



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39571 B1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/463; C02F 1/28**
- (43) Date de publication : **28.09.2018**

-
- (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⁻¹. 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 cm² entoure la colonne. L'hydrogène arrive par le bas.

Revendications

[1] L'invention concerne un procédé de couplage, en circulation fermée, de deux techniques de traitement : l'électrocoagulation utilisant des électrodes d'alliage d'aluminium et l'adsorption sur déchet de poudre de marbre pour traiter des eaux usées industrielles de tannage au chrome) chargées en chrome et en matière organique.

Ce procédé est constitué principalement de :

- ✓ Un réservoir où l'effluent est agité en présence de la poudre de marbre.
- ✓ Un générateur électrique qui assure l'alimentation du courant permettant de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu.
- ✓ Une enceinte électrochimique dans laquelle sont plongées les électrodes d'aluminium.

De ce réacteur agité, l'effluent est pompé en continue vers la cellule électrochimique ensuite il retourne au réacteur agité sous l'effet de la pression imposée par la pompe et l'effet gravitaire. L'agitation du réacteur permet d'homogénéiser le métal qui a été dissous après passage dans la cellule électrochimique.

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

Le phénomène de l'adsorption se réalise au niveau du réacteur agité tandis que les réactions électrochimiques se produisent principalement au niveau de la cellule électrochimique.

[3] Procédé selon la revendication 2, est caractérisé par le fait que l'adsorbant ajouté dans le réacteur est un déchet naturel rejeté par l'industrie de marbre et qui n'est pas valorisé.

[4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, est caractérisé en ce qu'il soit appliqué sur des effluents très chargés de chrome et de DCO (Demande chimique en oxygène) avec des concentrations pouvant dépasser 5g/L et 7g/L respectivement dans des cas extrêmes. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il soit qu'en sortie de traitement, les teneurs en chrome et en matière organique deviennent inférieures à la valeur limite recommandée par la norme marocaine des rejets qui est de l'ordre de 2 mg/L pour le chrome et de 500mg/L pour la DCO.

[5] 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 riche en CaCO₃. En utilisant ce procédé de couplage, le temps de traitement est minimisé de 6 fois et l'énergie consommée est réduite de 3 fois.

[6] Selon les revendications 1 et 2, la cellule électrochimique est munie de deux électrodes planes formées d'alliage 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.

[7] Selon la revendication 6, la distance entre les électrodes est 20 mm, ce qui permet de limiter les chutes ohmiques et d'éviter le colmatage. En plus, cela favorise partiellement une dissolution uniforme du métal.

[8] Selon l'invention, le réacteur et l'enceinte électrochimique sont en recirculation fermée et sont reliés par des tuyaux. Selon la revendication 6, la cellule électrochimique est placée en position verticale afin de pouvoir travailler avec des débits très faibles sans formation de poches de gaz sur la plaque d'aluminium. L'écoulement de l'effluent du bas vers le haut permet d'avoir un effluent homogène tout au long de la cellule et d'éviter ainsi une distribution non homogène du courant.

[9] Selon l'invention, les eaux usées à traiter sont placées dans le réacteur agité de forme cylindrique de diamètre intérieur 14,5 cm et de diamètre extérieur 16 cm. Le réacteur possède une entrée et une sortie du fluide qui permettent plusieurs recirculations de l'effluent dans le pilote (le réacteur agité et la cellule électrochimique).

[10] Selon l'invention, une tige d'agitation est mise en fonctionnement en continue et permet l'homogénéisation de la suspension colloïdale. Une sortie pour l'hydrogène permet la récupération de l'Hydrogène formé lors de l'hydrolyse de l'eau et éviter ainsi la formation de mousses liées à la présence des matières grasses dans l'effluent en agitation.

Planche de dessin

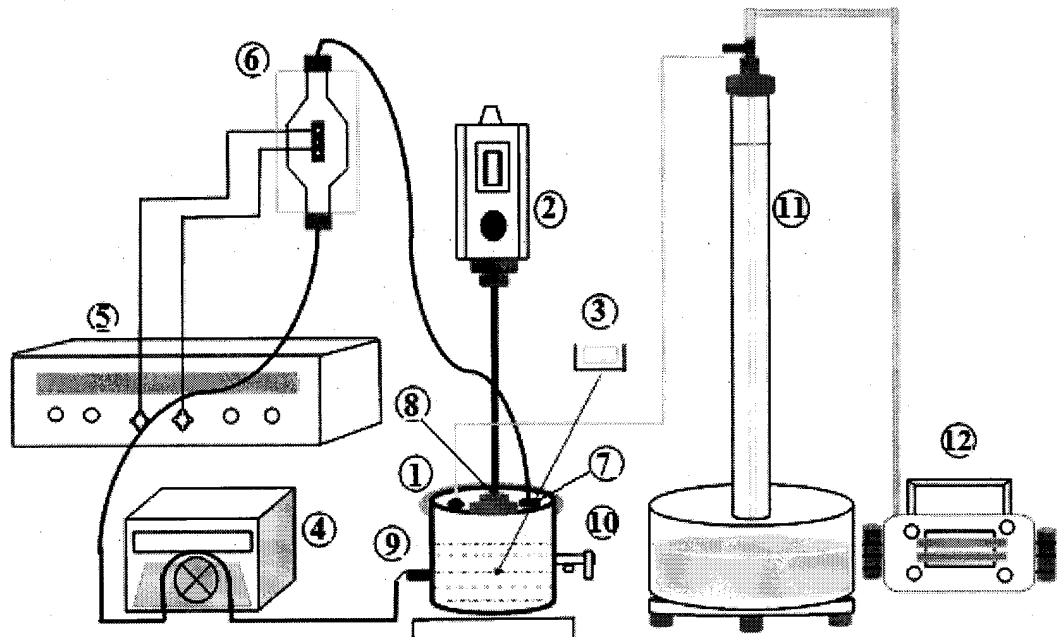


Figure 1 : Dispositif du pilote de l'électrocoagulation



**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 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*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39571	Date de dépôt : 28/12/2016
Déposant : UNIVERSITE CADI AYYAD	
Intitulé de l'invention : PROCEDE DE TRAITEMENT DES REJETS DE TANNAGE AU CHROME PAR COUPLAGE D'ELECTROCOAGULATION ET D'ADSORPTION SUR POUDDRE DE MARBRE	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C02F1/463, C02F1/28	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 07/09/2018
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

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

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Revendications
10
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 3 : Remarques de clarté**

1. L'expression « selon la particularité de l'invention » employée dans la revendication 5 doit être supprimée et la remplacée par la partie préambule suivante « procédé de couplage ... caractérisé en ce que... ».
2. Bien que les revendications 5, 8 à 10 aient été rédigées en tant que revendications indépendantes distinctes, elles semblent avoir le même objet et ne différer les unes des autres que par la définition de l'objet pour lequel la protection est demandée et/ou par la terminologie utilisée pour définir les caractéristiques de cet objet. Par conséquent, ces revendications manquent de concision. Les revendications 5, 8 à 10 doivent être rédigées en tant que revendications dépendantes aux revendications précédentes (1 à 7).

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

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

D1: Yasmine Ait Ouassa "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) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10, 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 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 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.

L'objet de la revendication 1 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 1 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 dépendantes 2-10 satisfont donc 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.

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.