



## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39571 A1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/463; C02F 1/28**
- (43) Date de publication : **29.06.2018**

- 
- (21) N° Dépôt : **39571**
- (22) Date de Dépôt : **28.12.2016**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE CADI AYYAD, AV ABDELKRIM KHATTABI BP 511 - 40000 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **MANDI LAILA ; OUZZANI NAAILA ; ELABBAS SALIHA ; BERREKHIS FATIMA**
- (74) Mandataire : **BLAID BOUGADIR**

- 
- (54) Titre : **PROCEDE DE TRAITEMENT DES REJETS DE TANNAGE AU CHROME PAR COUPLAGE D'ELECTROCOAGULATION ET D'ADSORPTION SUR POUDRE DE MARBRE**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé couplé d'Électrocoagulation et d'Adsorption sur la poudre de marbre pour le traitement des eaux usées industrielles chargées en métaux lourds et en matières organiques (Cas des rejets liquides du tannage au chrome). Ce pilote de traitement est un électro-coagulateur à recirculation fermée constitué d'une enceinte électrochimique dans laquelle se déroulent les réactions concourant au traitement, deux électrodes planes et parallèles en aluminium y sont placées entre lesquelles circule l'effluent à traiter, une pompe péristaltique assure la circulation de l'effluent dans le circuit de traitement, un réacteur agité dans lequel a lieu l'homogénéisation de l'effluent à traiter et l'adsorbant de la poudre de marbre et une alimentation stabilisée assurée par un générateur de courant permet de transférer le courant alternatif du réseau en courant continu ainsi qu'une colonne d'hydrogène qui permet de mesurer l'hydrogène formé au cours de traitement.

### Abrégé

L'invention concerne un procédé couplé d'Électrocoagulation et d'Adsorption sur la poudre de marbre pour le traitement des eaux usées industrielles chargées en métaux lourds et en matières organiques (Cas des rejets liquides du tannage au chrome). Ce pilote de traitement est un électro-coagulateur à recirculation fermée constitué d'une enceinte électrochimique dans laquelle se déroulent les réactions concourant au traitement, deux électrodes planes et parallèles en aluminium y sont placées entre lesquelles circule l'effluent à traiter, une pompe péristaltique assure la circulation de l'effluent dans le circuit de traitement, un réacteur agité dans lequel a lieu l'homogénéisation de l'effluent à traiter et l'adsorbant de la poudre de marbre et une alimentation stabilisée assurée par un générateur de courant permet de transférer le courant alternatif du réseau en courant continu ainsi qu'une colonne d'hydrogène qui permet de mesurer l'hydrogène formé au cours de traitement.

**Titre:** Procédé de traitement des rejets de tannage au chrome par couplage d'électrocoagulation et d'adsorption sur la poudre de marbre.

### Description

- L'invention concerne, un procédé et une installation pour l'épuration des eaux usées industrielles riche en métaux lourds et/ou en matières organiques par l'Électrocoagulation et l'Adsorption. Étant deux techniques considérées comme des options intéressantes et récentes.

La présente invention concerne le domaine de procédé et installation pour l'épuration des eaux usées tout particulièrement de l'industrie de tannage au chrome caractérisé principalement par des concentrations élevées en chrome et en matières organiques de l'ordre de 3,21g/L et 3,85g/L respectivement.

La technique de la bio-adsorption est une technique plus communément utilisée dernièrement pour le traitement des eaux usées de tannage au chrome. Cependant elle conduit à éliminer juste le chrome et non pas la DCO reflétant la teneur en matière organique et qui est un polluant caractérisant de l'effluent de tannage au chrome. Mais aussi aucune étude n'a été faite sur le déchet de poudre de marbre.

Aussi, la technique de l'électrocoagulation a prouvé une efficacité d'abattement à la fois de chrome et de la DCO mais elle nécessite un apport énergétique et un temps de contact plus importants par rapport à d'autres techniques, ce qui rend son application un peu inquiétante en point de vue économique.

Or, dans le cadre de traitement des effluents assez concentré à la fois en chrome et en DCO la présente invention a pour but de proposer une combinaison de ces deux techniques de traitement déjà testé séparément (l'adsorption et l'électrocoagulation) afin d'assurer

- Une bonne efficacité avec le moindre coût.
- Élimination presque totale des deux polluants caractérisant l'effluent de tannage au chrome (DCO et Chrome).
- Une faible consommation d'énergie.
- Une bonne qualité qui permet une recirculation des eaux usées traitées au sein de l'unité industrielle.

L'invention concerne un procédé de traitement couplé d'électrocoagulation et d'adsorption sur la poudre de marbre pour le traitement de l'effluent de tannage au chrome fortement chargés en matière organique et en chrome.

Selon une particularité de la présente invention, cette combinaison des deux techniques est assurée par un seul pilote qui est un electrocoagulateur à recirculation continu dont la poudre de marbre est introduit.

Selon l'invention, l' adsorbant utilisé est un déchet carbonaté de faible cout et disponible .

Dans ce mode de réalisation, L'échantillon de poudre de marbre est collecté d'une entreprise de fabrication de marbre et précisément de l'étape dite Polissage du marbre.

Les déchets de poudre de marbre sont collectés sous forme de poudre et utilisé dans le procédé sans aucun traitement préalable.

A la fin du traitement, et après quelques heures de décantation, l'effluent est récupéré.

L'invention concerne un procédé de traitement couplé d'adsorption et d'électrocoagulation en assurant un traitement efficace et moins couteux; ceci repose essentiellement sur des réactions à la fois électrochimiques et d'adsorption.

Selon l'invention, l'installation est un pilote qui assure le traitement des eaux usées de tannerie provenant de l'étape de tannage au chrome, ce pilote comprend (fig 1) :

- Un réacteur agité (1) par un système d'agitation (2); dans lequel sont placés les eaux usées à traiter ainsi au niveau duquel s'ajoute la poudre de marbre (3).
- Une pompe péristaltique (4), permet de régler le débit de la circulation
- Un générateur électrique (5) qui assure l'alimentation du courant
- Une enceinte électrochimique (6) dans laquelle sont plongées les électrodes d'aluminium.
- Et une colonne (11) de mesure d'hydrogène produit au cours du traitement attaché à une pompe à vide (12).

Les électrodes sont placées l'une en face de l'autre dans un carter en plexiglas. Elles ont une longueur de 150 mm et une largeur de 70 mm et l'épaisseur des plaques est de 12 mm, cette épaisseur n'a pas d'influence car l'effluent n'est en contact qu'avec une seule face des plaques.

La distance entre les électrodes est 20 mm ce qui permet de limiter les chutes ohmiques (équivalent de l'effet Joule dans des canalisations) et d'éviter le colmatage. En plus, cela favorise partiellement une dissolution uniforme du métal.

Selon le mode de réalisation, la connexion électrique est assurée par des vis filetés enfoncés dans chaque électrode.

Selon la forme de réalisation, le réacteur agité (1) est de forme cylindrique de diamètre intérieur 14,5 cm et de diamètre extérieur 16 cm. Le haut du réacteur est percé à plusieurs endroits, afin de faire passer l'arrivée du fluide (7) et afin de permettre le passage d'une tige d'agitation (8) mise en fonctionnement grâce à l'IKA EUROSTAR 60 control, qui permet l'homogénéisation de la suspension colloïdale. Deux trous diamétralement opposé au bas du réacteur (9) permettent d'alimenter la pompe péristaltique en solution et de prélever un échantillon (10).

Selon cette réalisation, le réacteur est d'un volume de 2 L.

Le réacteur et l'enceinte électrochimique sont reliés par des tuyaux, la circulation de l'eau à traiter allant du bas du réacteur (9) vers l'enceinte pour tomber à nouveau dans le réacteur dont l'effluent à traiter et la poudre de marbre (7).

Selon la forme de réalisation de l'invention, l'agitation de cette suspension a aussi pour rôle de séparer l'hydrogène de celle-ci afin d'éviter la formation de mousse, qui perturberait le bon fonctionnement du procédé d'électrocoagulation.

La production de l'hydrogène est prise le long de la manipulation.

Selon un mode de réalisation, La Pompe péristaltique utilisé est de type Masterflex L/S avec une variation de débit allant jusqu'à 2000 mL.min<sup>-1</sup>. Elle permet une recirculation du fluide dans l'installation.

Selon l'invention, Alimentation stabilisée en courant et en tension : modèle MCP M10-SP6005L « Laboratory DC Power Supply » transforme le courant alternatif du réseau en courant continu avec une intensité et une tension stabilisées, pouvant aller jusqu'à respectivement 6 A et 30 V.

Selon un mode de réalisation, Colonne d'hydrogène : colonne de 110 cm de haut, percée à quelques endroits en bas afin de pouvoir faire monter l'eau grâce à une pompe sous vide. Un bac contenant un volume d'eau égal à 110 cm<sup>2</sup> entoure la colonne. L'hydrogène arrive par le bas.

## Revendications

[1] L'invention concerne un procédé de couplage de deux techniques de traitement: l'électrocoagulation – adsorption pour traiter des eaux usées industrielles (cas des eaux usées de tannerie) chargées en chrome et en matière organique. Ce procédé est constitué principalement de :

- ✓ Un réacteur agité dans lequel sont placées les eaux usées à traiter ainsi au niveau duquel s'ajoute les adsorbants.
- ✓ Une pompe péristaltique, permet de régler le débit de la circulation
- ✓ Un générateur électrique qui assure l'alimentation du courant
- ✓ Une enceinte électrochimique dans laquelle sont plongées les électrodes d'aluminium.

[2] Selon la revendication 1, ce procédé est caractérisé par le fait que l'on procède à traiter nos eaux usées avec deux techniques en utilisant un seul réacteur.

[3] Procédé selon la revendication 2, est caractérisé par le fait que l'adsorbant ajouté dans le réacteur est un déchet naturel et disponible.

[4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il est appliqué sur des effluents à haute concentration de chrome et de DCO (Demande chimique en oxygène).

[5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'en sortie de traitement, les teneurs en chrome et en matière organique deviennent inférieures à la valeur limite recommandé par la norme marocaine des rejets.

[6] Selon la particularité de cette invention, le procédé permet d'éliminer à la fois la DCO et le chrome par combinaison synergique entre les hydroxydes d'aluminium et la surface de l'adsorbant tout en minimisant l'énergie consommée ainsi que le temps de traitement.

[7] Selon l'invention, l'installation est caractérisée par une cellule électrochimique munie de deux électrodes planes d'aluminium placées l'une en face de l'autre dans un carter en plexiglas. Elles ont une longueur de 150 mm et une largeur de 70 mm et une épaisseur de 12 mm, cette épaisseur n'a pas d'influence car l'effluent n'est en contact qu'avec une seule face des plaques (fig1).

**[8]** Selon la revendication 7, les eaux usées à traiter sont placées dans un réacteur agité de forme cylindrique de diamètre intérieur 14,5 cm et de diamètre extérieur 16 cm. Le haut du réacteur est percé à plusieurs endroits, afin de faire passer l'arrivée du fluide, d'assurer une sortie pour l'hydrogène et, une arrivée d'azote afin de permettre le passage d'une tige d'agitation mise en fonctionnement grâce à l'IKA EUROSTAR 60 control, qui permet l'homogénéisation de la suspension colloïdale.

**[9]** Selon les revendications 7 et 8, le réacteur et l'enceinte électrochimique sont reliés par une recirculation fermée par des tuyaux entre la sortie du réacteur et l'entrée de l'enceinte du bas et entre le haut de l'enceinte et l'arrivée de fluide. La connexion électrique est assurée par des vis filetées enfoncés dans chaque électrode.

**[10]** Selon l'invention, la cellule électrochimique, la connexion électrique est assurée par des vis filetées enfoncées dans chaque électrode et alimenté par le générateur électrique. La circulation de l'effluent à traiter est assurée par une pompe péristaltique (Variation de débit allant jusqu'à  $2000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), dans notre installation le débit de l'effluent est fixé à 200ml/min.

Planche de dessin

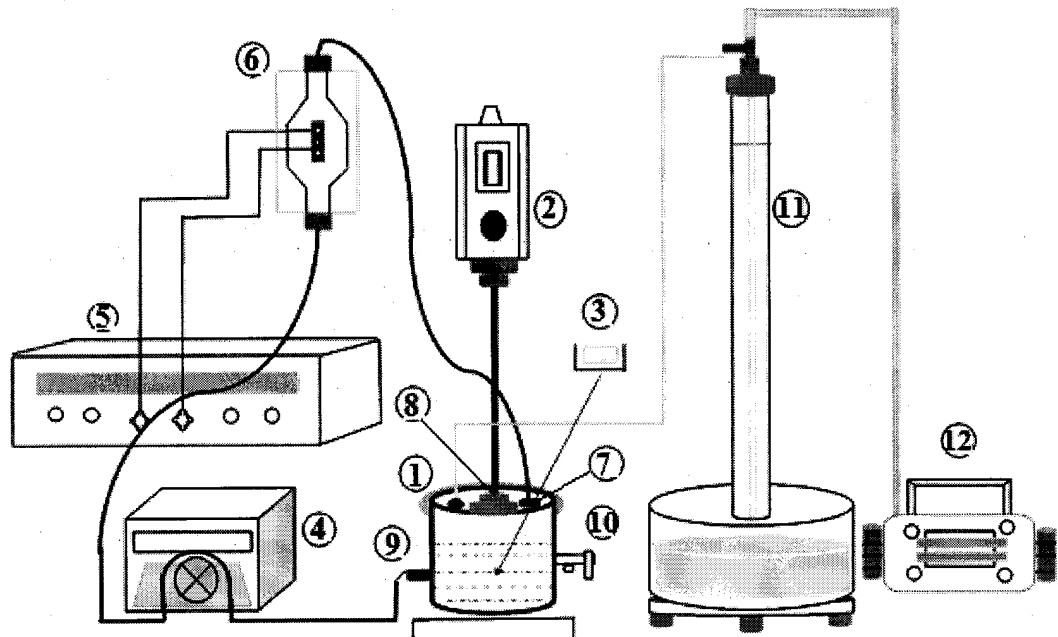


Figure 1 : Dispositif du pilote de l'electroagulation





**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 39571	Date de dépôt : 28/12/2016
Déposant : UNVERSITE CADI AYYAD	
Intitulé de l'invention : PROCÉDE DE TRAITEMENT DES REJETS DE TANNAGE AU CHROME PAR COUPLAGE D'ELECTROCOAGULATION ET D'ADSORPTION SUR POUDRE DE MARBRE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 15/06/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
3 Pages
- Revendications  
10
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C02F1/463, C02F1/28

CPC : C02F1/463, C02F 1/283

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X A	Yasmine Ait Ouassa "Integration of electro coagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater – The case of an Algerian factory, Rouiba" Procedia Engineering 33 (2012) 98 – 101 Elsevier	1-2,7-10 3-6
A	N. Vivek Narayanan et al "Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation" Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 575–580 Elsevier	1-10
A	Saliha Elabbas et al "Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble". Journal of Environmental Management 166 (2016) 589-595	1-10

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 4 : Remarques de clarté*

1. Le terme « disponible » employé dans la revendication 3 a un sens relatif qui n'est pas bien établi, et il laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.
2. Le terme « Haute concentration » employé dans la revendication 4 a un sens relatif qui n'est pas bien établi, et il laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 3-10	Oui
	Revendications 1-2	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 3-6	Oui
	Revendications 1-2,7-10	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : Yasmine Ait Ouaisa "Integration of electrocoagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater – The case of an Algerian factory, Rouiba", *Procedia Engineering* 33 (2012) 98-101 Elsevier

D2: N. Vivek Narayanan et al "Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation"  
*Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 575-580 Elsevier

D3: Saliha Elabbas et al "Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble".  
*Journal of Environmental Management* 166 (2016) 589-595

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 divulgue un procédé de traitement des eaux de tanneries chargées en chrome et en matières organiques par l'utilisation de l'électrocoagulation couplé à l'adsorption. Ledit procédé comprend les étapes suivantes : 1) ajouter l'adsorbant (charbon actif) avec l'eau chargée en contaminant dans un réacteur, 2) agitation du mélange et 3) cellule électrochimique avec des électrodes d'aluminium.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-2 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 3-10, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 3.

L'objet de la revendication 3 diffère de D1 en ce que l'adsorbant utilisé est une poudre de marbre.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant un procédé alternatif.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Bien que le document D3 décrit un procédé de traitement des eaux de tanneries chargées en chrome et en matières organiques par l'adsorption de ces contaminants sur la surface d'une poudre de marbre, l'homme du métier ne peut pas prévoir l'efficacité d'un traitement couplant l'électrocoagulation avec une adsorption par la poudre de marbre. De ce fait la combinaison des enseignements de D1 avec D3 n'est pas évidente.

Par conséquent, l'objet de la revendication 3 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 4-6 dépendent de la revendication 3 et satisfont en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 7 divulgue une installation pour le traitement des eaux de tanneries chargées en chrome et en matières organiques par l'utilisation de l'électrocoagulation couplée à l'adsorption comprenant une cellule électrochimique fabriquée en verre munie de deux électrodes en aluminium.

L'objet de la revendication 7 diffère de D1 en ce que les dimensions des électrodes d'aluminium sont spécifiées.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant une installation alternative.

La solution proposée est évidente pour la raison suivante :

Les dimensions choisies des électrodes d'aluminium sont considérées comme un choix arbitraire puisqu'elles ne produisent aucun effet inattendu. Egalement, partant du document D1 l'homme du métier pourrait concevoir une installation identique à celle de la présente demande par une simple modification sans faire preuve d'esprit inventif.

Par conséquent, l'objet de la revendication 7 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 8-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### **3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.