

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004257 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C02F 9/00 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01) C02F 101/16 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01) C02F 103/06 (2006.01)

(71) Déposants et

(72) Inventeurs : REYNES, Michel [FR/FR]; 9 rue des Prés,
F-31780 Castelnest (FR). HADJIEV, Dimitar [FR/FR];
78 avenue du Général de Gaulle, F-56100 Lorient (FR).

(74) Mandataire : THINAT, Michel; Cabient Weinstein, 56A
rue du Faubourg Saint Honoré, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/051106

(22) Date de dépôt international : 19 juin 2008 (19.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0755851 19 juin 2007 (19.06.2007) FR

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

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : FIR-
MUS [MC/MC]; 33 Boulevard Princesse Charlotte,
MC-98000 Monaco (MC).

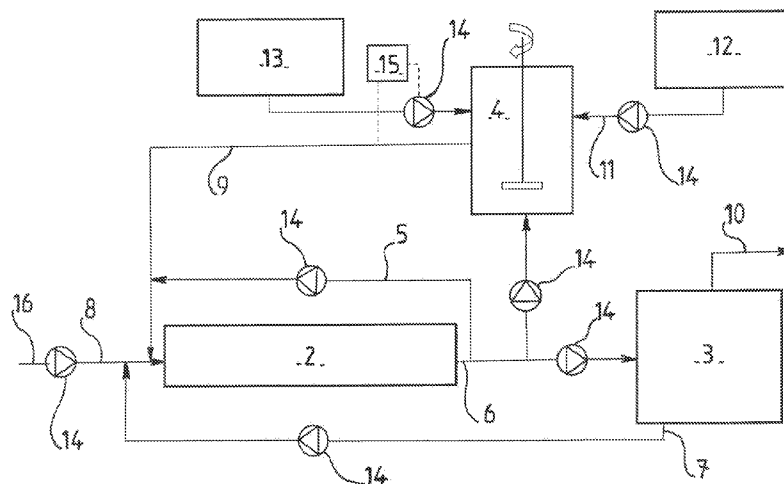
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PROCESS FOR MIXED CHEMICAL/ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF A LIQUID MEDIUM LOADED WITH NITRATES, DEVICE FOR TREATING SUCH A LIQUID MEDIUM AND APPLICATIONS.

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT MIXTE CHIMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE D'UN MILIEU LIQUIDE CHARGÉ EN NITRATES, DISPOSITIF POUR TRAITER UN TEL MILIEU LIQUIDE ET APPLICATIONS

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates, in particular, to a process for treating a liquid medium loaded with nitrates via a chemical route that mainly comprises a step of electrolysis of the liquid medium in the presence of a metal salt, the electrolysis being carried out at a pH below 5. The invention also relates to a device for treating a liquid medium loaded with nitrates and also to the applications of this process and device, in particular for reducing the level of nitrates in drainage waters.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/004257 A2



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(57) Abrégé : L'invention concerne notamment un procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates comprenant principalement une étape d'électrolyse du milieu liquide en présence d'un sel métallique, l'électrolyse étant conduite à un pH inférieur à 5. L'invention concerne également un dispositif pour traiter un milieu liquide chargé en nitrates ainsi que les applications de ces procédé et dispositif, notamment pour réduire le taux de nitrates dans les eaux de drainage.

« Procédé de traitement mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, dispositif pour traiter un tel milieu liquide et applications ».

5

La présente invention concerne un procédé de traitement mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates.

L'invention concerne également un dispositif pour
10 traiter un tel milieu liquide et les applications de ce procédé.

Les effluents liquides résultant du drainage des sols de cultures sont soumis à une réglementation visant à réduire la quantité de polluants contenus dans ces
15 effluents.

Parmi ces polluants, les nitrates sont plus particulièrement visés.

Dans le cadre des cultures de tomates hors sol sous serre par exemple, les effluents liquides provenant des
20 eaux de drainage peuvent contenir une concentration en nitrate allant jusqu'à 3 g/L pour un débit maximum de 31 m³/jour/hectare.

Or, le rejet de ces eaux est nuisible pour l'environnement, la concentration en nitrates maximum
25 acceptable pour l'environnement pouvant être estimée à 50 mg/L.

Un traitement biologique de ces effluents est possible mais présente deux inconvénients majeurs, à savoir la présence de composés organiques non facilement
30 biodégradables dans les effluents, la nécessité d'un ajout significatif de méthanol ainsi que la présence de micro-organismes ce qui est peu souhaitable à proximité du lieu de culture.

Dans ce contexte, l'invention vise un procédé de
35 traitement d'un milieu liquide chargé en nitrates permettant de réduire la concentration en nitrates et ne nécessitant pas l'utilisation d'espèces organiques

polluantes pouvant nuire à l'environnement. L'invention réside également dans un dispositif permettant de traiter un milieu liquide chargé en nitrates et dans les applications possibles du procédé de l'invention.

5 A cet effet, l'invention concerne un procédé de traitement mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates.

 Selon l'invention, ce procédé comprend une étape d'électrolyse du milieu liquide en présence d'un sel
10 métallique, l'électrolyse étant conduite à un pH inférieur à 5.

 Avantageusement, le procédé comprend au moins une étape de formation d'une solution électrolytique par ajout d'un sel métallique audit milieu liquide.

15 De préférence, le sel métallique est un sel métallique de zinc.

 Dans ce cas, le pH de la solution électrolytique est maintenu entre 2 et 5.

 Plus précisément, l'étape d'électrolyse est
20 conduite avec une anode et une cathode de graphite ou en carbone vitreux.

 Selon une variante, l'étape d'électrolyse est conduite avec une anode en graphite et une cathode en zinc massif.

25 En complément, le procédé comprend une étape d'électrodialyse de la solution en sortie d'électrolyse, l'électrodialyse étant employée en déminéralisation de cette solution, afin de former un effluent déminéralisé en sel métallique de zinc apte à être évacué.

30 Dans ce cas, l'électrodialyse est également employée en concentration ionique de la solution en sortie d'électrolyse, afin de former un effluent concentré en sel métallique apte à servir de source de sel métallique pour l'étape d'électrolyse en présence de
35 sel métallique.

 De préférence, l'étape d'électrodialyse est conduite à la température ambiante.

Il est possible que le procédé comprenne une étape de recirculation de l'effluent concentré en sel métallique jusqu'à une enceinte dans laquelle le milieu liquide subit l'étape d'électrolyse en présence de sel
5 métallique.

De façon complémentaire, le procédé comprend une étape d'oxydation des ions ammoniums du liquide en sortie d'électrolyse par laquelle est obtenu un effluent riche en nitrates destiné à être traité par électrolyse en
10 présence de sel métallique.

Dans ce cas, l'étape d'oxydation des ions ammoniums est conduite avec le dioxyde de chlore ClO_2 comme agent oxydant.

Plus précisément, le pH du liquide subissant
15 l'étape d'oxydation des ions ammoniums est acide.

Selon une autre caractéristique, le procédé comprend une étape de recirculation de l'effluent riche en nitrates jusqu'à une enceinte dans laquelle ce liquide subit l'étape d'électrolyse en présence de sel
20 métallique.

Selon un deuxième mode de réalisation, le procédé comprend une série d'étapes d'électrolyse du milieu liquide en présence d'un sel métallique d'un métal de transition, et d'étapes d'oxydation du milieu en présence
25 d'un agent oxydant, en alternance les unes des autres, la première étape imposée au milieu étant une étape d'électrolyse.

Dans ce cas, chaque étape d'électrolyse et chaque étape d'oxydation sont conduites respectivement au sein
30 d'un compartiment d'électrolyse et d'un compartiment d'oxydation, et un compartiment d'électrolyse est situé en dessous d'un compartiment d'oxydation, les espèces gazeuses produites au sein d'un compartiment d'électrolyse étant absorbées par le liquide contenu dans
35 le compartiment d'oxydation surjacent, le passage du milieu à traiter étant effectué depuis le compartiment

d'électrolyse le plus bas jusqu'au compartiment d'oxydation le plus haut.

Selon une autre caractéristique, le procédé comprend une étape d'électrodialyse du milieu sortant de la série de compartiments par laquelle est formée une solution enrichie en sel métallique, et une solution appauvrie en sel métallique.

Avantageusement, le procédé comprend une étape de recirculation de la solution enrichie en sel métallique à l'entrée du premier compartiment d'électrolyse.

De préférence, le procédé comprend une étape de détermination du nombre de couples « compartiment d'électrolyse / compartiment d'oxydation » en fonction de la concentration en ions nitrates du milieu à traiter.

L'invention concerne également un dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates.

Ce dispositif comprend une solution électrolytique contenant le milieu à traiter en mélange avec un sel métallique d'un métal de transition, une enceinte d'électrolyse accueillant la solution électrolytique, une source d'apport d'un milieu chargé en nitrates, et des moyens de régulation du pH de la solution électrolytique en dessous de 5. Cette enceinte comprend une entrée de liquide à traiter, une sortie de liquide traité, une source d'apport d'un sel métallique, et un moyen de mélange du milieu liquide à traiter avec le sel métallique de la source.

Le sel métallique est plus particulièrement un sel métallique de zinc.

Avantageusement, le dispositif comprend des moyens de régulation de la concentration en sel métallique du liquide traversant l'enceinte.

En outre, il comprend au moins un régulateur de pH permettant de maintenir le liquide traversant l'enceinte d'électrolyse à un pH inférieur à 5.

Selon une variante de réalisation, ce dispositif comprend un électrodialyseur monté à la sortie de l'enceinte d'électrolyse et pourvu d'une colonne d'enrichissement en sel métallique et d'une colonne d'appauvrissement en sel métallique reliée à une conduite d'évacuation du milieu liquide traité.

La colonne d'enrichissement en sel métallique est alors reliée à l'entrée de l'enceinte d'électrolyse et sert de source d'apport en sel métallique.

Une amélioration consiste à munir le dispositif d'une unité d'oxydation d'un effluent chargé en ions ammoniums montée à la sortie de l'enceinte d'électrolyse afin d'oxyder les ions ammoniums de l'effluent en ions nitrates, ces derniers étant destinés à être traités au sein de l'enceinte d'électrolyse.

Cette unité d'oxydation comprend une entrée de liquide communiquant avec la sortie de l'enceinte d'électrolyse, une sortie de liquide chargé en nitrate, une entrée d'un agent oxydant nommé dioxyde de chlore (ClO_2), et un moyen de mélange du liquide traversant l'unité d'oxydation avec l'agent oxydant, le pH du liquide traversant l'unité d'oxydation étant proche acide.

La sortie de liquide de l'unité d'oxydation est alors reliée à l'entrée de l'enceinte d'électrolyse, en vue du traitement mixte chimique électrochimique de ce liquide.

L'invention concerne également l'utilisation du procédé et du dispositif ci-dessus décrits pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates.

Dans cette utilisation, le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage de cultures.

L'invention concerne en outre un procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en ions ammoniums, comprenant au moins une étape d'oxydation des ions ammoniums.

Cette étape d'oxydation est conduite au moyen d'un agent oxydant nommé dioxyde de chlore (ClO_2).

Le pH de la solution subissant l'étape d'oxydation des ions ammoniums est acide.

5 L'invention concerne aussi un dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en ammoniums, comprenant une unité d'oxydation des ions ammoniums.

10 L'unité d'oxydation comprend une entrée de liquide chargé en ions ammoniums, une sortie de liquide chargé en ions nitrate, une entrée d'un agent oxydant nommé dioxyde de chlore (ClO_2), et un moyen de mélange du liquide à traiter avec l'agent oxydant, le pH du liquide traversant l'unité d'oxydation étant acide.

15 Selon un deuxième mode de réalisation du dispositif, l'enceinte d'électrolyse comprend plusieurs compartiments d'électrolyse, l'unité d'oxydation comprend plusieurs compartiments d'oxydation, les compartiments d'électrolyse et d'oxydation étant montés en série et en
20 alternance les uns des autres, le premier compartiment traversé par le milieu à traiter étant un compartiment d'électrolyse.

Avantageusement, les compartiments d'électrolyse et d'oxydation sont superposés les uns aux autres de façon à
25 former une colonne de traitement des nitrates, l'entrée du milieu à traiter s'effectuant en bas de colonne et la sortie en haut de colonne, le dernier compartiment traversé par le milieu à traiter étant un compartiment d'oxydation.

30 Selon une première variante de réalisation, un compartiment d'électrolyse comprend deux électrodes se présentant sous la forme de plaques, disposées en regard l'une de l'autre et situées de part et d'autre de l'axe de la colonne.

35 Dans ce cas, un compartiment d'oxydation est délimité par deux plaques perméables au milieu, disposées perpendiculairement à l'axe de la colonne.

Selon une deuxième variante de réalisation, un compartiment d'électrolyse comprend deux électrodes se présentant sous la forme de plaques, disposées en regard l'une de l'autre et sécantes à l'axe de la colonne.

5 Dans ce cas, un compartiment d'oxydation est délimité par les électrodes des compartiments d'électrolyse situés au dessus et en dessous de ce compartiment d'oxydation.

10 Selon une autre caractéristique, le dispositif comprend une source d'apport d'un agent oxydant reliée à chaque compartiment d'oxydation par un tube débouchant entre les éléments délimitant le compartiment d'oxydation concerné.

15 Avantageusement, chaque compartiment d'électrolyse comprend un agitateur.

Selon encore une autre caractéristique, le dispositif comprend un électrodialyseur, monté en sortie de colonne, et fabriquant une solution enrichie en sel métallique et une solution appauvrie en sel métallique.

20 De préférence, le dispositif comprend une conduite de recirculation de la solution enrichie en sel métallique vers l'entrée de la colonne.

25 L'invention concerne enfin l'utilisation du procédé et du dispositif ci-dessus pour traiter tout milieu liquide chargé en ions ammoniums.

30 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit et qui est faite au regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un schéma de principe d'un premier mode de réalisation d'un dispositif de traitement par voie mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates selon l'invention ;

35 - la figure 2 illustre les évolutions des concentrations en ions nitrates au cours de trois expériences menées sur une solution mère contenant une

concentration initiale connue de nitrates en présence d'une électrode de zinc, sans courant appliqué sur l'électrode et sans ions zinc au départ (courbe à losanges), avec courant et sans ions zinc au départ (courbe à carrés), avec courant et avec ions zinc au départ (courbe à triangles) ;

- la figure 3 est une figure analogue à celle de la figure 2, mais qui illustre les évolutions des concentrations en ions nitrites ;

10 - la figure 4 est une figure similaire à celle de la figure 2 mais qui définit les évolutions des concentrations en ions zinc ;

- la figure 5 représente les évolutions des concentrations en ions zinc des deux colonnes d'appauvrissement de l'électrodialyseur du dispositif de la figure 1 ; et

- la figure 6 représente les évolutions des concentrations en ions zinc de la colonne d'enrichissement de l'électrodialyseur de la figure 1,

20 - la figure 7 représente un schéma de principe d'un second mode de réalisation du dispositif de traitement par voie mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates selon l'invention, pourvu de plusieurs compartiments d'électrolyse et de compartiments d'oxydation,

- la figure 8 représente une variante de réalisation des compartiments d'électrolyse du dispositif de la figure 7.

30 1. Premier mode de réalisation du dispositif de traitement

Sur la figure 1 est représenté un premier mode de réalisation d'un dispositif de traitement par voie mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates selon l'invention.

Ce dispositif 1 comprend principalement une enceinte d'électrolyse 2 utilisant un métal sous forme ionique pour diminuer la concentration en nitrate du milieu à traiter à pH bas.

5 Le métal est choisi par rapport à son aptitude à céder des électrons et à catalyser la réduction des ions nitrates.

Les métaux de transition sont particulièrement adaptés à ces applications, et notamment ceux des
10 colonnes les plus à droites du tableau de Mendeleïev.

Des études expérimentales ont montré que le zinc présentait un pouvoir catalytique important dans la réduction des nitrates. C'est donc ce métal qui sera utilisé au sein du dispositif selon l'invention.

15 Il est introduit sous forme ionique avant même le commencement de l'électrolyse, comme amorceur de réaction.

Pour ce faire, une solution de travail est constituée en mélangeant milieu à traiter avec une
20 solution enrichie en ions zinc.

Cette solution est introduite à l'entrée de l'électrolyseur 2 pour que les ions nitrates qu'elle contient soient réduits.

Une partie du liquide déjà traité par
25 l'électrolyseur 2 est amenée depuis la sortie de ce dernier jusqu'à l'entrée 8 de l'électrolyseur 2 au moyen d'une conduite de recirculation 5 afin de faire subir une nouvelle fois au milieu déjà traité, une électrolyse en présence de zinc ionique pour diminuer encore la
30 concentration en nitrate de ce milieu.

Pour fixer le pH à une valeur basse, le dispositif selon l'invention comprend un régulateur de pH relié à l'enceinte dans laquelle est conduite l'électrolyse.

En complément, le dispositif comprend un
35 électrodialyseur 3 et une unité d'oxydation des ions ammoniums 4, montés tous deux en sortie de l'électrolyseur 2 afin de traiter respectivement le zinc

sous forme ionique qui a été utilisé durant l'électrolyse et les ions ammoniums générés durant cette même électrolyse.

L'électrodialyseur 3 permet d'une part
5 l'appauvrissement en ions zinc d'une partie du liquide sortant de l'électrolyseur 2, qui sera apte à être évacuée, et l'enrichissement en ions zinc de l'autre partie du liquide qui sera quant à elle réutilisée comme source d'apport en ions zinc au sein de l'électrolyseur
10 2.

A cet effet, le dispositif comprend une conduite de recirculation 7 reliant la sortie de la colonne d'enrichissement de l'électrodialyseur 3 à l'entrée de l'électrolyseur 2, ainsi qu'une conduite d'évacuation de
15 l'effluent traité.

Afin de réguler la concentration en ions zinc de la solution électrolytique traversant l'électrolyseur, le dispositif selon l'invention comprend un régulateur qui contrôle l'ouverture de la vanne d'admission de la
20 solution concentrée en zinc ionique provenant de l'électrodialyseur 3.

L'unité d'oxydation 4, utilisée pour traiter le liquide sortant de l'électrolyseur 2, contenant des ions ammoniums, l'un des produits de la transformation des
25 ions nitrates, comprend une source d'apport d'un agent oxydant et un moyen de régulation du pH.

L'agent oxydant choisi est le dioxyde de chlore ClO_2 qui réagit, sous pH contrôlé, avec les ions ammonium à éliminer pour reformer des ions nitrates qui seront
30 retraités dans l'électrolyseur 2.

Pour ce faire, la sortie de l'unité d'oxydation des ions ammoniums est reliée par une conduite 9 à l'entrée de l'électrolyseur 2.

Ainsi, le dispositif selon l'invention fonctionne
35 en boucle fermée et permet le rejet d'un effluent respectant non seulement les normes de rejet en nitrate

et ammonium mais également les normes de rejet en ions zinc.

On donne dans ce qui suit de plus amples détails sur le fonctionnement de chacune des unités importantes 2, 3, 4 du dispositif et sur les résultats expérimentaux obtenus au sein de ces unités et illustrant leur efficacité.

Electrolyseur 2

10

Une étude comparative a été menée pour observer l'influence des ions zinc durant une électrolyse, notamment sur les ions nitrates à éliminer.

La technique retenue pour le dosage des ions nitrates, nitrites et zinc sont les techniques normalisées suivantes :

- pour NO_3^- : NF EN ISO 10304-1 (chromatographie)
 - pour NO_2^- : NF EN 26777
 - pour Zn^{2+} : NF EN ISO 11885
- 20 A cet effet, trois expériences ont été conduites :
- sans courant et sans ions zinc (losanges sur les figures 2 à 4)
 - avec courant et sans ions zinc (carrés sur les figures 2 à 4)
 - 25 - avec courant et avec ions zinc (triangles sur les figures 2 à 4).

Les expériences ont été conduites sur une solution d'un volume de 1 litre, contenant à l'origine 953 mg.L⁻¹ d'ions nitrates avec une agitation de 400 tour.min⁻¹ et un pH maintenu autour de 3.

Les électrodes utilisées sont une électrode de carbone vitrifié et une électrode de zinc (surface de 20 cm²).

Les solutions électrolytiques de chacune de ces expériences ont été analysées toutes les heures pendant 7 heures pour observer les évolutions des teneurs en ions nitrates, en ions nitrites et en ions zinc.

Ces trois évolutions sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous pour les trois expériences ci-dessus et illustrées respectivement sur les figures 2 à 4 précitées.

Tableau 1

Temps (h)	Sans courant			Avec courant			Avec courant et Zn^{2+}		
	NO_3^-	NO_2^-	Zn^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	Zn^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	Zn^{2+}
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
0	979	1,63	27,8	875	<0,20	0,48	953	3,34	70,8
1	936	2,89	212	844	4,79	404	545	11,7	1391
2	900	3,26	374	680	5,91	890	116	3,23	2436
3	817	8,63	644	513	3,36	1330	<10	<0,20	2991
4	673	22,4	1024	315	1,8	1801	<10	<0,20	3133
5	548	5,34	1458	167	1,26	2127	<10	<0,20	3230
6	403	12,9	1768	93	0,43	2262	<20	<0,20	3434
7	274	29,4	2045	33	0,06	2461	<20	<0,20	3525
NH_4^+		66	138				116		

5

On constate à la lecture de la figure 2, que la réduction des ions nitrates est plus rapide lorsque des ions zinc sont présents à l'origine dans la solution électrolytique et que le courant d'électrolyse est non nul (courbe à triangles).

Dans ce cas, la concentration en ions nitrates devient nulle au bout de trois heures d'électrolyse, alors que avec courant d'électrolyse et sans ions zinc (courbes à carrés), seule une concentration faible d'ions nitrates et non pas nulle, pouvait être atteinte (33 mg.L⁻¹) et uniquement au bout de 7 heures d'électrolyse. Dans le cas de l'expérience sans courant et sans ions zinc, même au bout de 7 heures d'électrolyse, il reste 274 mg.L⁻¹ d'ions nitrates (courbe à losanges).

Par conséquent, la présence initiale d'ions zinc dans la solution électrolytique permet de diminuer le temps nécessaire à la réduction des ions nitrates de plus de deux fois par rapport aux expériences sans ions zinc au démarrage de l'électrolyse.

Des expériences complémentaires ont montré qu'une concentration en Zn^{2+} supérieure à 0,5 g.L⁻¹ était encore plus bénéfique pour la réduction des nitrates.

De même, ces expériences ont permis de montrer que de meilleurs résultats sont atteints avec un pH relativement bas, c'est-à-dire inférieur à 5. Selon le mode de réalisation préféré, le pH est maintenu entre 2 et 5. Plus particulièrement, le pH est maintenu autour de 3.

D'autres expériences ont également permis d'étudier les influences sur les rendements chimiques et électriques des diverses électrolyses réalisées, de la nature du sel métallique présent en début d'électrolyse en utilisant du Fe^{2+} ou Zn^{2+} , de la nature du sel de fond, en utilisant le NaCl ou le Na_2SO_4 ainsi que des natures des anodes et cathodes par l'emploi du graphite, du zinc ou du fer.

Il est à noter que le rendement chimique (E) résulte de la diminution de la concentration des ions nitrate (C_{out}), calculée en pourcentage de la concentration initiale (C_{in}) qui est calculé comme suit :

$$E(\%) = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100$$

Le rendement électrique représente le rapport en pourcentage de la quantité de courant théorique, nécessaire à la réduction des ions nitrate en ammoniac sur la quantité de courant consommé.

La technique retenue pour le dosage des ions nitrates durant l'électrolyse, est la spectrophotométrie. Cette technique détecte certes des concentrations en nitrates beaucoup trop élevés par rapport à des résultats escomptés sur des échantillons de concentration connue, mais les ions nitrites n'interfèrent aucunement dans les mesures, contrairement à la polarographie par exemple. En outre, cette technique est plus facile à mettre en œuvre que la polarographie.

Ces résultats sont illustrés sur le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : *Résultats des analyses spectrophotométriques des diverses électrolyses.*

5

Electrodes	Milieu	Conditions d'électrolyses	Rendement chimique (%)	Rendement électrique (%)
+ : graphite - : graphite	KNO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=7	I = 0,6 A ; t=6h U = 28 V	3	37
+ : graphite - : graphite	KNO ₃ 10 ⁻² M ; Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M pH=7	I = 0,6 A ; t=6h U = 28 V	0	28
+ : graphite - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=7 ; Zn ²⁺ 10 ⁻² M	I = 0,9 A ; t=2h U = 26 V	29	74
+ : graphite - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M pH=7 ; Zn ²⁺ 10 ⁻² M	I = 0,9 A ; t=2h U = 27,75 V	20	74
+ : graphite - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 0,9 A ; t=2h U = 26 V	29	74
+ : graphite - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=7 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 0,9 A ; t=2h U = 27,75 V	3	74
+ : fer - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=7	I = 4 A ; t=2h U = 27,5 V	24	17
+ : fer - : graphite	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 1 A ; t=2h U = 17 V	93	30
+ : fer - : graphite	KNO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 1,3 A ; t=4h30 U = 26,5 V	97	23
+ : fer - : graphite	KNO ₃ 10 ⁻² M ; Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M pH=4 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 1,4 A ; t=4h30 U = 25,5 V	95	21
+ : graphite (2) - : graphite (2)	KNO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4 ; Fe ²⁺ 5.10 ⁻³ M	I = 0,8 A ; t=2h45 U = 24 V	22	61
+ : graphite (2) - : graphite (2)	KNO₃ 10⁻²M ; NaCl 10⁻²M pH=4 ; Zn²⁺ 10⁻²M	I = 0,4 A ; t=4h U = 29 V	85	84
+ : graphite (2) - : graphite (2)	KNO₃ 10⁻²M ; Na₂SO₄ 10⁻²M pH=4 ; Zn²⁺ 10⁻²M	I = 0,4 A ; t=4h U = 28,75 V	93	84
+ : graphite (3) - : zinc (3)	KNO₃ 10⁻²M ; Na₂SO₄ 10⁻²M pH=4	I = 0,6 A ; t=3h30 U = 29 V	96	64
+ : graphite - : zinc	KNO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4	I = 1 A ; t=6h U = 28 V	79	22
+ : graphite - : zinc	KNO ₃ 10 ⁻² M ; Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M pH=4	I = 0,8 A ; t=2h U = 21 V	11	67
+ : graphite - : zinc	KNO ₃ 10 ⁻² M ; Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M pH=4	I = 0,8 A ; t=6h U = 28 V	79	28
+ : graphite - : zinc	NH ₄ NO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=4	I = 1 A ; t=6h U = 21 V	93	22
+ : graphite - : graphite	KNO ₃ 10 ⁻² M ; NaCl 10 ⁻² M pH=7 ; poudre de zinc	I = 0,6 A ; t=5h30 U = 26 V	60	41

Conformément au tableau 2, ces expériences ont permis de montrer que :

- les moyennes des rendements chimiques des électrolyses réalisées en ne faisant varier que le sel de fond sont quasiment similaires. La nature du sel de fond ne semble donc pas influencer sur la réaction,
- la réduction des ions nitrates sur une cathode de fer ne peut s'effectuer qu'à pH acide et si des ions Fe^{2+} ont été introduits préalablement en solution afin d'initier la réaction (lignes 8 à 10),
- l'utilisation d'une cathode de zinc sans ions zinc en solution ajoutés en début d'électrolyse (ligne 14) permet d'obtenir un rendement chimique très bon et un rendement électrique moyen,
- par contre, l'utilisation d'un sel métallique de zinc en début d'électrolyse permet la réduction des ions nitrates, avec à la fois un très bon rendement chimique et un très bon rendement électrique (lignes 12 et 13).

Par conséquent, les expériences réalisées permettent de montrer que la réduction des ions nitrates en solution aqueuse est réalisable. Une dénitratisation électrolytique sélective est donc possible.

Pour ce faire, un milieu acide est requis dans tous les cas.

Les meilleurs rendements chimiques et électriques ont été obtenus grâce à une réduction indirecte par l'intermédiaire des ions Zn^{2+} initialement présents dans la solution électrolytique et un pH acide.

Ainsi, un électrolyseur coopérant avec une source de sel métallique est adapté pour constituer la base du dispositif de traitement selon l'invention.

Mais parallèlement à la réduction des quantités d'ions nitrates, rendue rapide du fait de l'emploi d'ions zinc au départ de l'électrolyse, la quantité des ions zinc en solution augmente et atteint les 3525 mg.L^{-1} au bout de sept heures d'électrolyse avec courant et avec

ions zinc en début d'électrolyse (figure 4, courbe à carrés).

Afin de diminuer cette concentration en ion zinc en sortie du dispositif selon l'invention, celui-ci est pourvu de l'électrodialyseur précité pour former une solution pauvre en ion zinc qui sera évacuée par une conduite d'évacuation 10 représenté sur la figure 1 et une solution riche en ions zinc qui sera recyclée au sein du dispositif et en amont de l'électrolyseur 2.

10

Electrodialyseur 3

Pour étudier la faisabilité de la réduction de la quantité d'ions zinc au sein d'un effluent en contenant, un électrodialyseur de trois réservoirs a été rempli d'une solution de concentration en zinc ionique connue, indépendamment de l'électrolyseur 2.

Cet électrodialyseur est de type batch, et pourvu d'une colonne d'enrichissement en sel métallique, de deux colonnes d'appauvrissement en sel métallique reliée à une conduite d'évacuation du milieu liquide traité et d'une électrode de zinc.

La solution de concentration connue en zinc ionique est préparée avec du chlorure de zinc et sa température est maintenue à la température ambiante.

On applique un champ électrique et on prélève des échantillons de solution de 4 mL par incréments de temps réguliers.

Le pH et la conductivité du milieu ont été suivis en continu.

L'agitation s'est faite par le biais de pompes de circulation raccordées à chaque compartiment.

Les résultats obtenus lors de l'électrodialyse au sein des colonnes d'appauvrissement sont représentés sur la figure 5 et les résultats obtenus dans la colonne d'enrichissement sont visibles sur la figure 6.

Ces résultats montrent clairement la possibilité d'atteindre dans les colonnes d'appauvrissement les normes de rejet pour les Zn^{2+} puisque au plus tard au bout de 60 min une concentration inférieure à la norme de
5 rejet (5 mg. L^{-1}) est atteinte (figure 5).

De plus, ils mettent en évidence la possibilité de concentrer dans la colonne d'enrichissement les Zn^{2+} puisque leur concentration est multipliée par presque 1,8 au bout de 20 min.

10 Par conséquent, l'utilisation d'un électrodialyseur en sortie de l'enceinte d'électrolyse permettra l'évacuation d'un effluent respectant en plus des normes de rejet d'ions nitrates, les normes de rejet d'ions zinc de 5 mg. L^{-1} .

15 La recirculation d'un effluent plus concentré en Zn^{2+} que la solution entrant dans cet électrodialyseur sera réacheminée à l'entrée de l'électrolyseur.

La boucle de circulation des ions zinc ainsi formée est quasiment autonome, de façon à limiter les quantités
20 d'ions zinc nécessaires au traitement des nitrates.

Unité d'oxydation 4

La réduction des ions nitrates et nitrites dans
25 l'électrolyseur engendre la formation d'ions ammoniums qui ne sont pas toxiques en tant que tels mais qui peuvent se transformer en ammoniac qui lui est toxique.

Pour pallier ce problème, le dispositif selon l'invention est muni d'une unité d'oxydation montée à la
30 sortie de l'enceinte d'électrolyse afin d'oxyder les ions ammoniums de l'effluent.

Lorsque du ClO_2 , par exemple produit par mélange de HCl issu de l'unité de stockage 13 et de NaClO issu de l'unité de stockage 12, est ajouté à une solution
35 comprenant des ions ammoniums à un temps donné pour atteindre une concentration proche de 5% en volume, on observe au bout de 30 secondes un abattement de 95% de la

quantité d'ions ammoniums, et au bout de 5 minutes un abattement de 98%.

Il est à noter que la concentration en oxydant joue un rôle important au niveau de l'abattement mais peu important au niveau de la cinétique.

De plus, il a été observé que le pH optimal d'oxydation des ions ammoniums est proche de 2.

Par conséquent, une solution contenant des ions ammoniums pourra être traitée avec du ClO_2 à pH bas afin d'éliminer presque 100% de ces ions ammoniums.

L'un des produits de l'oxydation de ces ions ammoniums sont les ions nitrates.

Au sein du dispositif selon l'invention, ces ions nitrates pourront idéalement être redirigés à l'entrée de l'enceinte d'électrolyse 2 afin d'y être éliminés.

L'unité d'oxydation intégrée au dispositif selon l'invention comprendra ainsi une entrée de liquide communiquant avec la sortie de l'enceinte d'électrolyse, une sortie de liquide chargé en nitrate, une entrée d'un agent oxydant nommé dioxyde de chlore (ClO_2), et un moyen de mélange du liquide traversant l'unité d'oxydation avec l'agent oxydant.

En outre, le pH du liquide traversant l'unité d'oxydation est maintenu proche de 2 par l'intermédiaire du pH repéré par 15 sur la figure 1, et de l'unité de stockage de HCl 13.

La sortie de liquide de l'unité d'oxydation est reliée à l'entrée de l'enceinte d'électrolyse, en vue du traitement par électrolyse de ce liquide.

L'unité d'oxydation ci-dessus décrite est idéalement intégrée au sein du dispositif selon l'invention car elle permet de traiter les effluents en sortie d'électrolyseur pour les appauvrir en ions ammoniums et est reliée à l'entrée de l'électrolyseur 2 pour que ce dernier élimine les nitrates reformés.

Cependant, cette unité d'oxydation peut être utilisée indépendamment de l'électrolyseur du dispositif

selon l'invention, pour traiter n'importe quel effluent chargé en ions ammoniums.

Le choix du ClO_2 comme agent oxydant est particulièrement approprié à l'oxydation des ions ammoniums puisque d'une part, cet agent présente un fort pouvoir oxydant vis-à-vis des ions ammoniums et réagit ainsi rapidement et naturellement avec ces derniers, et que d'autre part, il ne réagit pas avec les ions zinc et reste donc en solution pour le traitement des ions ammoniums.

Le dispositif selon l'invention, muni de l'électrolyseur, l'électrodialyseur et l'unité d'oxydation tels que décrits ci-dessus, pourra avantageusement être piloté par un système de commande autonome, apte à gérer les ouvertures des vannes de régulation 14 des conduites de liaison entre ces trois éléments et de la conduite d'approvisionnement en milieu à traiter 16, en fonction des concentrations en ions nitrates, ions zinc et ions ammonium relevées en sortie de l'électrolyseur, l'électrodialyseur et de l'unité d'oxydation, afin d'optimiser le traitement du milieu liquide et de purifier l'effluent traité.

2. Deuxième mode de réalisation du dispositif de traitement

Le deuxième mode de réalisation du dispositif de traitement par voie mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates selon l'invention est illustré sur la figure 6.

Il diffère essentiellement du premier mode de réalisation de la figure 1 par le fait que la solution de travail, issue du mélange de l'effluent à traiter avec une solution enrichie en ions zinc, circule de bas en haut au sein d'un récipient disposé verticalement et

comprenant une alternance de compartiments d'électrolyse et de compartiments d'oxydation en présence de ClO_2 .

Le premier compartiment que traverse la solution de travail durant son cheminement au sein de la colonne de traitement des nitrates est un compartiment d'électrolyse 2A, afin de réduire une partie des ions nitrates qu'elle contient, qui sont transformés en ions ammoniums, en azote, et oxydes d'azote NO_x .

Le deuxième compartiment que traverse cette solution est un compartiment d'oxydation 4A en présence de ClO_2 afin que les ions ammoniums formés au sein du compartiment d'électrolyse sous-jacent 2A soient oxydés et transformés en ions nitrates. Comme l'agent oxydant utilisé (ClO_2) présente un fort pouvoir d'oxydation, l'ensemble des ions ammoniums parvenant à ce compartiment d'oxydation est transformé en ions nitrates.

Le troisième compartiment que traverse alors la solution est de nouveau un compartiment d'électrolyse 2B, afin de réduire d'une part les ions nitrates qui n'avaient pas été réduits durant l'électrolyse conduite au premier compartiment d'électrolyse 2A, et d'autre part de réduire les ions nitrates produits au sein du compartiment d'oxydation sous-jacent 4A.

Les compartiments 4B, 2C, 4C que traverse ensuite la solution, respectent l'alternance compartiment d'oxydation / compartiment d'électrolyse et permettent toujours la réduction des nitrates qui n'ont pas été réduits dans les compartiments d'électrolyse sous-jacents, et celle des nitrates produits au sein des compartiments d'oxydation sous-jacents.

Le dernier compartiment traversé par la solution est un compartiment d'oxydation 4C.

L'intérêt de faire subir à la solution de travail une alternance d'électrolyses et d'oxydation en présence de ClO_2 , dans une colonne verticale est le suivant :

Des expériences conduites pour les besoins de l'invention ont montré que lorsque la solution de travail traverse un premier compartiment d'électrolyse en présence d'ions zinc puis le compartiment surjacent d'oxydation en présence d'ions ammoniums, la solution sortant du compartiment d'oxydation comprenait moitié moins d'ions nitrates.

Par conséquent, un « étage » de compartiment d'électrolyse et d'oxydation, tel que repéré par 20 sur la figure 7, permet un abattement de 50 % des ions nitrates entrant.

La multiplication de ces étages 20 permet d'éliminer d'autant plus d'ions nitrates.

En outre, grâce à cette disposition verticale alternée particulière, les espèces gazeuses (notamment des oxydes d'azote NO_x) produites durant l'électrolyse à un étage N sont dissoutes dans le liquide surplombant cet étage (loi de Henry).

Surtout, cette disposition verticale permet de dissoudre une espèce gazeuse particulièrement indésirable, constituée par le dichlore formé au sein des compartiments d'électrolyse 2A, 2B, 2C du fait de la présence de ClO_2 dans la solution traversant la colonne de traitement des nitrates 21.

En effet, bien que le ClO_2 soit injecté au niveau des compartiments d'oxydation 4A, 4B, 4C, ce ClO_2 se retrouve au niveau des compartiments d'électrolyse 2A, 2B, 2C puisque la solution circule d'un compartiment à un autre. Au niveau de ces compartiments d'électrolyse, le ClO_2 subit également une réduction qui produit du dichlore Cl_2 . Mais grâce à la disposition en alternance des compartiments d'électrolyse et d'oxydation, les bulles de dichlore 31 formées au sein d'un compartiment d'électrolyse 2A, 2B, 2C remontent par la poussée d'Archimède au niveau du compartiment d'oxydation surjacent correspondant 4A, 4B, 4C où elles sont dissoutes dans le liquide contenu dans ce compartiment.

On donne maintenant le détail des éléments constitutifs du dispositif selon le second mode de réalisation de l'invention.

5 Sur l'exemple représenté, la colonne de traitement des nitrates 21 est constituée par un tube cylindrique 22 alimenté en solution de travail par une conduite 23, débouchant dans sa partie basse et délivrant depuis sa partie supérieure la solution traitée par une conduite
10 24, la circulation de solution s'effectuant de bas en haut.

Ce tube est séparé en trois étages 20A, 20B, 20C scindés chacun en un compartiment d'électrolyse et un compartiment d'oxydation des ions ammoniums tels que
15 décrits ci-dessous.

Compartiments d'électrolyse 2A, 2B, 2C de la figure 7

Chaque compartiment d'électrolyse 2A, 2B, 2C est
20 délimité par deux plaques horizontales circulaires formant électrode 25, 26, 27, 28, 29, 30, disposées concentriquement le long de l'axe de la colonne, entre lesquelles est imposée une différence de potentiel au moyen d'une source d'alimentation 43.

25 Dans l'exemple illustré sur la figure 7, les plaques inférieures 25, 27 et 29 des compartiments d'électrolyse 2 sont portées à un potentiel inférieur à celui de la plaque surjacente 26, 28, 30.

Entre deux plaques d'un compartiment d'électrolyse
30 25, 26 est disposé un agitateur rotatif 34 actionné au moyen d'un axe 35 entraîné par un moteur 36. Cet axe 35 est confondu avec celui de la colonne 21 et traverse les plaques 25, 26 dans leur épaisseur au travers d'une ouverture 32.

35 Le passage de la solution d'un compartiment d'électrolyse au compartiment d'oxydation surjacent s'effectue au travers de cette ouverture 32.

Du fait de la différence de potentiel existant entre les deux plaques 25, 26 d'un même compartiment d'électrolyse, la solution qui passe entre celle-ci subit une électrolyse au cours de laquelle les ions nitrates
5 sont réduits en majeure partie.

Parmi les produits de cette électrolyse, on compte l'azote N_2 , des ions ammoniums, des oxydes d'azote.

Et du fait de la présence de ClO_2 dans la colonne 21, on compte également du dichlore Cl_2 .
10

Compartiments d'oxydation 4A, 4B, 4C de la figure 7

Les premier 4A et deuxième 4B compartiments d'oxydation sont délimités chacun par la plaque
15 supérieure 26, 28 du compartiment d'électrolyse sous-jacent et par la plaque inférieure 27, 29 du compartiment d'électrolyse surjacent.

Entre ces deux plaques, est introduit du ClO_2 au moyen d'un tube 37 relié à une source 4 de ClO_2 .

20 Les plaques 26 et 27 d'une part et 28 et 29 d'autre part, qui délimitent les compartiments d'oxydation 4A, 4B sont soumises à une différence de potentiel puisque les plaques de la colonne sont alimentées alternativement négativement et positivement. Cette différence de
25 potentiel est d'ailleurs égale à celle imposée au sein de chaque compartiment d'électrolyse.

Ces plaques 26, 27 et 28, 29 imposent ainsi à la solution les traversant, une électrolyse.

Les compartiments 4A, 4B sont donc des
30 compartiments d'oxydation-électrolyse.

Au contraire, selon un mode de réalisation de l'alimentation des plaques de la colonne, non illustré, les deux plaques délimitant un compartiment d'oxydation présentent des potentiels identiques, de sorte que ces
35 compartiments ne sont pas le siège d'une électrolyse, mais uniquement d'une oxydation.

Le troisième compartiment d'oxydation 4C est délimité par la plaque supérieure 30 du compartiment d'électrolyse sous-jacent 2C et par la partie supérieure de la colonne.

5

Compartiments d'électrolyse 2A, 2B, 2C de la figure 8

Selon une variante de disposition des électrodes
10 des compartiments d'électrolyse, représentée sur la figure 8, celles-ci ne sont pas circulaires et horizontales mais rectangulaires et verticales.

Deux électrodes de ce type 25, 26 ; 27, 28 ; 29, 30 sont disposées en regard l'une de l'autre et longent
15 chacune la paroi de la colonne 21. On impose une différence de potentiel entre les deux électrodes d'un même compartiment.

Un agitateur 34 est encore interposé entre les deux électrodes.

Compartiments d'oxydation 4A, 4B, 4C de la figure 8

Les premier 4A et deuxième 4B compartiments d'oxydation de la variante de réalisation de la figure 8, sont délimités par deux plaques 51, 52 entre lesquelles est injecté l'oxydant fort ClO_2 . Ces plaques 51, 52 sont pourvues d'une ouverture de passage de l'axe de rotation des agitateurs 34 des compartiments d'électrolyse, qui assure également le passage de la solution depuis ou vers un compartiment d'électrolyse.

Le dernier compartiment d'oxydation 4C est délimité dans sa partie inférieure par une plaque 51 et dans sa partie supérieure par le haut de la colonne 21.

La solution sortant de la colonne de traitement des nitrates 21, selon la variante de réalisation de la figure 7 ou 8, qui comprend trois étages, contient environ 88 % d'ions nitrates en moins que la solution entrant dans cette colonne.

Cependant cette solution contient une concentration importante d'ions zinc, supérieure aux normes de rejet. On la redirige vers un électrodialyseur 3 tel que décrit précédemment, afin de préparer à partir de cette solution un liquide enrichi en ions zinc qui sera recyclé, et un liquide appauvri en ions zinc et respectant les normes de rejet, qui sera évacué sans traitement supplémentaire.

Le liquide enrichi en ions zinc est redirigé à l'entrée de la colonne de traitement des nitrates 21 au moyen de la conduite 7 et la vanne de régulation associée 14.

Si nécessaire, un ajustement en ions zinc pourra être effectué au moyen d'un réservoir prévu à cet effet 44, monté sur la conduite de recirculation 7.

On donne dans ce qui suit un exemple de réalisation avec une colonne comprenant deux étages de traitement :

Solution initiale

Solution réelle de drainage de serre, Concentration
en ions nitrate : 150 mg.L^{-1}

5

Solution de travail

Concentration en ions zinc : 500 mg.L^{-1}

Compartiments d'électrolyse

10 Différence de potentiel imposée entre deux
électrodes définissant un compartiment d'électrolyse : 2V

Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1}

pH : 3.80

15 Compartiments d'oxydation

ClO_2 : 200-205 grammes par gramme d'ions nitrates à
traiter

*20 Solution sortant de la colonne de traitement des
nitrates*

Concentration en ions nitrates : 7.6 mg.L^{-1}

Concentration en ions ammoniums : 11.5 mg.L^{-1} (7
 mg.L^{-1} lorsque 230-240 grammes de ClO_2 par gramme d'ions
nitrates à traiter sont utilisés)

25

Abattement des ions nitrates et ammoniums par
rapport à la solution initiale : 87 %

Température : ambiante

20 Puissance électrique requise par gramme d'ions
nitrates traités :

21,5 Watts par grammes de nitrates traités

35 Le dispositif selon l'invention, muni du réservoir
42 de solution à traiter, de la colonne de traitement des
nitrates 21, du récipient de stockage de ClO_2 et de
l'électrodialyseur 3 tels que décrits ci-dessus, pourra
avantageusement être piloté par un système de commande

autonome, apte à gérer les ouvertures des vannes de régulation 14 des conduites de liaison entre ces quatre éléments, en fonction des concentrations en ions nitrates, ions zinc, ClO_2 et ions ammonium relevées au sein du circuit, afin d'optimiser le traitement du milieu
5 liquide et d'atteindre les normes de rejet en vigueur.

En outre, il présente différents avantages :

- le nombre d'étages de la colonne de traitement
10 des nitrates 21 pourra être adapté en fonction de la concentration en ions nitrates de la solution à traiter afin d'atteindre une concentration en nitrates souhaitée en sortie de colonne, puisqu'il est possible de déterminer un pourcentage d'abattement d'ions nitrate
15 opéré par un étage,

- De même, le débit de la solution traversant la colonne pourra être adapté en fonction de la concentration en nitrates souhaitée en sortie de colonne 21, pour par exemple augmenter le temps de séjour de la
20 solution au sein de la colonne,

- Une autre façon de procéder pour atteindre une concentration en nitrates souhaitée en sortie de colonne est de diluer la solution à traiter au sein du réservoir
42,

- l'injection de ClO_2 pourra être adaptée en
25 fonction du débit de la solution et/ou en fonction des composés autres que les ions nitrates présents dans la solution initiale. Typiquement, pour une solution de synthèse, ne comptant que des ions nitrates, environ 200
30 mg de ClO_2 par gramme d'ions nitrates sont suffisants pour l'oxydation des ions ammoniums issus de l'électrolyse des ions nitrates. Mais pour une solution réelle de drainage, contenant notamment des ions fers et d'autres anions que les ions nitrates, 230 à 240 mg par grammes de nitrates
35 de ClO_2 seront alors nécessaires,

- la quantité d'ions zinc nécessaire pour accélérer la réduction des ions nitrates est peu impactée par la

concentration de ces ions dans la solution à traiter. En effet, des expériences ont démontré que la même concentration d'ions zinc (500 mg.L^{-1}) était aussi efficace pour accélérer la réduction des ions nitrates
5 contenus dans une solution de 150 mg.L^{-1} que pour des solutions de 600 mg.L^{-1} à 1 g.L^{-1} , ce qui permet de limiter la consommation de ces ions même pour des solutions plus concentrées en ions nitrates,

- La hauteur de liquide surplombant chaque
10 compartiment d'électrolyse pourra également être adaptée en fonction du dégagement gazeux observé au sein de ces compartiments d'électrolyse pour atteindre une dissolution complète de ces gaz,

- la température de la solution parcourant la
15 colonne relativement faible (température ambiante) ralentit la précipitation des ions fer sous forme de complexes, et également le dégagement de chlore.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement mixte chimique
5 électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates,
caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse
du milieu liquide en présence d'un sel métallique d'un
métal de transition, l'électrolyse étant conduite à un pH
inférieur à 5.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce qu'il comprend au moins une étape de formation d'une
solution électrolytique par ajout d'un sel métallique
audit milieu liquide.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
15 caractérisé en ce que le sel métallique est un sel
métallique de zinc.

4. Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le pH de la solution
électrolytique est maintenu entre 2 et 5.

20 5. Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'étape d'électrolyse
est conduite avec une anode et une cathode de graphite ou
en carbone vitreux.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,
25 caractérisé en ce que l'étape d'électrolyse est conduite
avec une anode en graphite et une cathode en zinc massif.

7. Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape
d'électrodialyse de la solution en sortie d'électrolyse,
30 l'électrodialyse étant employée en déminéralisation de
cette solution, afin de former un effluent déminéralisé
en sel métallique de zinc apte à être évacué.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en
ce que l'électrodialyse est également employée en
35 concentration ionique de la solution en sortie
d'électrolyse, afin de former un effluent concentré en

sel métallique apte à servir de source de sel métallique pour l'étape d'électrolyse en présence de sel métallique.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'étape d'électrodialyse est
5 conduite à la température ambiante.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recirculation de l'effluent concentré en sel métallique jusqu'à une enceinte dans laquelle le milieu liquide
10 subit l'étape d'électrolyse en présence de sel métallique.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'oxydation des ions ammoniums du liquide en sortie
15 d'électrolyse par laquelle est obtenu un effluent riche en nitrates destiné à être traité par électrolyse en présence de sel métallique.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation des ions ammoniums est
20 conduite avec le dioxyde de chlore ClO_2 comme agent oxydant.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le pH du liquide subissant l'étape d'oxydation des ions ammoniums est acide.

25 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recirculation de l'effluent riche en nitrates jusqu'à une enceinte dans laquelle ce liquide subit l'étape d'électrolyse en présence de sel métallique.

30 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 en combinaison avec l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une série d'étapes d'électrolyse du milieu liquide en présence d'un sel métallique d'un métal de transition et d'étapes
35 d'oxydation du milieu en présence d'un agent oxydant, en alternance les unes des autres, la première étape imposée au milieu étant une étape d'électrolyse.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que chaque étape d'électrolyse et chaque étape d'oxydation sont conduites respectivement au sein d'un compartiment d'électrolyse et d'un compartiment d'oxydation, et en ce qu'un compartiment d'électrolyse est situé en dessous d'un compartiment d'oxydation, les espèces gazeuses produites au sein d'un compartiment d'électrolyse étant absorbées par le liquide contenu dans le compartiment d'oxydation surjacent, le passage du milieu à traiter étant effectué depuis le compartiment d'électrolyse le plus bas jusqu'au compartiment d'oxydation le plus haut.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrodialyse du milieu sortant de la série de compartiments par laquelle est formée une solution enrichie en sel métallique, et une solution appauvrie en sel métallique.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recirculation de la solution enrichie en sel métallique à l'entrée du premier compartiment d'électrolyse.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de détermination du nombre de couples « compartiment d'électrolyse / compartiment d'oxydation » en fonction de la concentration en ions nitrates du milieu à traiter.

20. Dispositif de traitement par voie mixte chimique électrochimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, caractérisé en ce qu'il comprend une solution électrolytique contenant le milieu à traiter en mélange avec un sel métallique d'un métal de transition, une enceinte d'électrolyse accueillant la solution électrolytique, une source d'apport d'un milieu chargé en nitrates (2), et des moyens de régulation du pH de la solution électrolytique en dessous de 5.

21. Dispositif selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'enceinte d'électrolyse comprend une entrée de liquide à traiter (8), une sortie de liquide traité (6), et un moyen de mélange du milieu
5 liquide à traiter avec le sel métallique de la source, et est reliée à une source d'apport d'un sel métallique d'un métal de transition (3).

22. Dispositif selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le sel métallique est un sel
10 métallique de zinc.

23. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de régulation (14) de la concentration en sel métallique du liquide traversant l'enceinte.

24. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un régulateur de pH permettant de maintenir le liquide traversant l'enceinte d'électrolyse à un pH inférieur à 5.

25. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend un électrodialyseur (3) monté à la sortie de l'enceinte d'électrolyse et pourvu d'une colonne d'enrichissement en sel métallique et d'une colonne d'appauvrissement en sel métallique
25 reliée à une conduite d'évacuation du milieu liquide traité (10).

26. Dispositif selon la revendication 25, caractérisé en ce que la colonne d'enrichissement en sel métallique est reliée à l'entrée de l'enceinte
30 d'électrolyse (2) et sert de source d'apport en sel métallique.

27. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisé en ce qu'il comprend une unité d'oxydation (4) d'un effluent chargé en ions ammoniums montée à la sortie de l'enceinte d'électrolyse
35 (2) afin d'oxyder les ions ammoniums de l'effluent en

ions nitrates, ces derniers étant destinés à être traités au sein de l'enceinte d'électrolyse (2).

28. Dispositif selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'unité d'oxydation (4) comprend
5 une entrée de liquide communiquant avec la sortie de l'enceinte d'électrolyse (2), une sortie (9) de liquide chargé en nitrate, une entrée d'un agent oxydant nommé dioxyde de chlore (ClO_2), et un moyen de mélange du liquide traversant l'unité d'oxydation avec l'agent
10 oxydant, le pH du liquide traversant l'unité d'oxydation étant proche acide.

29. Dispositif selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que la sortie (9) de liquide de l'unité d'oxydation est reliée à l'entrée de l'enceinte
15 d'électrolyse (2), en vue du traitement mixte chimique électrochimique de ce liquide.

30. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 24, en combinaison avec l'une des revendications 27 ou 28, caractérisé en ce que l'enceinte d'électrolyse
20 comprend plusieurs compartiments d'électrolyse, l'unité d'oxydation comprend plusieurs compartiments d'oxydation, les compartiments d'électrolyse et d'oxydation étant montés en série et en alternance les uns des autres, le premier compartiment traversé par le milieu à traiter
25 étant un compartiment d'électrolyse.

31. Dispositif selon la revendication 30, caractérisé en ce que les compartiments d'électrolyse et d'oxydation sont superposés les uns aux autres de façon à former une colonne de traitement des nitrates, l'entrée
30 du milieu à traiter s'effectuant en bas de colonne et la sortie en haut de colonne, le dernier compartiment traversé par le milieu à traiter étant un compartiment d'oxydation.

32. Dispositif selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce qu'un compartiment d'électrolyse
35 comprend deux électrodes se présentant sous la forme de

plaques, disposées en regard l'une de l'autre et de part et d'autre de l'axe de la colonne.

33. Dispositif selon la revendication 32, caractérisé en ce qu'un compartiment d'oxydation est
5 délimité par deux plaques perméables au milieu, disposées perpendiculairement à l'axe de la colonne.

34. Dispositif selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'un compartiment d'électrolyse comprend deux électrodes se présentant sous la forme de
10 plaques, disposées en regard l'une de l'autre et sécantes à l'axe de la colonne.

35. Dispositif selon l'une des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que chaque compartiment d'électrolyse comprend un agitateur.

15 36. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce qu'un compartiment d'oxydation est délimité par les électrodes des compartiments d'électrolyse situés au dessus et en dessous de ce compartiment d'oxydation.

20 37. Dispositif selon la revendication 33 ou 36, caractérisé en ce qu'il comprend une source d'apport d'un agent oxydant reliée à chaque compartiment d'oxydation par un tube débouchant entre les éléments délimitant le compartiment d'oxydation concerné.

25 38. Dispositif selon l'une des revendications 31 à 37, caractérisé en ce qu'il comprend un électrodialyseur, monté en sortie de colonne, et fabriquant une solution enrichie en sel métallique et une solution appauvrie en sel métallique.

30 39. Dispositif selon la revendication 38, caractérisé en ce qu'il comprend une conduite de recirculation de la solution enrichie en sel métallique vers l'entrée de la colonne.

35 40. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 et du dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 39 pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates.

41. Utilisation selon la revendication 40, dans laquelle le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage de cultures.

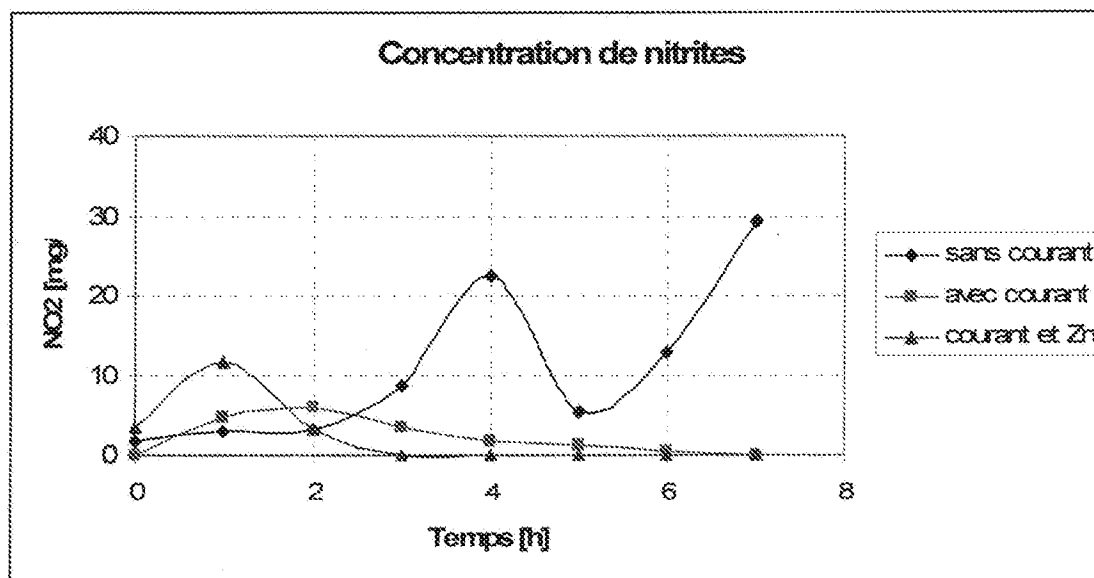
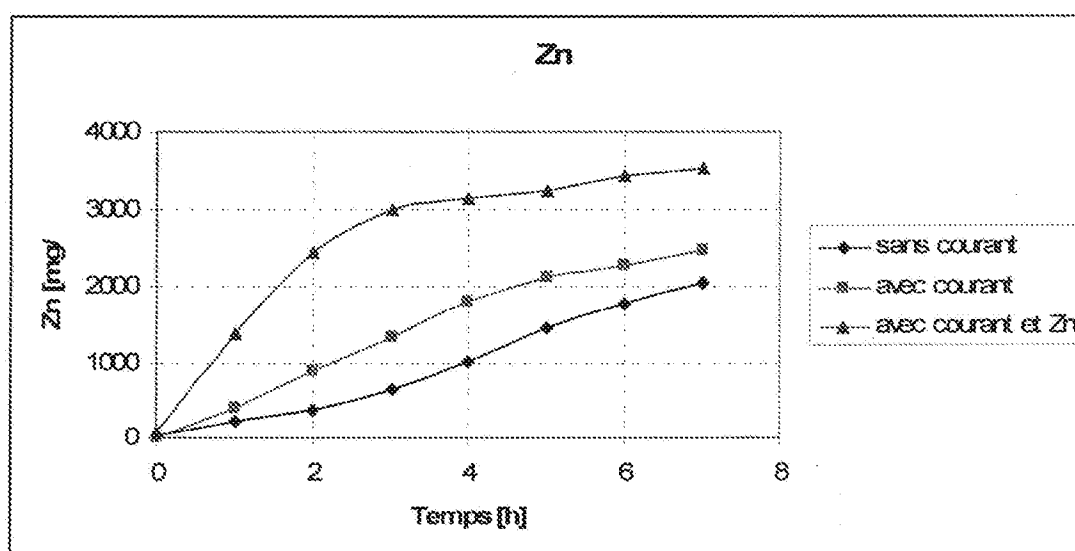
Fig.3*Fig.4*

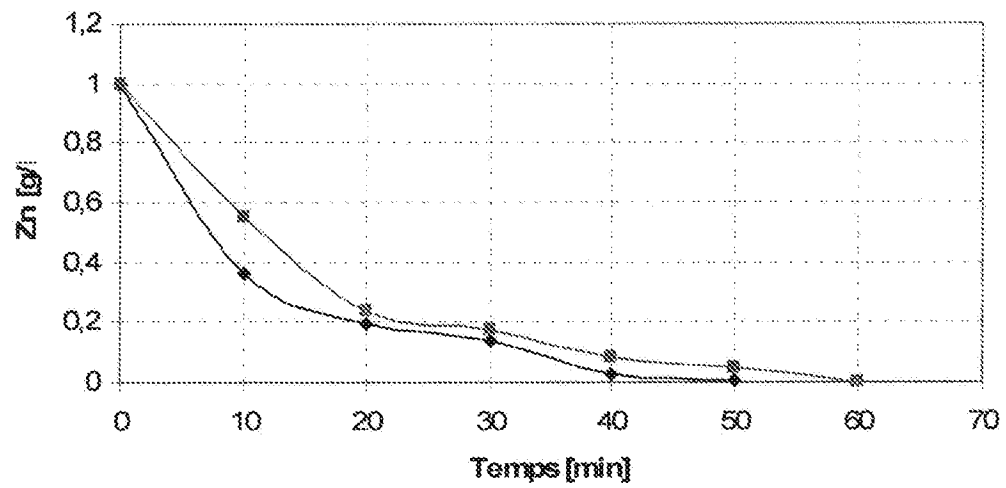
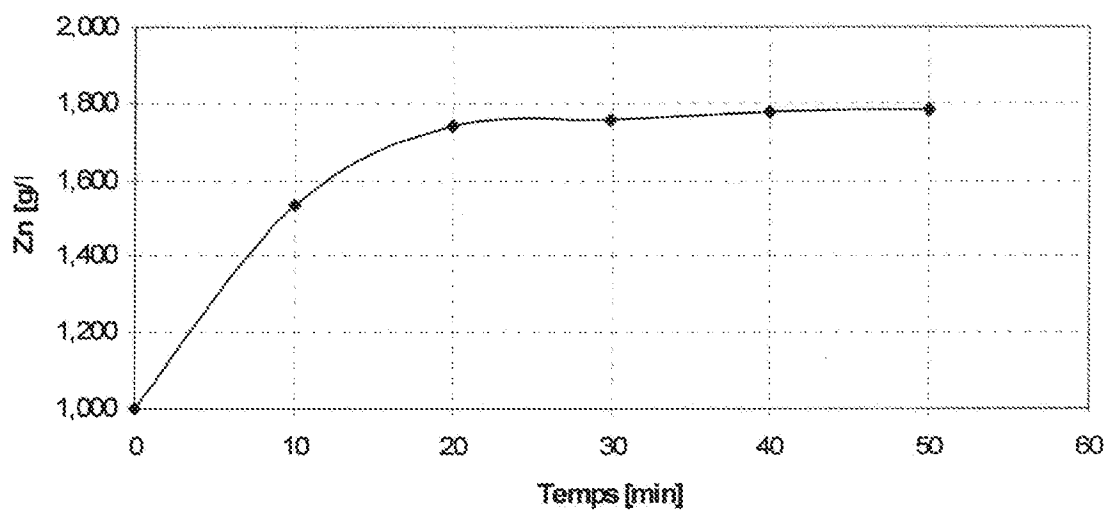
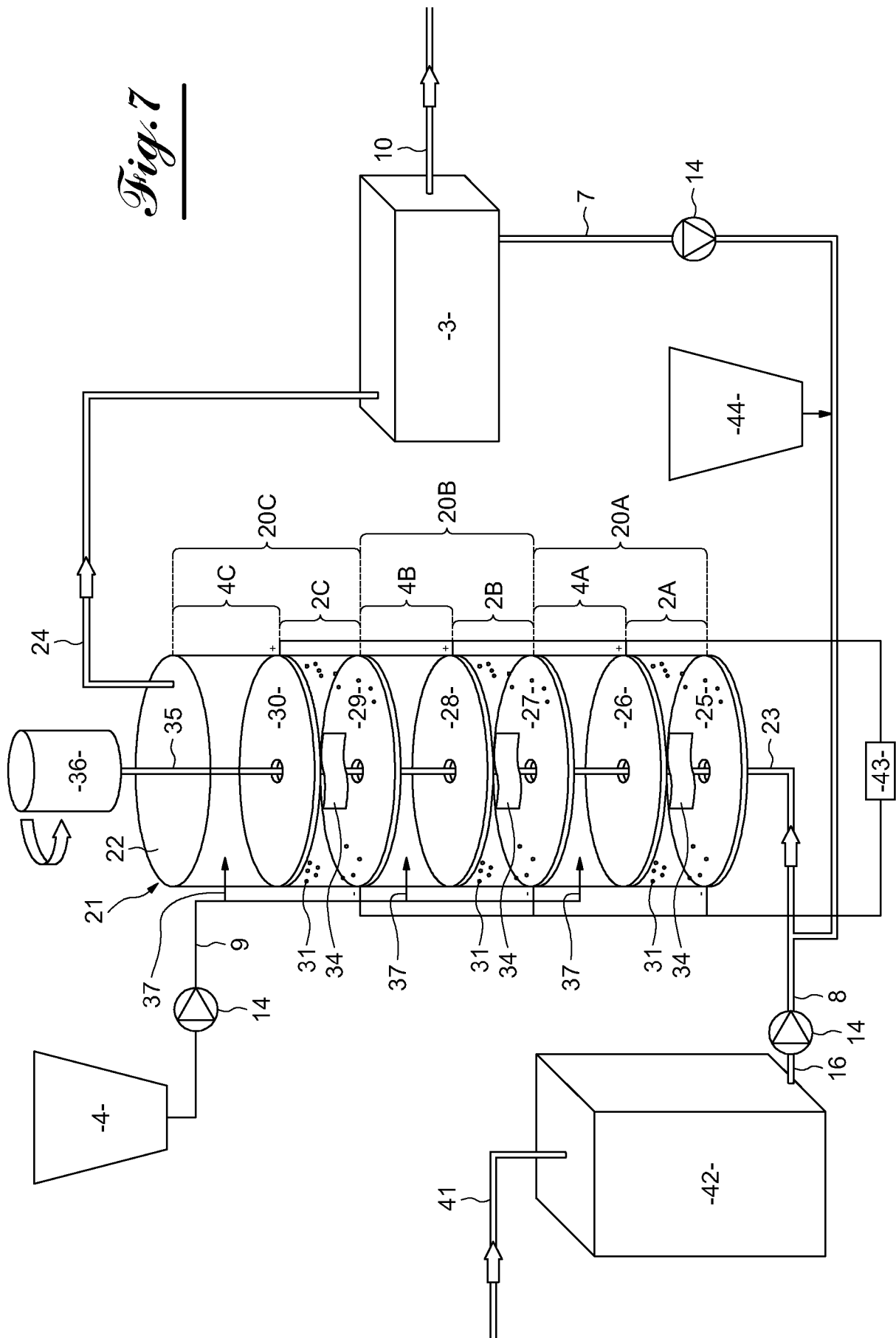
Fig.5*Fig.6*

Fig. 7



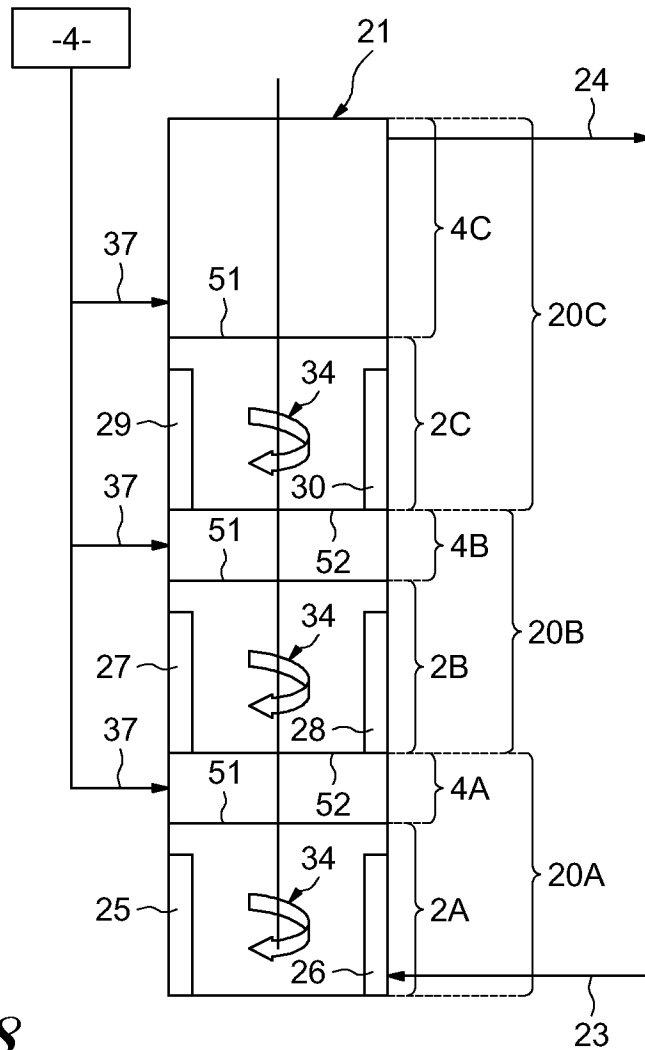


Fig. 8