- 30 Dans ce but, il convient en effet :
- dans un premier temps, de réaliser une oxydation par l'ozone seule pour éliminer les matières facilement oxydables par l'ozone et en effectuant l'oxydation radicalaire dans un deuxième temps pour éliminer les matières ayant résisté à l'action de l'ozone,
 - compte tenu du fait que des réactions parasites se produisent lors de l'oxydation radicalaire, entre 35 les radicaux libres et le peroxyde d'hydrogène, il existe une concentration optimale en peroxyde d'hydrogène qui permet une oxydation optimale des matières organiques tout en mettant en oeuvre la quantité minimale de peroxyde d'hydrogène maintenant une concentration optimale en peroxyde d'hydrogène dans l'appareil où a lieu l'oxydation. Il est donc nécessaire d'effectuer une introduction dans l'appareil du peroxyde d'hydrogène avec une répartition optimale dans l'espace et donc dans le 40 temps,

- enfin, si les réactions d'oxydation radicalaires sont très rapides, il n'en est pas de même, de la vitesse de transfert de l'ozone dans l'eau. En l'espèce, la dissolution de l'ozone est, pour le résultat global dans le temps, le seul facteur limitant et, si l'on peut disposer d'un appareil où l'opération s'effectue le plus rapidement possible, la réaction sera au total, améliorée et le volume de l'appareil réduit.

- 5 L'appareil revendiqué dans le brevet européen susmentionné 0 125 162 permet de satisfaire ces différentes conditions et desiderata.

En effet, la conception de cet appareil permet d'obtenir des rendements dans la dissolution d'ozone, de 85 à 100 % pour un temps de contact extrêmement court, de l'ordre de 1 minute, ce qui revient à dire qu'un tel appareil permet de réduire au minimum dans le temps le transfert de l'ozone et donc améliorer l'oxydation des matières organiques indésirables.

10

En outre, il se prête particulièrement bien à une injection étagée et harmonieusement répartie du peroxyde d'hydrogène dans le flux du liquide déjà traité par l'ozone.

Une telle injection peut être réalisée par tout moyen quelconque convenable. On a décrit ci-après, à titre d'exemple non limitatif, un dispositif d'injection, en référence aux Figures 1 et 2 du dessin annexé.

15

L'appareil est constitué par une enceinte tubulaire verticale fermée 1 dans laquelle plonge un faisceau de tubes verticaux 2 communiquant par leur extrémité inférieure 3 avec l'enceinte et, par des vannes tout ou rien 4 avec la canalisation 5 d'amenée d'eau à traiter.

L'air ozoné ou le gaz ozoné est introduit dans la partie supérieure de chaque tube par des canalisations 6 à une concentration comprise entre 18 et 25 mg/l d'eau à traiter.

20

Il est prévu, à proximité de l'extrémité inférieure ou supérieure du faisceau tubulaire, une canalisation 7 pour l'introduction d'un fluide annexe, tel que par exemple un catalyseur.

Des pales 11 fixent le faisceau de tubes à la paroi de l'enceinte 1 et assurent en outre un mouvement de rotation du fluide remontant dans l'enceinte à sa sortie du faisceau de tubes, ce qui augmente le temps de contact entre l'air ozoné ou le gaz ozoné avec le fluide à traiter.

25

Conformément à l'invention, le peroxyde d'hydrogène, à une concentration comprise entre 0,2 et 2 mg/l, est amené à l'appareil par des tubes ou cannes 12, de même longueur dans l'exemple traité, plongeant, comme on le voit particulièrement sur la Figure 2, dans les tubes verticaux 2 véhiculant l'eau à traiter et dans lesquels débouchent également les canalisations amenant l'ozone en vue de son transfert dans l'eau.

30

Les cannes peuvent également être de longueur différente, ce qui permet d'introduire le peroxyde d'hydrogène aux niveaux choisis pour réaliser l'étagement voulu de son injection dans le courant d'eau ozonée.

35

Dans l'exemple décrit et représenté, l'injection du peroxyde d'hydrogène a lieu dans la branche descendante de l'appareil. Elle peut également être réalisée dans sa branche ascendante, c'est-à-dire dans l'espace annulaire compris entre les tubes 2 et l'enceinte 1.

Des résultats très satisfaisants ont été observés pour une concentration de peroxyde d'hydrogène de 0,45 mg/l, un taux global d'ozone appliqué de 20 mg/l d'eau à traiter, et un taux d'ozone résiduel dans l'eau en cours de traitement au point d'introduction du peroxyde d'hydrogène de 2,5mg/l.

40

En outre, on peut utiliser un système d'injection constitué par une ou des couronnes (non représentées), étagées, ces couronnes étant munies d'orifices et entourant l'enceinte 1. Ces couronnes sont alimentées en peroxyde d'hydrogène par une pompe classique. Le diamètre de leurs orifices est

3

calculé de façon à optimiser les quantités de peroxyde d'hydrogène injectées, par exemple à chaque étage.

5 Cependant il va de soi que l'injection du peroxyde d'hydrogène peut être réalisée à la fois dans la branche descendante et dans la branche ascendante de l'appareil au même niveau, ou à des niveaux différents dans chaque branche.

D'ailleurs l'invention n'est en aucune façon limitée à la forme de réalisation décrite et représentée mais peut donner lieu à de nombreuses variantes d'exécution sans que, ce faisant, on sorte de son cadre.

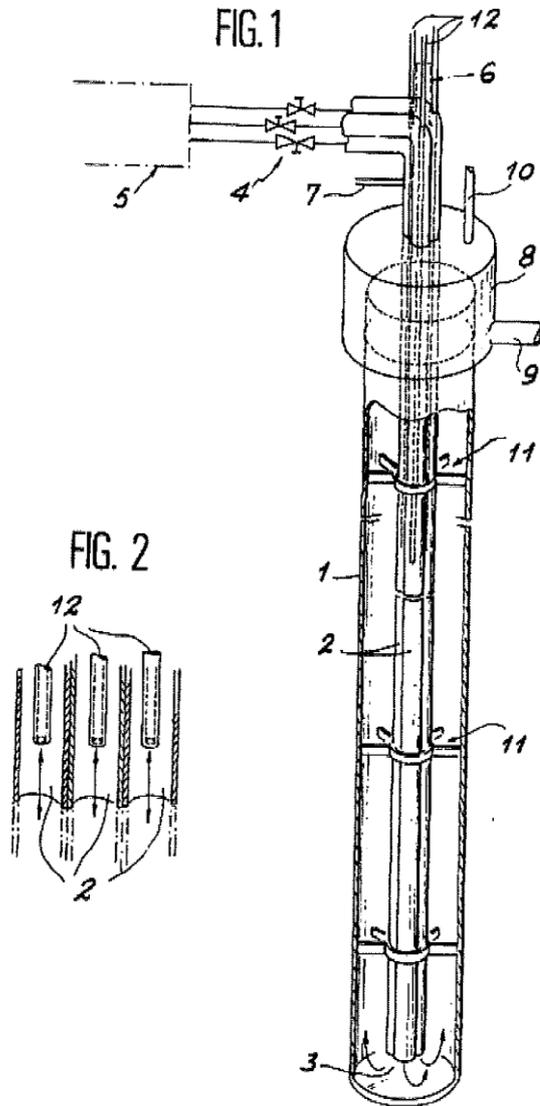
10

4

RENDICATIONS

1. Appareil pour la dissolution d'ozone dans un fluide tel que l'eau, en vue de son traitement par l'ozone, par injection dans ce fluide d'air ozoné ou d'un gaz ozoné, comportant au moins un tube disposé verticalement dans une enceinte tubulaire verticale et communiquant avec cette enceinte par son extrémité inférieure et par son extrémité supérieure avec des moyens d'amenée du fluide à traiter et de l'air ozoné ou du gaz ozoné, ladite enceinte tubulaire verticale est enfermée à ses deux extrémités et munie de moyens pour l'évacuation du fluide traité et de l'air, ou du gaz, ozoné en excès, caractérisé en ce qu'il est muni de moyens destinés à l'injection de peroxyde d'hydrogène, de façon à compléter la réaction d'oxydation par voie radicalaire.
2. Appareil suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens d'injection du peroxyde d'hydrogène sont conçus et/ou agencés de façon à réaliser une injection, étagée dans l'espace et le temps, du peroxyde d'hydrogène.
3. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est injecté, soit dans la branche ascendante, soit dans la branche descendante de l'appareil, soit à la fois dans l'une et l'autre branche, au même niveau ou à des niveaux différents.
4. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'injection du peroxyde d'hydrogène est réalisée au moyen d'une ou plusieurs cannes ou tubes de même longueur ou de longueur différente, pénétrant dans le ou les tubes où s'opère le transfert de l'ozone dans le fluide tel que l'eau, à traiter, et débouchant dans ce ou ces tubes, au même niveau ou à des niveaux différents suivant la longueur des cannes ou tubes.
5. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'injection du peroxyde d'hydrogène est réalisée dans la branche ascendante de l'appareil au moyen de couronnes alimentées en peroxyde d'hydrogène et percées d'orifices débouchant dans l'espace situé entre les tubes et l'enceinte qui les contient, les dimensions et/ou l'étagement de ces orifices étant choisis de façon à obtenir l'injection optimale du peroxyde d'hydrogène.

5



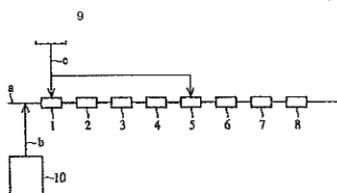
D5

Europäisches Patentamt	
(19)	European Patent Office
Office européen des brevets	
EP 0 960 899 A1	
EUROPEAN PATENT APPLICATION	
(43) Date of publication: 01.12.1999 Bulletin 1999/48	(51) Int. Cl. ⁶ : C02F 1/78, C02F 1/72
(21) Application number: 99110297.1	
(22) Date of filing: 27.05.1999	
(84) Designated Contracting States: AT BE CH CV DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PTSE Designated Extension States: AL LT LVMKRO SI	(74) Representative: KULTZ AND PARTNERS Postfach 87 06 25 81633 München (DE)
(30) Priority: 29.05.1998 JP 18961898	
(71) Applicant: KUBSHI Tokyo 100-8310 (JP)	
(72) Inventors: Yasinaga, Nozi,	

(54) Method and apparatus for waste water treatment using ozone and hydrogen peroxide

(57) Effluent flows in a piping, and hydrogen peroxide stored in a hydrogen peroxide reservoir (10) is supplied into the effluent. Ozone gas (concentration of 30 to 300 mg/l.e) generated in an ozone generating apparatus (9) is delivered through a branched piping to at least two ozone supplying points (1, 5) and is supplied into the effluent. The resolved ozone and the supplied hydrogen peroxide react in the effluent to generate hydroxyl radicals. The hydroxyl radicals react with the materials in the effluent to decompose organic components and to remove them. In the method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, in which ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, one of the following quantities is set in a range where the value of ΔTOC and/or the value of $\Delta\text{O}_3 / \Delta\text{TOC}$ does not increase in proportion to the increase of the amount of the respective quantity, namely: the concentration of ozone to be injected; the rate of ozone injected; the flow rate ratio (flow rate of ozone containing gas/flow rate of effluent); rate of hydrogen peroxide injected; the time interval of ozone injection; and the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa.

FIG.1



DescriptionBACKGROUND OF THE INVENTION5 Field of the invention

[0001] The present invention relates to a method and an apparatus for the ozone treatment of effluent, using ozone mixed with hydrogen peroxide, in which effluent is treated by ozone mixed with a little quantity of hydrogen peroxide, particularly, to such a method and an apparatus, which allow to improve the ozone performance without reducing the efficiency of the removal of the total organic carbon (hereinafter called TOC) from effluent.

10 [0002] The term "ozone performance" means amount of ozone for treating unit amount of TOC, and is expressed as $\Delta O_3/\Delta TOC$ in this specification and Claims.

Description of the Prior Art

15

[0003] Japanese Patent Application JP-A-5-228481 discloses an ozone treatment using ozone mixed hydrogen peroxide, in which hydroxyl radicals (OH radical) are effectively generated as a product of a reaction between the ozone and the mixed hydrogen peroxide. The hydroxyl radical possesses far stronger oxidizing and decomposing power than that of hydrogen peroxide or ozone, and can decompose and remove persistent substances in effluent.

20 [0004] The OH radicals and the HO_2 radicals indirectly react at a presence of intermediary ozone molecules in the effluent, and they form a complex chain reaction system.

[0005] It is considered that following processes occur simultaneously in the effluent under the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide:

[0006] An initiation process to generate radicals as a product of the ozone and the hydrogen peroxide;

25 [0007] A propagation process to advance the chain reaction, consuming the radicals at a presence of intermediary ozone;

[0008] And a termination process, in which the OH radicals react with the organic compounds in the effluent.

30 [0009] The reaction in the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide is very complex, because many reactions simultaneously take place and the reactions interfere to each other. Thus the control of the reaction, which involves radical reactions, was very difficult. For example, by simply increasing the concentration of the ozone, the TOC in effluent can be decreased, on other hand, the ozone performance in the treatment reduces, namely the amount of ozone O_3 for treating unit amount of TOC increases.

35 [0010] Moreover, the operation conditions for the ozone treatment, for example, the quantity of the hydrogen peroxide, the concentration of ozone, etc, are not optimized. Additionally, the optimal conditions for the ozone treatment, in case that ozone gas is injected into effluent at many injection points, are entirely unknown.

[0011] Thus, the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide is so estimated that it is not advantageous from an economical point of view and it is difficult to control from a technical point of view.

SUMMARY OF THE INVENTION

40

[0012] An object of the present invention is to eliminate these drawbacks of the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide in the prior art.

45 [0013] Another object of the present invention is to propose a method and apparatus for ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, which has a high efficiency to decompose the organic compound in the effluent, and simultaneously allow to reduce the value of $\Delta O_3/\Delta TOC$, so that the method and the apparatus have high cost performance from an economical point of view and practical from a technical point of view.

[0014] In a method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the concentration of ozone to be injected ranges 30 to 300 mg/L.

50 [0015] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the rate of ozone injected ranges 10 to 150 mg/L.

55 [0016] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the flow rate ratio (flow rate of ozone gas / flow rate of effluent) ranges 0.1 to 1.0.

[0017] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the rate of hydrogen peroxide injected ranges 1 to 50 mg/L.

[0018] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the time interval of ozone injection ranges 5-40 second.

5 [0019] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa ranges 100 to 10 000 (1/h).

[0020] In another method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention, wherein ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent, in a manner as mentioned above, to decompose organic compounds in the effluent, the ozone is injected into the effluent at least two ozone injection points.

10 [0021] An apparatus for ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide according to the present invention implements one of the aforementioned method for decomposing organic compounds in effluent.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

15 [0022]

Fig.1 is a block diagram of an apparatus for treating effluent by ozone mixed with hydrogen peroxide, which is a model used in our computer simulations.

20 Fig.2 is a schematic diagram of reactions in the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, and the chemical equations in the ozone treatment.

Fig.3 shows the ΔTOC as a function of the concentration of ozone to be injected at various rates of ozone injected.

Fig.4 shows the ratio of $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various rates of ozone injected.

25 Fig.5 shows the ΔTOC of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various rates of hydrogen peroxide injected.

Fig.6 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various rates of hydrogen peroxide injected.

Fig.7 shows the ΔTOC of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various time intervals of ozone injection.

30 Fig.8 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various time intervals of ozone injection.

Fig.9 shows the ΔTOC of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various values of KLa at the injection points.

33 Fig.10 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various values of KLa at the injection points.

Fig.11 shows the ΔTOC of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various pH values of effluent.

Fig.12 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various pH values of effluent.

40 Fig.13 shows the ΔTOC of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various concentrations of TOC of effluent.

Fig.14 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of ozone to be injected at various concentrations of TOC of effluent.

Fig.15 shows the ΔTOC of effluent as a function of the rate of ozone injected at various concentrations of ozone to be injected.

45 Fig.16 show the $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the rate of ozone injected at various concentrations of ozone to be injected.

Fig.17 shows the ΔTOC and $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of hydrogen peroxide to be injected at various concentrations of ozone to be injected.

50 Fig.18 shows the $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the concentration of hydrogen peroxide to be injected at various concentrations of ozone to be injected.

Fig.19 shows the ΔTOC of effluent as a function of the time interval of ozone injection at various concentrations of ozone to be injected.

55 Fig.20 shows the $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the time interval of ozone injection at various concentrations of ozone to be injected.

Fig.21 shows the ΔTOC of effluent as a function of the value of KLa at the ozone injection points, at various concentrations of ozone to be injected.

Fig.22 shows the $\Delta O_3/\Delta TOC$ of effluent as a function of the value of KLa at the ozone injection points, at various

concentrations of ozone to be injected.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

- 5 [0023] We, the inventors, investigated the ozone treatment by ozone mixed with hydrogen peroxide, to find conditions to reduce the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ and simultaneously to improve the efficiency of decomposition and removal of organic compounds in the effluent. For this purpose, computer simulations based on a dynamical model of the chain reactions are repeatedly performed. And, we found some important phenomena in this reaction system, and reached to the present invention.
- 10 [0024] Fig.1 is a block diagram of an apparatus for treating effluent by ozone mixed with hydrogen peroxide, which is a model used in our computer simulations. Fig.2 is a schematic diagram of reactions in the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, and the chemical equations at the different phases of the chain reactions in the ozone treatment. Figs.1 and 2 are disclosed in the "Report at the 34th assembly of investigators of sewerage", pages 677-679 (1997).
- 15 [0025] We, the inventors, performed a computer simulations based on the chemical equations (1) to (7) shown in Fig.2, which are supposed to represent the reaction to decompose organic compounds in the ozone treatment by ozone mixed with hydrogen peroxide. Reference B in Fig.2 denotes organic compounds in the effluent.
- [0026] Referring to Fig.1, the flow direction of effluent in effluent piping (not shown) is represented by an arrow δ . Hydrogen peroxide is reserved in a hydrogen peroxide reservoir 10. The flow direction of hydrogen peroxide flowing in hydrogen peroxide piping (not shown) is represented by an arrow Q. Ozone gas is generated by a ozone generator 9, and can be injected into the effluent at the ozone injection points 1-8. The flow direction of ozone gas in ozone piping (not shown) is represented by an arrow c. Fig.2 shows a case that ozone gas is injected into the effluent at two injection points 1, 5.
- [0027] The computer simulations were performed mainly for the cases that the ozone gas is injected into the effluent at two injection points, however, the results obtained from the simulations can be generalized independently from the number of the injection points. Nevertheless, it is preferable to inject ozone at more than two injection points, because in such a case the quantity of decomposed and removed TOC (hereinafter referred ΔTOC) increases, and as a result, the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ reduces. In the simulations, it is supposed that the effluent and the injected ozone are completely mixed.
- 25 [0028] The ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide in the apparatus shown in Fig. 1 is explained below
- [0029] The effluent to be treated flows through effluent piping in the direction a, and hydrogen peroxide is supplied into hydrogen peroxide piping from the hydrogen peroxide reservoir 10 and mixed into the effluent.
- [0030] The ozone generating apparatus 9 generates ozone gas from air, oxygen gas or oxygen rich gas. The generated ozone gas is supplied through branched piping to two ozone injection points 1, 5, where the ozone gas is injected into the effluent. The injection of ozone is carried out by blasting the ozone gas in a form of fine bubble into the effluent so that the ozone can be easily resolved into the effluent. The effluent is highly treated in the section between the points 1 to 8, where the resolved ozone and the hydrogen peroxide react to generate OH radicals, which decompose and remove the organic compounds contained in the effluent.
- 35 [0031] Factors which are considered to influence to the result of computer simulation of ΔTOC and the ratio $\Delta O_3/\Delta TOC$ are listed in Table 1. In this specification and Claims, the term "concentration of ozone gas to be injected" means a mass of ozone (measured in mg) in a liter of ozone containing gas to be injected into the effluent. The term "rate of ozone gas injected" means a mass of ozone (measured in mg) injected into a liter of effluent. The term "rate of hydrogen peroxide injection injected" means a mass of hydrogen peroxide (measured in mg) injected into a liter of effluent.
- 45

TABLE 1

	Factors	VALUE
50 EFFLUENT	flow rate (Umin)	10
	TOC (mg/L)	3.0-20.0
	water temperature (°C)	25
	pH (-)	6-9

TABLE 1 (continued)

	Factors	VALUE
OZONE GAS	concentration in the gas(mg/L)	30-300
	total flow rate (Umin)	0.1-10.0
	time interval of injection (second)	2-40
	volumetric mass transfer coefficient of ozone (1/h)	100-20000
	rate in the effluent (mg/L)	10-300
RATE OF HYDROGEN PEROXIDE INJECTED (mg/L)		5-40

[0032] Embodiments of the present invention are explained below, referring to the figures.

EMBODIMENT 1:

[0033] Fig.3 shows the Δ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various value of the rates of ozone injected, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are accomplished using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L and the rate of ozone injected are varied to be 10, 30, 60, 90, 150, and 200 mg/L.

[0034] It can be seen from the figure that the value of Δ TOC does not change at a range over a certain value of the concentration of ozone to be injected. In fact, the values of Δ TOC are nearly constant at the ranges over 60, 100, 150, 180, 200, 250 mg of the concentration of ozone to be injected, when the rates of ozone injected are 10, 30, 60, 90, 150, 200 mg/L, respectively.

[0035] Fig.4 shows the ratio of $\Delta O_3/\Delta$ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.3.

[0036] It can be seen from the figure that the value of $\Delta O_3/\Delta$ TOC does not change at a range over a certain value of the concentration of ozone to be injected. In fact, the values of $\Delta O_3/\Delta$ TOC are nearly constant at the ranges over 60, 100, 150, 180, 200, 250 mg of the concentration of ozone to be injected, when the rates of ozone injected are 10, 30, 60, 90, 150, 200 mg/L, respectively.

[0037] From these facts, it can be concluded that there is a practical upper limit of concentration of ozone to be injected for each rate of ozone.

[0038] Fig.5 shows the Δ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various rates of hydrogen peroxide injected, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L and the rate of hydrogen peroxide injected is varied to be 5, 10, 20 and 40 mg/L.

[0039] It can be seen from the figure that the value of Δ TOC is nearly constant at a range over 10 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the rate of hydrogen peroxide injected.

[0040] Fig.6 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta$ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.5.

[0041] It can be seen from the figure that the value of $\Delta O_3/\Delta$ TOC is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the concentration of the hydrogen peroxide.

[0042] Fig.7 shows the Δ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various time intervals of ozone injection, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L and the time interval of ozone injection at the injection points is varied to be 2, 4, 8, 10, and 20 seconds.

[0043] It can be seen from the figure that the value of Δ TOC is nearly constant at a range over 100 mg of the concentration of ozone to be injected, independently from the time interval of the ozone injection.

[0044] Fig.8 shows the ratio $\Delta O_3/\Delta$ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.7.

[0045] It can be seen from the figure that the value of $\Delta O_3/\Delta$ TOC is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the time interval of the ozone injection.

[0046] Fig.9 shows the Δ TOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various values of volumetric mass transfer coefficient of ozone

KLa, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0mg of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L, and the volumetric mass transfer coefficient KLa of ozone into the effluent at the injection points is varied to be 2000, 4000, 10000, 20000 (1/h).

5 [0047] It can be seen from the figure that the value of ΔTOC is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa

[0048] Fig10 shows the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.9.

10 [0049] It can be seen from the figure that the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa

[0050] Fig.11 shows the ΔTOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various pH values, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L, and the pH value of the effluent is varied to be 6, 7, 8 and 9.

15 [0051] It can be seen from the figure that the value of ΔTOC is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the pH value of the effluent.

[0052] Fig12 shows the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.11.

20 [0053] It can be seen from the figure that the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ does not change at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the pH value of the effluent.

[0054] Fig.13 shows the ΔTOC of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected at various concentration of TOC, when an ozone treatment of effluent are accomplished using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L, and TOC in the effluent is varied to be 3, 6, 10, 15 and 20 mg/L.

25 [0055] It can be seen from the figure that the value of ΔTOC is nearly constant at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the value of TOC in the effluent.

[0056] Fig.14 shows the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent, after the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, as a function of the concentration of ozone to be injected, obtained under the same conditions as that of Fig.13.

30 [0057] It can be seen from the figure that the ratio $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ does not change at a range over 100 mg/L of the concentration of ozone to be injected, independently from the value of TOC in the effluent.

[0058] From the results of these simulations, in which the value of several parameters is varied within a range which covers the values that may take place in practical cases, we, the inventors, deduced as follows:

[0059] An applicable and practical condition for the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide is that the concentration of ozone to be injected is 30-300 mg/L, Irrespective to the rate of ozone injected, the rate of hydrogen peroxide injected, the value of KLa, the quality of effluent (for example, pH value, or concentration of TOC), or the time interval of ozone injection.

[0060] When the concentration of ozone to be injected is less than 30 mg/L, quantity of ΔTOC is rather small, thus, such an ozone treatment is meaningless. On the other hand, when the concentration of ozone to be injected is more than 300 mg/L, the efficiency of the ozone treatment is no more improved, though a large scaled ozone generating apparatus is necessary, which consumes a great deal of electric power. Additionally, in such a case, the mixing of ozone into effluent is difficult.

[0061] It can be concluded that the high degree ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide can be applicable and practical for the first time, by the method and apparatus of the present invention, in which ozone gas with a concentration of 30-300 mg/L and a certain amount of hydrogen peroxide are injected into effluent. The ozone treatment according to the present invention allows to reduce the quantity of ozone required to decompose and remove a unit quantity of the organic compounds. And a high rate ozone treatment with high decomposition and removal efficiency becomes possible.

30 EMBODIMENT 2:

[0062] Fig.15 and 16 show the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent as a function of the rate of ozone injected at various concentrations of ozone to be injected, respectively, after the ozone treatment by ozone mixed with hydrogen peroxide, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of hydrogen peroxide injected is 20 mg/L, the concentration of ozone to be injected is varied to be 30, 60, 100, 200, 300 mg/L.

35 [0063] It can be seen from the figures that the increasing tendency of ΔTOC becomes small at a range over 150 mg/L of the rate of ozone injected, and the value of $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ increases according to the increase of the rate of ozone

injected. As a result, the ozone performance decreases in this range.

[0064] Further, we performed similar simulations, in which the parameter was replaced from "the concentration of ozone to be injected" to "the rate of hydrogen peroxide injected", "the time interval of ozone injection", "the value of KLa" and "the quality of effluent (pH value, concentration of TOC)", as were done in the embodiment 1. And we obtained corresponding figures for those simulations. The figures corresponding to those simulations resembles to Figs. 15, and 16, namely, they showed that the increasing tendency of ΔTOC becomes small at a range over 150 mg/L of the rate of ozone injected.

[0065] From the results of those simulations, in which the value of several parameters are varied within a range which covers the values that may take place in practical cases, we, the inventors, deduced as follows:

[0066] An applicable and practical condition for the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide is that the rate of ozone injected is 10-150 mg/L, irrespective to the concentration of ozone to be injected, the rate of hydrogen peroxide injected, the time interval of ozone injection, the value of KLa, the quality of effluent (pH value, concentration of TOC). When the rate of ozone injected is less than 10 mg/L, quantity of ΔTOC is rather small, thus, such an ozone treatment is meaningless. On the other hand, when the rate of ozone injected is more than 150 mg/L, the efficiency of the ozone treatment is no more improved, though a large scaled ozone generating apparatus is necessary, which consumes a great deal of electric power.

EMBODIMENT 3

[0067] The following mathematical relation stands between the concentration of ozone to be injected, the rate of ozone injected, and the flow rate ratio (flow rate of ozone/ flow rate of effluent):

$$\text{Flow rate ratio} = \text{Rate of ozone injected} / \text{Concentration of ozone to be injected.}$$

[0068] The flow rate ratio is determined by dividing the rate of ozone injected by the concentration of ozone to be injected. However, in actual operation of ozone injection, the operation condition is determined from the concentration of ozone to be injected and the flow rate ratio, rather than from the concentration of ozone to be injected and the rate of ozone injected.

[0069] When the concentration of ozone to be injected and the rate of ozone injected range as explained in the embodiments 1 and 2, the flow rate ratio (rate of ozone injected /concentration of ozone to be injected) ranges 0.1 to 1.0. and effluent can be effectively treated, by setting the flow rate ratio in this range.

EMBODIMENT 4

[0070] Figs.17 and 18 show the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent as a function of the rate of hydrogen peroxide injected at various concentrations of ozone to be injected, respectively when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/Lof TOC) are performed using the apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the concentration of ozone to be injected is varied to be 30, 60, 100, 200, 300 mg/L.

[0071] It can be seen from the figures that the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at a range over 40 mg/L of the rate of hydrogen peroxide injected.

[0072] Further, we performed similar simulations, in which the parameter was replaced from "the concentration of ozone to be injected" to "the rate of ozone injected", "the time interval of ozone injection", "the value of KLa" and "the quality of effluent (pH value, concentration of TOC)", as were done in the embodiment 1. And we obtained corresponding figures for those simulations. The figures corresponding to those simulations resembles to Figs. 17, and 18, namely, they showed that ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at the range over 40 mg/Lof the rate of hydrogen peroxide injected.

[0073] From the results of those simulations, in which the value of several parameters are varied within a range which covers the values that may take place in practical cases, we, the inventors, deduced as follows:

[0074] An applicable and practical condition for the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, without wasting hydrogen peroxide, is that the rate of hydrogen peroxide injected is 1 to 50 mg/L, irrespective to the rate of ozone injected, the concentration of ozone to be injected, the time interval of ozone injection, the value of KLa, the quality of effluent (pH value, concentration of TOC). When the rate of ozone injected is less than 1 mg/L, quantity of ΔTOC is rather small, thus, such an ozone treatment is meaningless. On the other hand, when the rate of ozone injected is more than 50 mg/L, the cost for treatment increases, because of the use of a great amount of hydrogen peroxide. Additionally, in such a case, a great amount of hydrogen peroxide rests in the treated water. Thus, it is not preferable to use hydrogen peroxide excessively.

EMBODIMENT 5

[0075] Fig.19 and 20 show the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent as a function of the time interval of ozone injection at various concentrations of ozone to be injected, respectively, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using the apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate hydrogen peroxide to be injected is 20 mg/L, the concentration of ozone to be injected is varied to be 30, 60, 100, 200, 300 mg/L.

[0076] It can be seen from the figures that the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at the range over 20second of the time interval of ozone injection.

[0077] Further, we performed similar simulations, in which the parameter was replaced from "the concentration of ozone to be injected" to "the rate of ozone injected", "the rate of hydrogen peroxide", "the value of KLa" and "the quality of effluent (pH value, concentration of TOC)", as were done in the embodiment 1. And we obtained corresponding figures for those simulations. The figures corresponding to those simulations resembles to Figs. 19, and 20, namely, they showed that ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at a range over 20 second of the time interval of ozone injection.

[0078] From the results of those simulations, in which the value of several parameters are varied within a range which covers the values that may take place in practical cases, we, the inventors, deduced as follows:

[0079] An applicable and practical condition for the ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide is that the time interval ozone injection is 5-40 seconds, irrespective to the rate of ozone injected, the concentration of ozone to be injected, the rate of hydrogen peroxide, the value of KLa, and the quality of effluent (pH value, concentration of TOC). When the time interval of ozone injection is shorter than 5 second, the reaction is insufficient. On the other hand, when the time interval is longer than 40 seconds, it is difficult to make compact the apparatus.

EMBODIMENT 6

[0080] Fig.21 and 22 show the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ of effluent as a function of the value of KLa at the ozone injection points, at various concentrations of ozone to be injected, respectively, when an ozone treatment of effluent (containing 6.0 mg/L of TOC) are performed using an apparatus shown in Fig.1 under conditions that the rate of ozone injected is 30 mg/L, the rate hydrogen peroxide to be injected is 20 mg/L, and the concentration of ozone to be injected is varied to be 30, 60, 100, 200, 300 mg/L.

[0081] It can be seen from the figures that the ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at a range over 10 000 of the value KLa at the ozone injection points.

[0082] Further, we performed similar simulations, in which the parameter was replaced from "the concentration of ozone to be injected" to "the rate of ozone injected", "the time interval of ozone injection", "the rate of hydrogen peroxide", and "the quality of effluent (pH value, concentration of TOC)", as were done in the embodiment 1. And we obtained corresponding figures for those simulations. The figures corresponding to those simulations resembles to Figs. 21, and 22, namely, they showed that ΔTOC and $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ are nearly constant at the range over 10 000 of the value KLa.

[0083] From the results of those simulations, in which the value of several parameters are varied within a range which covers the values that may take place in practical cases, we, the inventors, deduced as follows:

[0084] An applicable and practical condition for an effective ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, is that the value KLa is 100 to 10 000 (1/h), irrespective to the rate of ozone injected, the concentration of ozone to be injected, the rate of hydrogen peroxide, the time interval of ozone injection, and the quality of effluent (pH value, concentration of TOC). When the value of KLa is smaller than 100, the resolution of ozone into effluent is insufficient. On the other hand, the efficiency of the ozone treatment can no more be improved in a range over 10 000. Thus, it is not preferable to set the value KLa in such too small or too large ranges.

[0085] The term "volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa" means "a product of a liquid-side mass transfer coefficient of ozone KL and a specific interfacial area a" in this specification and Claims. The term "specific interfacial area a" means "a gas/liquid contact area per unit volume of a reaction tower".

Claims

1. A method of ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide, in which ozone and hydrogen peroxide are mixed into effluent to decompose organic compounds in the effluent, wherein one of the following quantities is set in a range where the value of ΔTOC and/or the value of $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{TOC}$ does not increase in proportion to the increase of the amount of the respective quantity:

- the concentration of ozone to be injected;
- the rate of ozone injected;
- the flow rate ratio (flow rate of ozone containing gas/flow rate of effluent);

rate of hydrogen peroxide injected;
the time interval of ozone injection; and
the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa.

- 5 2. The method according to claim 1,
wherein the concentration of ozone to be injected ranges from 30 to 300 mg/l.
3. The method according to claim 1 or 2,
wherein the rate of ozone injected ranges from 50 to 150 mg/l.
- 10 4. The method according to any of claims 1 to 3,
wherein the flow rate ratio ranges from 0.1 to 1.0.
5. The method according to any of claims 1 to 4,
15 wherein the rate of hydrogen peroxide injected ranges from 1 to 50 mg/l.
6. The method according to any of claims 1 to 5,
wherein the time interval of ozone injection ranges from 5 to 40 seconds.
- 20 7. The method according to any of claims 1 to 6,
wherein the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa ranges from 100 to 10 000 (1/h).
8. The method according to any of claims 1 to 7,
wherein the ozone is injected into the effluent at least two ozone injection points (1 to 8).
- 25 9. An apparatus for ozone treatment using ozone mixed with hydrogen peroxide implementing the method of ozone
treatment according to any of claims 1 to 8,
comprising an effluent piping (a, 1 to 8) adapted to perform the treatment of effluent by means of ozone and hydro-
gen peroxide, first supply means (9, c) for supplying ozone, and second supply means (10, b) for supplying hydro-
30 gen peroxide.
10. The apparatus according to claim 9,
comprising effluent piping where effluent flows, a hydrogen peroxide reservoir (10) for storing hydrogen peroxide,
hydrogen peroxide piping for injecting hydrogen peroxide from the hydrogen peroxide reservoir (10) into the efflu-
35 ent, an ozone generating apparatus (9) for generating ozone gas, and ozone piping for injecting ozone gas from the
ozone generating apparatus (9) into the effluent.
11. The apparatus according to claim 9 or 10,
wherein the concentration of ozone to be injected ranges from 30 to 300 mg/l.e.
- 40 12. The apparatus according to any of claims 9 to 11,
wherein the rate of ozone injected ranges from 10 to 150 mg/l.
13. The apparatus according to any of claims 9 to 12,
45 wherein the flow rate ratio ranges from 0.1 to 1.0.
14. The apparatus according to any of claims 9 to 13,
wherein the rate of hydrogen peroxide injected ranges from 1 to 50 mg/l.
- 50 15. The apparatus according to any of claims 9 to 14,
wherein the time interval of ozone injection ranges from 5 to 40 seconds.
16. The apparatus according to any of claims 9 to 15,
wherein the volumetric mass transfer coefficient of ozone KLa ranges from 100 to 10 000 (1/h).
- 55 17. The apparatus according to any of claims 9 to 16,
wherein the ozone is injected into the effluent at at least two ozone injection points (1 to 8).

FIG.1

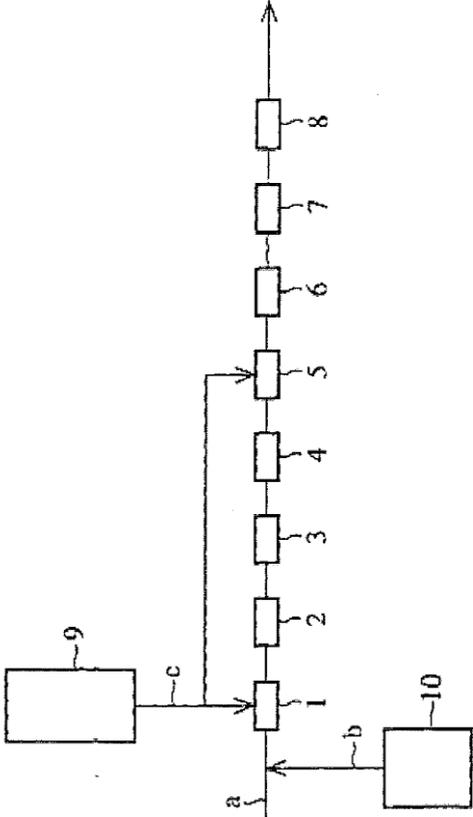
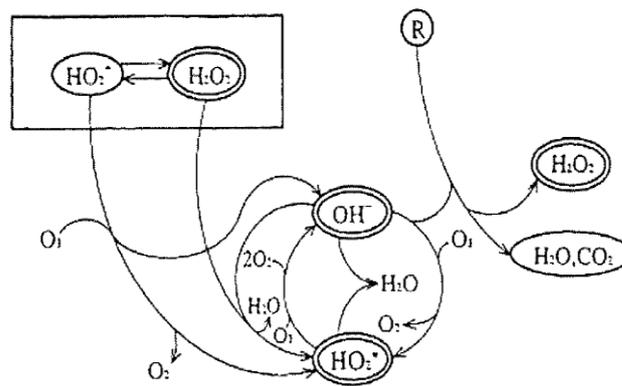
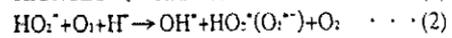
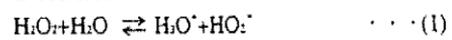


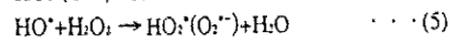
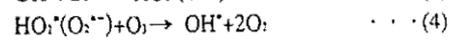
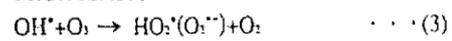
FIG.2



INITIATION



PROPAGATION



TERMINATION

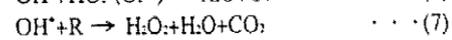
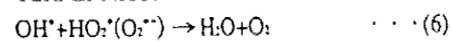


FIG.3

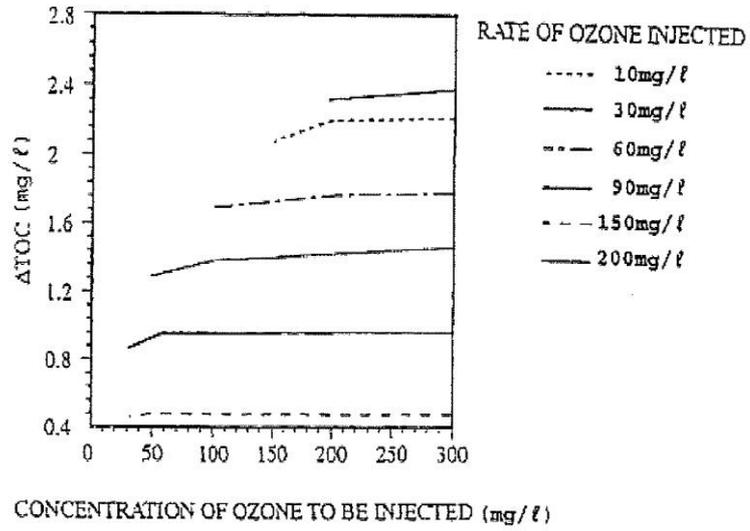


FIG.4

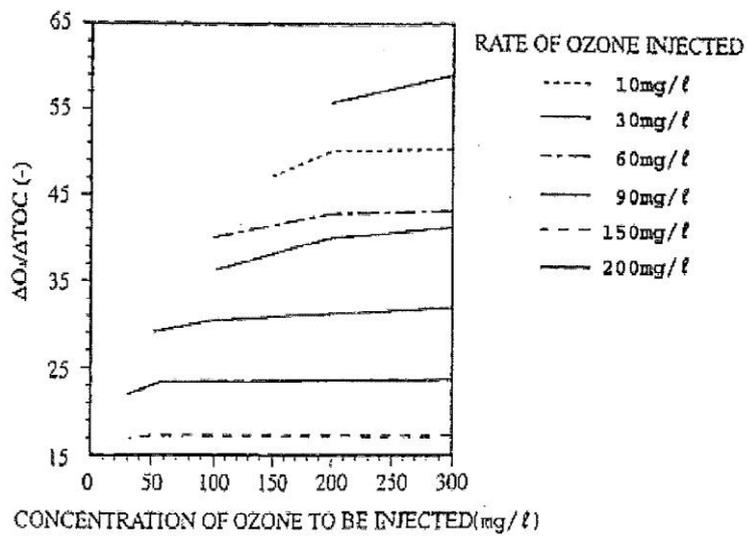


FIG.5

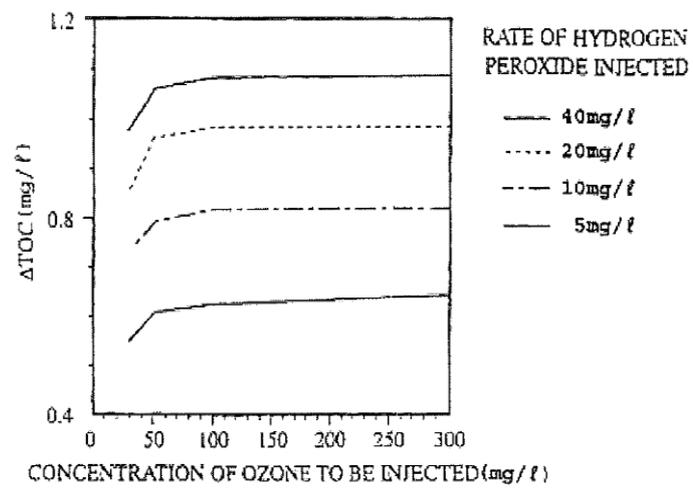


FIG.6

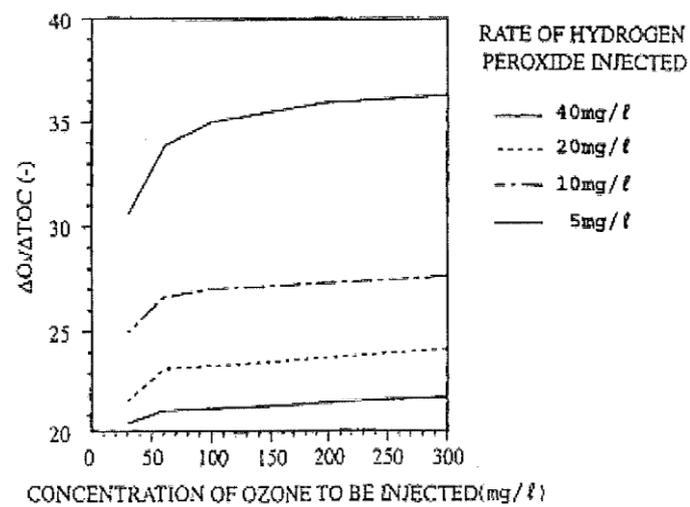


FIG.7

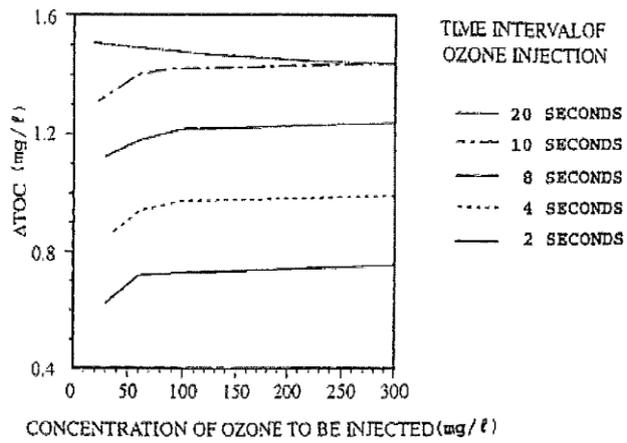


FIG.8

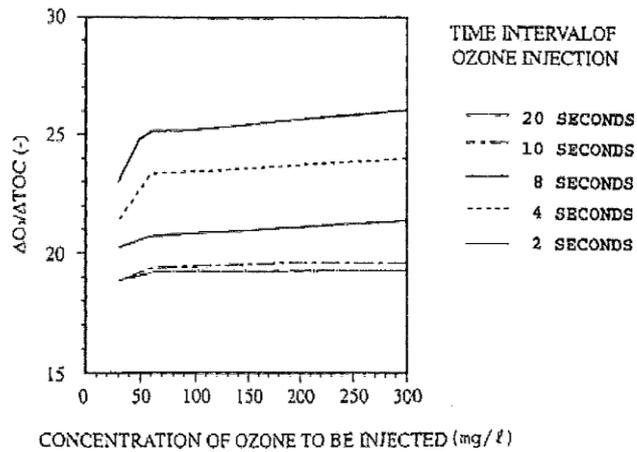


FIG.9

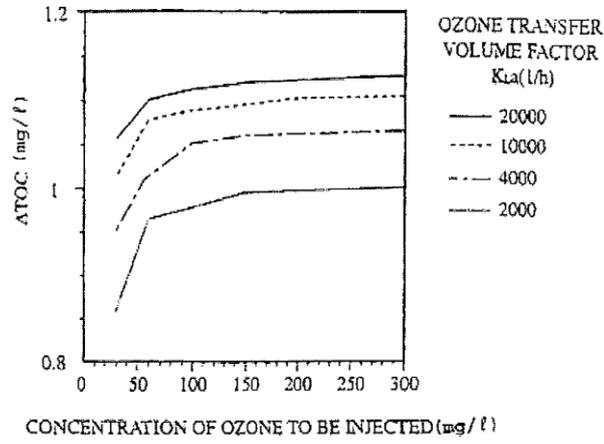


FIG.10

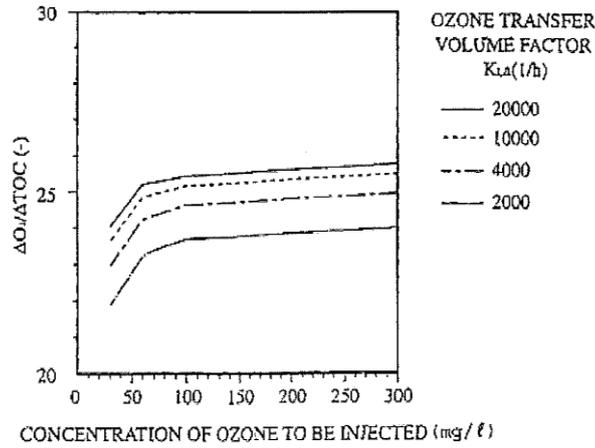


FIG.11

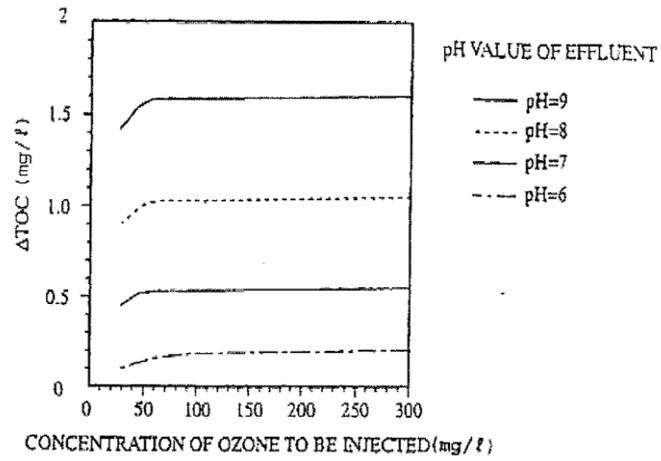


FIG.12

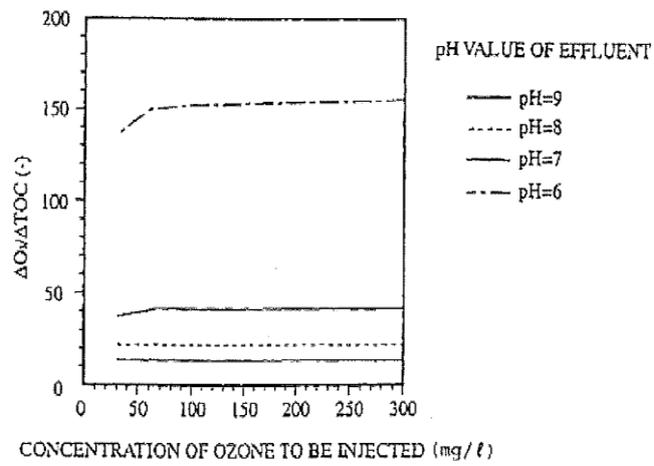


FIG.13

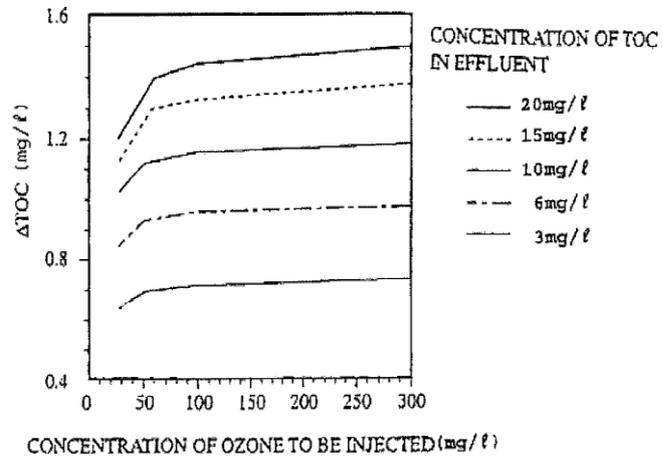


FIG.14

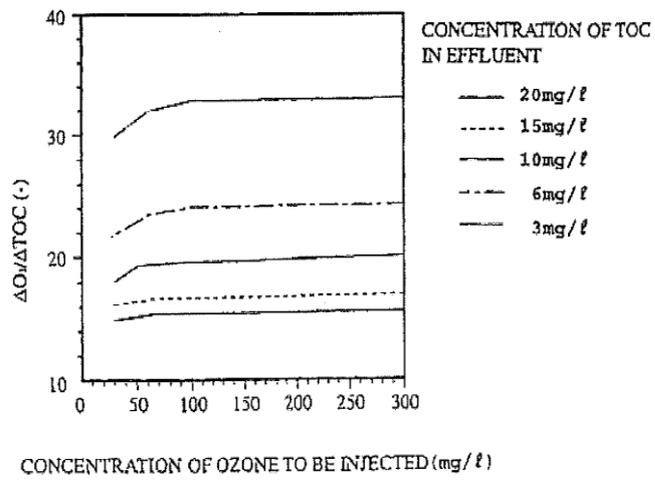


FIG.15

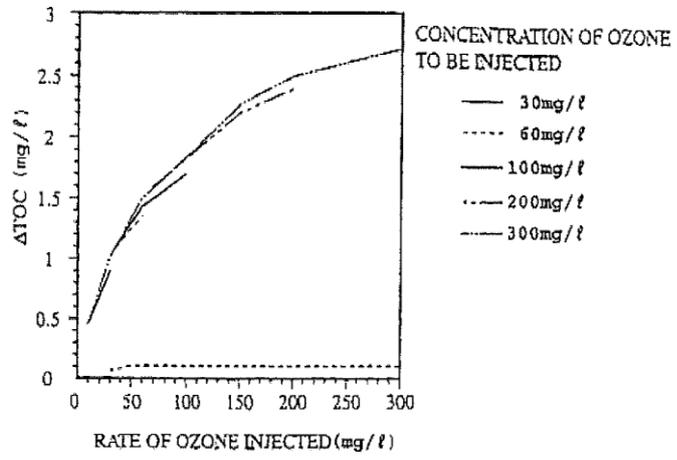


FIG.16

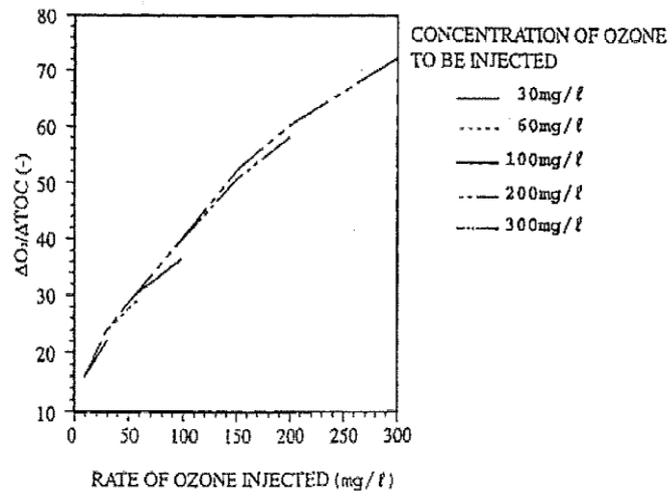


FIG.17

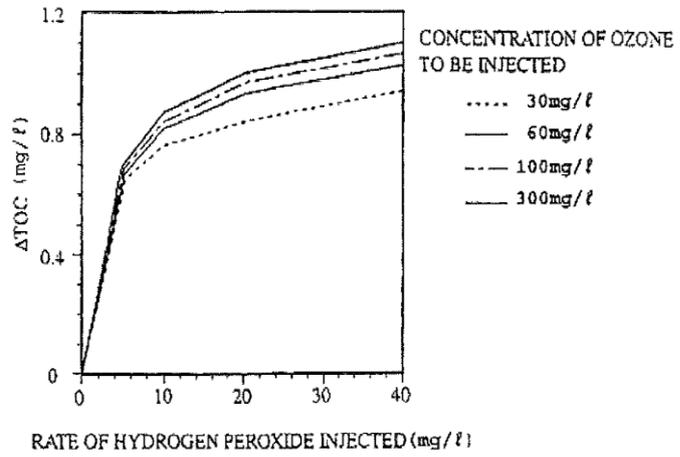


FIG.18

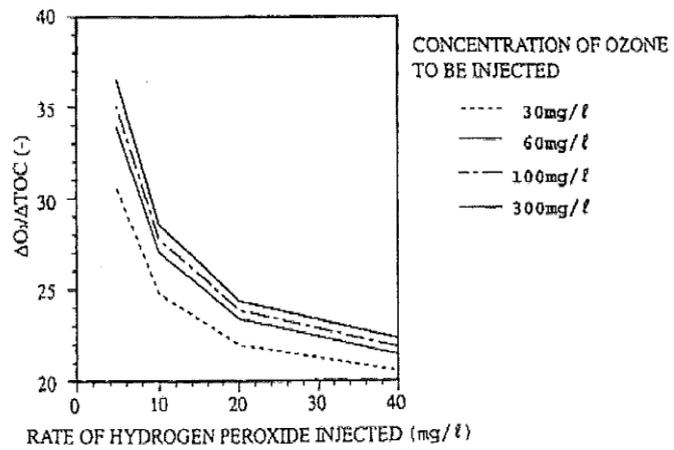


FIG.19

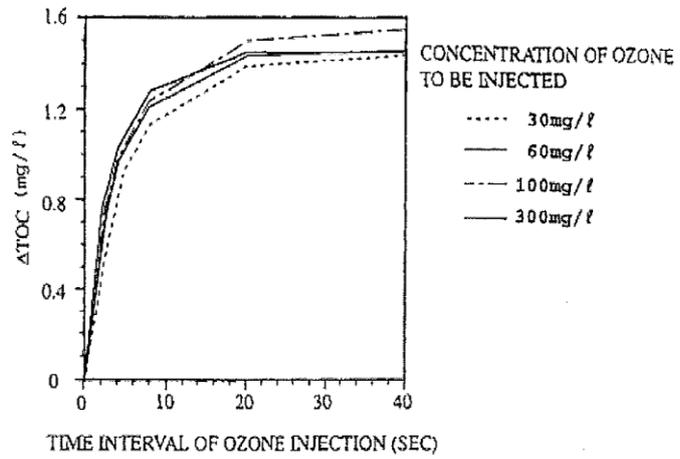


FIG.20

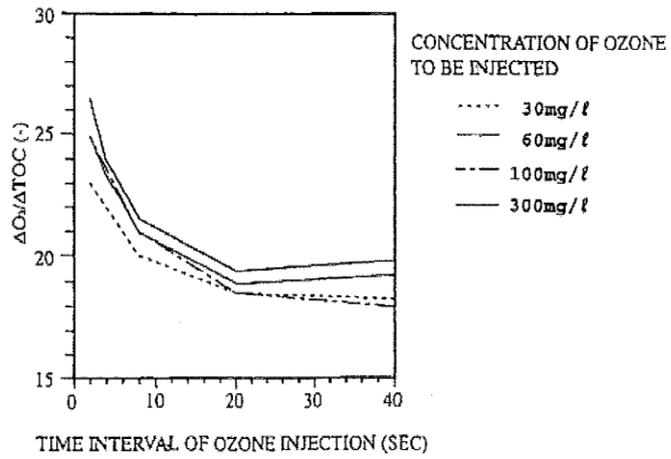


FIG.21

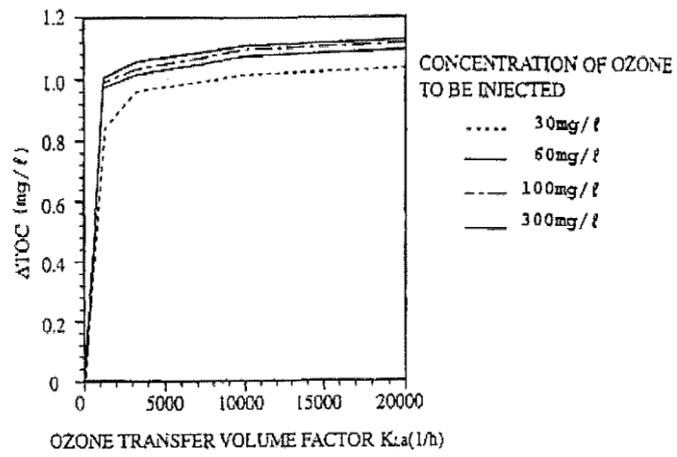
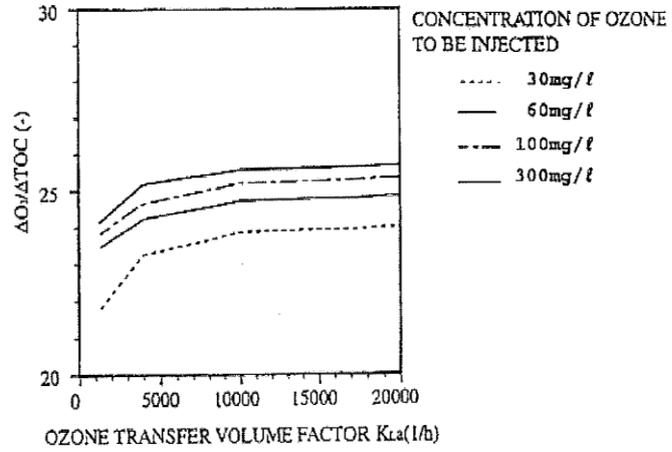


FIG.22



TERM SHEET

This Term Sheet summarizes the principal terms under which, Université d'Agronomie de Grenoble, a French university ("**UAG**") would accept the invitation to consider licensing certain patents to [COMPANY NAME], a [NATIONALITY] corporation ("**Licensee**") and (each, individually, a "**Party**", and collectively the "**Parties**") pursuant to a formal license agreement (the "**Transaction**"). Should the Parties ultimately agree to the principles outlined in this Term Sheet, such terms will be used as a basis for preparation of a binding definitive License Agreement (the "**Agreement**") for the Transaction.

This Term Sheet was prepared for preliminary discussion purposes and does not create or imply or infer any legally binding obligation or agreement on either Party, except for the "Binding Terms" set forth expressly in the Term Sheet. UAG is willing to discuss such a license solely due to the Exceptional Circumstances currently present with the pandemic. From solely an efficiency standpoint, in addition to this Exceptional Circumstance, UAG is also willing to discuss further patent licensing under normal commercial circumstances. Should the Parties come to an agreement to enter into a Transaction related to these terms presented herein or any other terms to be negotiated, that agreement shall be the subject of a formal patent license between Parties containing a complete set of terms and conditions normally agreed to in patents license transactions such as the one contemplated herein and any and all other terms and conditions deemed necessary by either Party to enter into a binding agreement. Until and unless the Agreement with respect to the Transaction has been executed and delivered by UAG and Licensee neither Party shall enjoy any of the rights or any implication of rights disclosed herein.

The principal terms of the Agreement are expected to be as follows:

Licensor	Université d'Agronomie de Grenoble
Licensee	[COMPANY NAME]
Field	Water treatment
Definitions	<p>Exceptional Circumstance(s): means that the World Health Organization (WHO) has declared that a pandemic is in existence. An Exceptional Circumstance shall begin on the date when WHO issues a declaration that a pandemic exists and shall continue until the date on which WHO declares that the pandemic has ended or 31st December 2121, whichever is the earlier. For example, by declaration dated March 11, 2020, WHO declared the present existence of the COVID-19 pandemic, which is an Exceptional Circumstance.</p> <p>Licensed Product(s) and Process(es): process and device implementing the process, and in each case within the Field, that is covered in whole or in part by an issued, unexpired, or pending claim contained in any Patent</p> <p>Patents: (i) the patents and patent applications listed in Appendix A; (ii) all divisionals, continuations, continuations-in-part (to the extent that the subject matter of</p>

	each such continuation-in-part application is described in, claimed by, or enabled by the disclosure of the patents and patent applications listed in Appendix A), re-examinations, reissues, substitutions, or extensions of any of the foregoing, and (iii) any patents issuing on any of the foregoing. Territory: worldwide
License	Non-exclusive, royalty-bearing license, without the right to sublicense (except to Licensee's distributors, customers and services providers as necessary for Licensee to exercise its rights), under the Patents to use, sell, have sold, and import Licensed Products and Processes within the Territory.
Royalties	Royalty Rate: 0.001/L (EUR) of treated water Royalty Term: Until the expiration of the last to expire Patent.
Indemnification	Licensee will indemnify UAG for any third-party claims brought against UAG resulting from Licensee's exercise of its licensed rights.
Termination	In case of a material breach by, or a change of control of, Licensee, UAG may terminate at any time the license upon thirty (30) days prior written notice, or fifteen (15) business days prior written notice in the case of any non-payment, subject to an agreed-to opportunity to cure. Licensee may terminate for any reason or no reason with ten (10) business days prior written notice.
Assignment	Licensee may not assign or transfer the License, including in connection with any merger, change of control, or sale of all or substantially all of Licensee's assets to which the License relates, without the prior written consent of UAG which consent shall not be unreasonably withheld or delayed.
Governing Law, Jurisdiction	French law, Court of Paris
Other	The License will include other standard terms.

Binding Terms: The following terms will be legally binding upon the Parties:

Confidentiality	The parties shall treat as confidential all exchange(s) of information between the parties related to the transaction(s) and this Term Sheet.
Governing Law, Jurisdiction	This Term Sheet shall be governed by the laws of France without regard to conflict of law principles, Court of Paris
Miscellaneous	Each Party will bear its own costs and expenses incurred throughout the negotiation and execution of the Agreement. This Term Sheet constitutes the entire present understanding of the parties relating to the transaction(s) contemplated by this Term Sheet and supersedes all prior contracts or agreements with respect to those matters, whether oral or written, except for the Confidentiality Agreement. This Term Sheet may be executed in one or more counterparts, each of which when so executed shall be deemed an original, but all of which taken together shall constitute one and the same document.

Executed By:

[COMPANY NAME]

By: _____
Name:

Title:

Date:

Université d'Agronomie de Grenoble

By: _____
Name:

Title:

Date:

Appendix A Patents

Country	Application #	Patent #	Title
Europe	18123456.1	1234567	Procédé de traitement de l'eau destiné à éliminer les virus et les pesticides

[N.B. LIST ADDITIONAL PATENTS DEPENDING ON TERRITORY, AS APPLICABLE]