

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 19115

(54) Dispositif et procédé d'électrolyse à électrolyte en écoulement en film mince semi-confiné.

(51) Classification internationale (Int. Cl.º). C 25 D 5/08.

(22) Date de dépôt..... 9 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 15-4-1983.

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS), établissement
déclaré d'utilité publique. — FR.

(72) Invention de : François Coeuret et Jack Legrand.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne un dispositif et un procédé pour la réalisation d'opérations électrolytiques.

Actuellement les systèmes d'électrolyse à électrolyte en mouvement qu'il est possible de considérer comme connus et éventuellement susceptibles d'applications industrielles sont les systèmes à circulation d'électrolyte à grande vitesse en milieu confiné et les systèmes à lit fluidisé de particules inertes ou conductrices. L'un comme l'autre de ces systèmes connus ne sont toutefois susceptibles de fonctionner convenablement que dans le cas de solutions d'électrolyte concentrées et visent uniquement à augmenter, par rapport aux systèmes fixes équivalents, la densité de courant limite i_L et la surface d'électrode par unité de volume S/V.

Parmi les appareillages disponibles de nos jours dans le commerce pour des opérations électrolytiques faisant ainsi intervenir un électrolyte en mouvement, on peut citer, outre la cellule d'électrolyse en lit fluidisé:

- 20 - l'électrode à lit fixe pour la dépollution, commercialisée sous la dénomination Enviro-Cell,
- les cellules à électrodes développées commercialisées sous les dénominations Swiss-Roll Cell et E.S.E. Cell,
- 25 - la cellule de pompage commercialisée sous la dénomination Pump Cell,
- la cellule à cylindre tournant, commercialisée sous la dénomination Eco-Cell, entre autres.

Tous ces équipements apparus au cours des années passées sont cependant le plus souvent sophistiqués et peu fiables.

On a maintenant trouvé qu'on peut réaliser des opérations électrolytiques avec une bonne productivité spécifique par unité de temps, ainsi qu'avec d'autres avantages qui ressortiront de la suite de la présente description, en mettant en oeuvre un dispositif d'électrolyse faisant

s'écouler un électrolyte en film mince dans un espace semi-confiné défini entre un élément formant une surface de ruisseaulement et un élément servant d'électrode, constitué d'une structure métallique anisotrope ouverte, disposé pratiquement parallèlement à l'élément de ruisseaulement et à un maximum de quelques millimètres de ce dernier, à la condition que les deux éléments susdits soient inclinés sur l'horizontale.

5 L'invention est décrite ci-après, pour plus de commodité, en référence aux planches de dessins annexées, qui complètent la présente description et dans lesquelles:

10 - fig. 1a est une représentation en perspective cavalière d'un dispositif unitaire selon l'invention, tandis que fig. 1b et fig. 1c illustrent en détail une partie d'un des éléments de la fig. 1, en vue de dessus, pour le cas où du métal déployé est utilisé;

15 - fig. 2 représente une coupe schématique partielle du dispositif de la figure 1;

20 - fig. 3 illustre un mode d'écoulement du fluide électrolytique, en coupe schématique sur une partie du dispositif de la fig. 1;

25 - fig. 4 est une vue en coupe longitudinale schématique d'un dispositif selon l'invention équipé pour constituer un module unitaire;

30 - fig. 5 est une coupe schématique selon a-a du dispositif de la figure 4, avec indication de détails agrandis;

35 - fig. 6 est une vue en coupe schématique d'un dispositif selon l'invention composé de modules unitaires;

35 - fig. 7 à 11 sont des graphiques illustrant des résultats obtenus par la mise en oeuvre d'un dispositif selon l'invention dans des applications pratiques dont les détails sont donnés plus loin dans la rubrique des exemples illustratifs.

La présente invention a pour premier objet un

dispositif d'électrolyse à électrolyte en écoulement, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une cellule ou compartiment de cellule d'électrolyse comprenant un élément B jouant le rôle de surface de ruissellement pour l'électrolyte 5 et agissant comme première électrode ou comme séparateur de deux compartiments électrolytiques, un élément A agissant comme électrode ou comme seconde électrode de polarité opposée à la première et constitué essentiellement d'une structure métallique anisotrope ouverte, disposé pratiquement parallèlelement à l'élément B et à une distance, sensiblement constante, de zéro à quelques millimètres de celui-ci, ledit élément B définissant avec la surface de ruissellement un espace semi-confiné dans lequel l'électrolyte ruisselle en un film mince de zéro à quelques millimètres, tandis que 10 les éléments A et B sont inclinés sur l'horizontale d'un angle α tel que: $0 < \alpha < 90^\circ$, ainsi que des moyens d'amenée de fluide électrolytique à la partie supérieure de la surface de ruissellement.

Lorsque l'élément B constitue une première 20 électrode, l'élément A est une seconde électrode, de polarité opposée et séparée de la première par des moyens classiques appropriés, tels que des espaceurs isolants, une toile isolante inattaquable dans les conditions d'utilisation, un peigne de fils isolants tendus, etc. Si l'élément B ne 25 suffit pas lui-même à délimiter un volume qui permette au fluide de ruisseler sans débordement latéral parasite, on peut enfermer les éléments A et B, disposés comme indiqué l'un par rapport à l'autre, dans un élément de structure additionnel définissant un volume approprié, qui peut être 30 fermé mais qui reste avantageusement ouvert sur sa face supérieure afin de faciliter les échanges avec l'atmosphère.

Dans la variante dans laquelle l'élément définissant la surface de ruissellement constitue, non pas 35 une électrode, mais un séparateur de deux compartiments électrolytiques, cet élément est en pratique un séparateur poreux ou une membrane échangeuse d'ions, qui permet ou non à l'é-

lectrolyte de circuler dans le second compartiment de celle ainsi limité et situé du côté de l'élément formant surface de ruissellement opposé à celui qui fait face à la structure métallique anisotrope ouverte. En tout état de cause, 5 le second compartiment est lui-même délimité pour le reste soit par une structure métallique anisotrope ouverte sensiblement du même type que celle du premier compartiment mais de polarité opposée, soit par des éléments de structure classiques, constituant un bac et formant eux-mêmes la seconde 10 électrode ou définissant avec l'élément de ruissellement un volume dans lequel pénètre une électrode appropriée de polarité opposée à celle de la première. La variante dans laquelle deux structures métalliques anisotropes ouvertes définissent deux compartiments de part et d'autre de l'élément 15 séparateur susdit est avantageusement mise en oeuvre lorsque l'angle α est grand, c'est-à-dire en pratique égal à 90° ou proche de cette valeur.

L'élément A essentiellement constitué d'une structure métallique anisotrope ouverte est de préférence 20 réalisé en métal déployé et plus avantageusement en métal déployé à maille non aplatie, disposé de telle sorte que la plus grande dimension des ouvertures délimitées par les mailles de cette structure soit parallèle à la direction générale de l'écoulement de l'électrolyte. Tout élément 25 en métal déployé tel que ceux qui sont disponibles dans le commerce peut convenir, qu'il soit ou non de type décoratif, à la seule condition que le métal déployé le constituant ne soit pas à maille dite aplatie. L'élément A peut, en variante, être essentiellement constitué d'un peigne de 30 fils conducteurs proches les uns des autres et orientés parallèlement à l'élément (B).

En service, la première et la seconde électrodes sont raccordées aux bornes d'un circuit électrique ou aux arrivées de courant respectives correspondant à leur 35 polarité.

L'amenée ou déverse de l'électrolyte à la par-

tie supérieure de la surface de ruissellement peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme de métier, en particulier par simple déverse ou surverse à partir d'un réservoir d'électrolyte convenablement disposé.

5 L'angle α d'inclinaison sur l'horizontale peut être choisi ad libitum entre les valeurs limites indiquées. A titre d'exemple pour un débit d'électrolyte par unité de largeur de surface de ruissellement donné, il doit être d'autant plus grand que l'épaisseur désirée pour le film liquide 10 est mince.

15 En d'autres termes, si α est très grand (par exemple voisin de 90°), la surface de ruissellement est quasi-verticale; le film liquide est obligatoirement très mince, à tel point qu'on est amené à ne pas prévoir de distance entre l'élément formant structure métallique anisotrope ouverte et l'élément formant surface de ruissellement; il est alors préférable que la surface de ruissellement 20 ne soit pas elle-même une électrode, mais qu'elle soit une membrane séparant deux compartiments.

25 Si au contraire on choisit α voisin de zéro, le ruissellement se fait selon un film plus épais; le coefficient de transfert de matière est normalement moins bon, mais cela est compensé par la vitesse d'écoulement, qui est plus faible.

Plus α est petit, en outre, plus le nombre de modules ou cellules unitaires conformes à l'invention qu'il est possible de mettre en série sur une hauteur donnée est grand.

30 Il est en effet possible d'associer des cellules comportant un ou deux compartiments conformes à l'invention, ou modules, pour constituer des ensembles d'un nombre quelconque de tels modules, montés en série à la suite les uns des autres, de manière jointive ou non. Ces ensembles peuvent être par exemple:

35 - des colonnes verticales (arrangement ver-

tical);

5 - des associations de type horizontal; la préférence allant aux arrangements verticaux, puisqu'ils nécessitent moins de place au sol pour une même capacité de traitement.

De préférence, chaque cellule ou module a alors sa propre alimentation en courant électrique.

10 Dans tous les cas le liquide électrolytique est amené à la partie la plus haute de l'ensemble, d'où il ruisseille par gravité dans les compartiments successifs où il est utile dans l'opération électrolytique qui peut s'y dérouler; il peut être recyclé et on peut aussi prévoir des soutirages à la sortie de chaque module, si on le souhaite.

15 L'invention a également pour objet un procédé pour la réalisation d'opérations électrolytiques utilisant un électrolyte en écoulement, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en oeuvre d'un dispositif tel que décrit ci-dessus, avec mise sous tension et aux polarités respectives voulues des électrodes, amenée de fluide électrolytique à 20 la partie supérieure du dispositif à un débit assurant un contact du fluide en écoulement avec l'électrode essentiellement constituée d'une structure métallique anisotrope ouverte, et, si on le désire, la récupération, le recyclage ou le soutirage au moins partiels du fluide qui s'écoule à 25 la sortie du dispositif et/ou de l'un quelconque des modules réunis éventuellement pour constituer un tel dispositif, ainsi qu'éventuellement la lixiviation ou la dissolution d'un dépôt formé sur la surface de ruissellement ou le remplacement après traitement électrolytique de la surface de 30 ruissellement par une surface de ruissellement non traitée.

35 La tension d'alimentation et le type d'alimentation en courant électrique des électrodes peuvent être choisis à convenance en fonction de l'application considérée, pour autant que la structure et la résistance mécanique du matériel y soient adaptées.

L'amenée de fluide électrolytique se fait le

plus simplement par un système de déverse ou de surverse à partir d'un moyen de stockage haut, tel qu'un réservoir. On peut si on le souhaite reconstituer au moins partiellement en cours d'opération l'un quelconque des divers moyens de stockage du dispositif, et en particulier le stockage haut, par un recyclage ou un retour de liquide soutiré.

5 Ce procédé mettant en oeuvre un dispositif tel que décrit plus haut permet aux gaz éventuellement produits au niveau de l'élément à structure métallique anisotrope ouverte de s'échapper directement dans l'atmosphère surmontant cet élément.

10 En variante, on peut introduire sur le dessus des éléments à structure anisotrope ouverte et/ou à contre-courant de l'écoulement de fluide électrolytique un gaz ou 15 mélange de gaz susceptible de s'absorber dans le film de fluide électrolytique et de participer ainsi directement à l'opération électrolytique alors réalisée avec le triple contact gaz/liquide/solide.

20 Fondamentalement, et bien que cela n'ait aucun caractère limitatif, on peut citer, comme applications aux-25 quelles le dispositif et le procédé selon la présente invention sont tout particulièrement destinés, les suivantes:

25 - récupération électrolytique des métaux dissous contenus à l'état dilué ou non dans les liquides;

30 - traitement électrolytique des eaux usées;

35 - oxydation anodique des polluants organiques;

40 - électrosynthèses organiques ou minérales, éventuellement associées à une absorption gaz-liquide;

45 - solubilisation électrolytique de métaux contenus dans les minerais pauvres ou les déchets pulvéru-50 lents;

55 - traitements électrolytiques divers sur les liquides, comme par exemple une oxygénéation, une électro-chloration, une électroflottation, etc.

35 Parmi les divers avantages de ce dispositif et de ce procédé que l'homme de métier est à même d'entre-

voir à la lumière de la présente description et des exemples de réalisation concrète, on peut citer notamment ceux qui sont énumérés ci-dessous:

- réalisation de films minces d'électrolyte, 5 permettant ainsi une minimisation des chutes ohmiques et permettant d'envisager le traitement de liquides peu conducteurs;
- possibilité aux gaz éventuellement produits au niveau de l'électrode à structure anisotrope ouverte de 10 s'échapper directement à l'atmosphère surmontant cette électrode;
- inversement, possibilité de réaliser l'absorption d'un gaz dans le film liquide, réalisant ainsi le 15 triple contact gaz /liquide/solide;
- bon coefficient de transfert de matière électrode /électrolyte, que ce soit au niveau de l'électrode à structure anisotrope ouverte ou au niveau de l'élément jouant le rôle de surface de ruissellement;
- simplicité de la réalisation et rusticité 20 du fonctionnement (écoulement par gravité); absence de pièces mobiles;
- possibilité d'obtenir de bons taux de conversion par passe, permettant ainsi de réduire le nombre 25 des passes ou des éléments successifs pour obtenir un taux de conversion donné;
- régime de ruissellement pouvant, sous certaines conditions d'inclinaison de la surface de ruissellement et de débit d'électrolyte, posséder la particularité 30 avantageuse de permettre un effet de capillarité entre les mailles de l'élément à structure anisotrope ouverte;
- extrapolation possible, aussi bien dans le sens de la largeur des modules que dans celui de leur longueur;
- procédé pouvant être mis en oeuvre sous forme 35 de colonnes verticales occupant peu de surface au sol;
- consommation d'énergie de pompage réduite,

puisque la seule énergie à fournir est de l'énergie potentielle, et cela seulement pour amener l'électrolyte jusqu'au sommet du dispositif d'où il ruisselle ensuite seul par gravité dans le nombre voulu de modules;

5 - pas de chute de pression à vaincre à l'intérieur du dispositif;

- du fait de cette possibilité de travailler sans surpression interne, technologie simplifiée et étanchéité aux fuites éventuelles facile à réaliser.

10 L'avantage primordial sur les techniques et les matériels actuellement utilisables est manifestement la simplicité de la technologie et de la mise en oeuvre.

15 Pour décrire plus spécifiquement l'invention, il est fait référence ci-après à un cas particulier d'électrode à structure anisotrope ouverte, qui est illustré sur les planches de dessins annexées et qui consiste en du métal déployé.

20 La figure 1 (a à c) illustre une cellule d'électrolyse à film ruisselant sous du métal déployé, le film liquide étant surmonté d'une atmosphère gazeuse. Cette cellule comporte comme électrodes, d'une part, une feuille métallique plane B qui joue le rôle de surface de ruissellement, d'autre part, une feuille de métal déployé A disposée à distance fixe de la surface de ruissellement. Suyant 25 l'application recherchée du procédé, A et B peuvent être anode ou cathode. Si on le souhaite, l'élément B peut ne pas être une électrode, mais une membrane agissant comme séparateur de deux compartiments: l'élément A joue alors le rôle de l'électrode d'un compartiment, l'autre compartiment se trouvant en dessous de l'élément B et ayant son électrode propre. Dans l'exemple de la figure 1, les amenées 30 de courant à A et à B sont désignées par C.

35 La figure 1(a) et les détails (b) et (c) qui lui sont associés montrent quelle doit être l'orientation du déployé par rapport à la direction générale D de l'écoulement: la plus grande dimension de l'ouverture du déployé

yé est avantageusement sensiblement parallèle à cette direction générale D. S'il n'en était pas ainsi, le liquide distribué suivant D ne s'écoulerait pas seulement entre A et B, mais tendrait à s'écouler de manière tourbillonnaire par dessus l'élément A. Ceci serait dû à l'aspect de râpe de A suivant la direction D.

La nature et la structure du matériau des électrodes A et B peuvent être adaptées à la nature des réactions pratiquées sur ces électrodes. Le déployé A ne doit cependant pas être à maille dite aplatie; une maille aplatie ne permettrait pas, en effet, de réaliser des films liquides définis entre A et B. La maille non aplatie peut avoir la forme ordinaire illustrée aux figures 1-b et 1-c, mais elle peut aussi être du type dit décoratif. Dans tous les cas, il est avantageux que la grande dimension des lanières F soit dans la même direction générale que D. Il doit s'agir pour A d'une tôle de métal déployé et non pas simplement d'une tôle perforée qui, comme un déployé à maille aplatie, ne conviendrait pas à la mise en oeuvre du procédé.

La figure 1-a montre que l'ensemble A-B définissant, avec l'électrolyte s'écoulant suivant D, une cellule d'électrolyse, se trouve incliné de l'angle α sur l'horizontale. La figure 2 schématisse l'aspect du déployé A et montre sa position par rapport à B, le liquide s'écoulant suivant le film C entre A et B.

Pour des distances assez faibles entre A et B, l'existence d'ondulations de la surface libre du liquide (régime laminaire ondulé) est à l'origine de celle d'effets capillaires: comme l'indique la figure 3, des points d'accrochage se font entre le déployé A et la surface libre du liquide. Il en résulte la formation de ménisques G qui disparaissent au fur et à mesure de l'augmentation du débit de liquide, c'est-à-dire d'électrolyte.

En pratique la taille de la maille du déployé non-aplati A n'est pas choisie de manière quelconque. Le trou désigné par E à la figure 1-c ne doit pas être trop

petit, car sinon on se trouverait ramené au cas d'un matériau déployé à maille aplatie; il ne doit pas non plus être trop grand, afin de ne pas empêcher l'effet de capillarité d'exister. Il faut cependant dans la pratique que la surface relative des lanières F par rapport à la surface du trou E soit suffisamment grande pour garantir une distribution primaire du courant de fluide électrolytique qui soit correcte aux yeux de l'homme de métier. Le choix de E et de F doit être fait en fonction aussi de la nature du matériau de F, 10 qui conditionne la tenue mécanique du déployé.

Le déployé A et la surface de ruissellement (voir figure 1) sont maintenus à une distance donnée, constante tout le long de la surface de ruissellement. Les détails de la figure 5 montrent deux possibilités de définir 15 cette distance à l'aide de pièces d'un matériau isolant, le court-circuit électrique devant être évité.

Un module ou cellule unitaire est constitué du déployé, de la surface de ruissellement et d'une structure d'un matériau isolant et chimiquement inerte vis-à-vis 20 de l'électrolyte qui contient les deux éléments précédents. Comme le montre la figure 4, la cellule d'électrolyse peut être un canal découvert (voir coupe figure 5), associé à une capacité H qui joue le rôle de distributeur de l'électrolyte entre déployé et surface de ruissellement. Dans 25 le cas où la surface de ruissellement est le séparateur de deux compartiments, le compartiment autre que celui contenant le film ruisselant est à concevoir par l'homme de métier suivant le type de réaction électrochimique qui s'y produit. La surface libre du film ruisselant est surmontée 30 d'une atmosphère gazeuse participant ou non au procédé, selon l'application.

Afin d'atteindre un taux de conversion suffisant, des modules peuvent être associés en série pour constituer des colonnes, comme par exemple une colonne du type de celle de la figure 6. Dans une telle colonne à modules 35 M (équivalents à des plateaux d'une colonne), des soutirages

ou des introductions peuvent être faits au niveau de toutes les capacités situées dans la colonne. L'électrolyte recueilli au bas de la colonne peut être recyclé totalement (réacteur fermé) ou partiellement (réacteur ouvert). Le recyclage R à un taux donné permet d'améliorer les performances de la colonne pour une opération donnée.

Chaque module a, ou non, sa propre alimentation en courant. Dans le cas de la récupération d'un métal à partir d'une solution diluée, l'alimentation indépendante des modules ou d'ensembles de plusieurs modules permet de réduire les densités de courant opératoires au fur et à mesure de l'épuisement de la solution.

L'électrolyte à traiter est amené en E à la partie haute de la colonne; il ruisselle ensuite par gravité dans les modules successifs. L'électrolyte transformé sort en S, tandis qu'une pompe P assure le recyclage R en tête de colonne ou à un niveau quelconque de cette colonne.

Des exemples concrets d'application de l'invention, qui illustrent mais ne limitent aucunement celle-ci, sont décrits ci-après.

Exemple 1 - Réduction de l'ion ferricyanure

On a mis en oeuvre ici la technique de détermination électrochimique des coefficients de transfert de matière (par réduction cathodique du ferricyanure de potassium) pour connaître ces coefficients k à la surface de ruissellement et, par là même, accéder à la densité de courant limite i_L ou la densité de courant maximale pour une opération électrochimique donnée. Les résultats sont rapportés sur la figure 7.

Dans ces expériences, les données ont été les suivantes:

- solution contenant NaOH, 0,5 N; $\text{Fe}(\text{CN})_6$
- K_3 0,005 M; $\text{Fe}(\text{CN})_6$ K_4 0,05 M;
- déployé de titane platiné servant d'anode
- 35 (A);
- distance moyenne déployé/surface de ruis-

sellement: 0,1 cm;

- cathode C (plaqué de cuivre doré et platiné, longueur 10 cm; largeur 7 cm) incorporée dans la surface de ruissellement B;

5 - la surface de ruissellement et le déployé appartenaient à une maquette ou module conforme au schéma de la figure 4;

- la surface de ruissellement avait 24 cm de longueur et sa largeur désignée par l'était de 10 cm;

10 - la température était de 30°C.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des résultats consignés sur la figure 7:

15 La courbe 1 rapporte l'influence du débit incident par unité de largeur de maquette, soit $Q/1$, sur le coefficient de transfert de matière k entre le liquide du film et la surface de transfert C, pour un angle d'inclinaison $\alpha = 10^\circ$ sur l'horizontale. On remarque qu'aux faibles débits, k diminue lorsque le débit augmente, pour se stabiliser sensiblement aux débits les plus élevés.

20 Lorsque l'angle d'inclinaison est plus faible (courbe 3, correspondant à $\alpha = 3^\circ$), cette décroissance n'existe plus; k est une fonction croissante du débit. Comme ici α est faible, le film est plus épais, à débit incident égal; cela explique pourquoi la plage de variation du débit est relativement étroite (elle est limitée supérieurement par le débit pour lequel une fraction du débit incident s'écoule par-dessus l'électrode en déployé).

25 Les valeurs expérimentales correspondant à une évolution constatée ici pour $\alpha = 3^\circ$ sont en accord avec les valeurs calculables à partir de corrélations connues donnant le coefficient de transfert de matière à la paroi intérieure d'un canal de section rectangulaire et d'épaisseur (ici 0,1 cm) faible devant la largeur du canal (cas du régime laminaire établi). La courbe 2, calculée, est 35 en effet en accord satisfaisant avec la courbe 3.

La partie décroissante des courbes k versus

Q/1, visible ici pour $\alpha = 10^\circ$ (courbe 1), est due à l'existence de phénomènes capillaires analogues à ceux indiqués à la figure 3. Dans le régime laminaire ondulé d'écoulement du film, les ondes formées à la surface supérieure du film en ruissellement sont responsables de "l'accrochement" du liquide au déployé. Le résultat est la formation de ménisques analogues à ceux représentés sur la figure 3.

A débit donné faible, le coefficient de transfert de matière est grand en raison de turbulences provoquées par la présence de ces ménisques sur l'écoulement descendant du liquide. Ces ménisques ont un rôle équivalent à celui de promoteurs de turbulence. Lorsque le débit augmente, son augmentation soulève le ménisque en son milieu, ce qui a pour conséquence de laminariser l'écoulement: l'effet "promoteur" est atténué et, bien que le débit soit accru, la vitesse moyenne d'écoulement peut ne pas varier (accroissement de la section de passage) et la turbulence diminue. Cette modification des ménisques explique cette partie décroissante des courbes. Lorsque le débit devient suffisamment grand, il n'y a plus de ménisques; l'épaisseur du film liquide devient égale ou supérieure à la distance moyenne déployé/surface de ruissellement.

Les paramètres qui, à débit incident donné, influencent la valeur du coefficient de transfert de matière sont l'angle d'inclinaison α et la distance moyenne entre déployé et surface de ruissellement. Une faible distance déployé/surface de ruissellement favorise l'existence de films minces, tout comme un angle α élevé.

Les valeurs optimales pour ce qui concerne le transfert de matière, peuvent être fixées à environ:

- α de 10° à 20° maximum;
- distance déployé/surface de ruissellement: de 1 mm à 2 mm maximum.

Comme conclusion importante, il faut souligner l'existence de conditions pour lesquelles un faible débit par unité de largeur permet d'avoir de bons coefficients

de transfert de matière. L'existence de ménisques tout au long de la cellule d'électrolyse est responsable d'une pseudo-uniformité des coefficients de transfert de matière. En conséquence de l'existence de ménisques, l'extrapolation 5 est facile autant dans le sens de la longueur que dans celui de la largeur de la surface de ruissellement.

Exemple 2 - Récupération du cuivre à partir d'une solution diluée

Une solution ayant pour caractéristiques: 10 concentration en cuivre $c(t=0)$ de 50 p.p.m., acide sulfurique H_2SO_4 0,006 mole/litre, a été traitée électrolytiquement à température ambiante ($20^\circ C$) dans deux cellules distinctes correspondant au schéma de la figure 4. L'électrolyte était entièrement recirculé, au travers d'un réservoir de capacité 15 importante devant la quantité d'électrolyte retenue dans le film.

La longueur de la surface d'électrodes dans le sens de l'écoulement, la largeur disponible pour l'écoulement de l'électrolyte dans la cellule, le débit d'électrolyte et le volume du réservoir sont donnés ci-dessous, pour chacune des deux cellules:

	longueur	largeur	débit Q	V réservoir
25	100 cm	13,8 cm	172 l/h	20 litres
	24 cm	10 cm	125 l/h	15 litres

La densité de courant relative à la cathode (surface de ruissellement) était de $0,43 \text{ m A/cm}^2$; elle a été maintenue constante dans ces expériences. Les débits 30 d'électrolyte par unité de largeur de canal étaient les mêmes dans les deux cellules, soit 12,5 litres/(heure x cm). Ce sont des débits importants qui correspondent à une vitesse moyenne d'écoulement dans une section droite du film de l'ordre de 20 cm/s. Les volumes des deux réservoirs étaient 35 calculés de telle façon que, au volume des tuyauteries près, les temps de passage du liquide dans les deux réservoirs

étaient les mêmes.

Les électrodes étaient en acier inoxydable: la surface de ruissellement (cathode) était une tôle d'inox; la contre-électrode (anode) était constituée d'un déployé 5 en acier inox qui était du type "10.10.06 maille normale" suivant les formes de la Société Le Métal Déployé. La distance entre la surface de ruissellement et le plan moyen du déployé a été fixée égale à 1,7 mm. Les conditions opératrices (angle d'inclinaison $\alpha = 10^\circ$; débit incident) ont 10 été choisies de telle façon qu'il y ait formation de ménisques au niveau de chaque ouverture du déployé.

La figure 8 donne trois catégories de résultats:

Tout d'abord, à la courbe 1, la variation de 15 la concentration relative restante $C_s(t)/C(t=0)$ ($C_c(t)$ = concentration restante à la sortie à l'instant t) en fonction du temps total t_s pendant lequel un élément de liquide séjourne dans la cellule. La concentration a été déterminée par absorption atomique. L'on note que la concentration en cuivre est tombée aux 10% de sa valeur initiale après 20 un temps de passage total t_s de cinq minutes dans la cellule, c'est-à-dire dans une cascade de cellules identiques, sans recyclage de l'électrolyte. Comme pour tout réacteur électrochimique, un recyclage - comme celui indiqué à la 25 figure 6 - permet de réduire le nombre de modules nécessaires pour avoir un taux d'épuisement donné.

A la précision des mesures près, les résultats obtenus dans les deux cellules sont en accord entre eux (Δ pour la cellule de longueur 24 cm; \odot pour la cellule de longueur 100 cm). C'est là une conclusion positive 30 quant à l'extrapolation dans la direction de l'écoulement; une cellule de 100 cm de longueur est équivalente à quatre cellules en série de 25 cm de longueur chacune, la densité de courant étant bien sûr maintenue constante. Cela est dû au fait que l'action du déployé sur l'hydrodynamique est 35 identique à elle-même tout au long de la surface de ruissellement.

Le rendement en courant (courbe 2) varie de 80% à environ 20% et la tension aux bornes (courbe 3) reste sensiblement constante tout au long de l'expérience de récupération.

5 Exemple 3 - Récupération du cuivre selon l'invention dans un dispositif avec ruissellement sous électrode en métal déployé et écoulement forcé dans un canal fermé contenant le même métal déployé

Une solution contenant initialement 50 p.p.m. 10 de cuivre (sous forme de CuSO_4) en milieu sulfurique (H_2SO_4 0,006 M) a été traitée en continu et en circuit fermé dans deux cellules associées à un réservoir contenant 15 litres de solution à traiter. Les résultats sont portés sur la figure 9.

15 L'une des cellules était identique à la plus petite mise en oeuvre dans l'exemple précédent (longueur 24 cm; largeur 10 cm); elle utilisait un déployé également de type 10.10.06 en acier inoxydable. La distance moyenne entre déployé et cathode était fixée à 1,7 mm et l'angle 20 d'inclinaison à 10°.

25 L'autre cellule était un canal fermé de mêmes dimensions (longueur 24 cm; largeur 10 cm), contenant le même déployé distant en moyenne de 1,7 mm de la cathode, mais surmonté d'une paroi isolante permettant de fermer le canal. L'électrolyte circule donc dans ce dernier cas, à la fois, dans le déployé et entre ce déployé et la cathode.

30 La densité de courant a été choisie égale à 0,21 m A/cm² et le débit incident d'électrolyte était défini de telle sorte que la vitesse moyenne d'écoulement dans une section droite soit la même dans les deux cellules. On a adopté une vitesse moyenne commune de 20 cm/s.

35 L'on peut constater qu'à temps de séjour total égal dans les deux dispositifs, le taux d'épuisement est meilleur dans le cas du film en ruissellement sous déployé. Cela est dû à l'existence des ménisques, qui sont responsables de l'amélioration du transfert de matière.

Exemple 4 - Comparaison de rendements en courant

La figure 10 rapporte des variations expérimentales du rendement en courant pour le dépôt de métaux (dans le cas considéré le cuivre) en fonction de la concentration en cuivre.

- 5 - la courbe 1 correspond aux conditions expérimentales des galvanoplastes. La zone de concentration indiquée par C est la zone des dépôts;
- 10 - la courbe 2 correspond à la cellule "E.S.E. Cell" (extended surface electrolysis cell);
- 15 - les points expérimentaux ont été obtenus dans le cas de la récupération de cuivre dans un canal fermé contenant des promoteurs de turbulence fixes (cylindres);
- la courbe 3 est issue des expériences d'épuisement effectuées dans la cellule de longueur 100 cm décrite dans l'exemple 2.

La zone de concentration désignée par B est celle des rejets, tandis que la zone indiquée par A est celle des effluents admissibles.

20 L'on peut observer que la cellule à ruissellement a, du point de vue rendement, des performances équivalentes à une cellule à promoteurs de turbulence fixes. Comme celle-ci elle est moins performante que la cellule E.S.E. Cell aux faibles concentrations en cuivre: cela est dû au fait que la cellule E.S.E. Cell, de type volumique (enroulement de grillages), est d'autant plus active dans son volume que la concentration est faible.

Exemple 5 - Combinaison de l'absorption gaz/liquide et de la réaction électrochimique

30 Cet exemple a permis de montrer que les synthèses électrochimiques associant absorption gaz/liquide et réaction électrochimique du composé dissous peuvent avantageusement être réalisées dans des dispositifs conformes à l'invention (exemple: réduction électrochimique de CO_2 en composés organiques).

35 La figure 11 montre les résultats obtenus dans

le cas de l'absorption de CO_2 pur dans un film d'eau ruis-
selant libre (partie haute de la figure 11) et dans un film
d'eau pure ruisselant sous un déployé (répondant à la norme
10.10.06 de la Société Le Métal Déployé) en acier inoxydable.

5 Dans le cas de l'absorption dans un film d'eau
sous déployé, deux angles ($\alpha = 12^\circ$ et $\alpha = 19^\circ$) ont été adop-
tés et le fonctionnement a eu lieu dans le régime de capil-
larité; la distance moyenne entre déployé et surface de
ruissellement était égale à 1 mm. Les courbes 1 et 2 donnent
10 les variations du débit de CO_2 absorbé en fonction du débit
d'eau par unité de largeur de surface de ruissellement, res-
pectivement pour $\alpha = 12^\circ$ et $\alpha = 19^\circ$; le débit de gaz absorbé
croît avec Q/l dans les deux cas, mais semble tendre vers
15 une limite commune aux deux angles, limite qui correspond
à une épaisseur de film liquide égale à la distance moyen-
ne déployé/surface de ruissellement (le liquide ne passait
pas par-dessus le déployé).

20 L'on peut voir à la figure 11 que, lorsque le
film était libre (pas de déployé), le débit de gaz absor-
bé était beaucoup plus grand que dans le cas précédent, à
valeur de Q/l donnée. La courbe 3 est la courbe calculée
pour $\alpha = 12^\circ$ dans le cas du film libre ondulé; cette cour-
be, tracée à partir d'une corrélation connue et vérifiée
par de nombreux auteurs, décrit bien les résultats expéri-
25 mentaux obtenus ici.

30 Les différences qui existent entre le cas des
expériences conduisant à la courbe 3, et les cas donnant
lieu aux courbes 1 et 2, sont dues au facteur mobilité de
l'interface gaz-liquide. La capillarité, qui "accroche"
partiellement l'interface gaz-liquide, affaiblit l'absorp-
tion. L'existence d'une réaction électrochimique consé-
cutive à l'absorption peut se manifester par un effet de "pom-
page" du gaz et donc améliorer les performances de l'étape
d'absorption.

35 Deux cas extrêmes peuvent être distingués:
- si la réaction électrochimique est limi-

tante, l'absorption dans un film liquide ruisselant sous déployé peut donner lieu à des débits d'absorption suffisants pour assurer la saturation du liquide en gaz dissous;

5 - si l'absorption gaz-liquide est l'étape limitante, il convient de faire ruisseler le liquide partiellement par-dessus le déployé, de manière à conférer de la mobilité à l'interface gaz-liquide et, ainsi, à améliorer l'absorption.

10 L'invention a été plus particulièrement décrite en référence à des modes de mise en oeuvre particuliers, mais il est bien entendu qu'on peut lui apporter diverses modifications sans pour autant s'éloigner de son cadre ou de son esprit.

REVENDICATIONS

1. Dispositif d'électrolyse à électrolyte en écoulement, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une cellule ou compartiment de cellule d'électrolyse comprenant 5 un élément (B) jouant le rôle de surface de ruissellement pour l'électrolyte et agissant comme première électrode ou comme séparateur de deux compartiments électrolytiques, un élément (A) agissant comme électrode ou comme seconde électrode de polarité opposée à la première et constitué essentiellement 10 d'une structure métallique anisotrope ouverte, disposé pratiquement parallèlement à l'élément (B) et à une distance, sensiblement constante, de zéro à quelques millimètres de celui-ci, l'edit élément (A) définissant avec la surface de ruissellement un espace semi-confiné dans lequel l'électrolyte 15 ruisselle en un film mince de zéro à quelques millimètres, tandis que les éléments (A) et (B) sont inclinés sur l'horizontale d'un angle α tel que: $0 < \alpha \leq 90^\circ$, ainsi que des moyens d'amenée de fluide électrolytique à la partie supérieure de la surface de ruissellement.
- 20 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément (B) constitue une première électrode et l'élément (A) est une seconde électrode de polarité opposée.
- 25 3. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte un élément de structure définissant un volume approprié, fermé ou ouvert sur sa face supérieure, enfermant les éléments (A) et (B).
- 30 4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément définissant la surface de ruissellement constitue un séparateur de deux compartiments électrolytiques, notamment un séparateur poreux ou une membrane échangeuse d'ions.
- 35 5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élément (A) est en métal déployé à maille non aplatie, ou est constitué d'un peigne de fils conducteurs proches les uns des autres et

orientés parallèlement à l'élément (B), disposé de telle sorte que la plus grande dimension des ouvertures de cette structure soit parallèle à la direction générale de l'écoulement de l'électrolyte.

5 6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que plusieurs cellules comportant un ou deux compartiments, ou modules unitaires, sont associées pour constituer des ensembles d'un nombre quelconque de tels modules, montés en série à la suite
10 des uns des autres.

15 7. Procédé pour la réalisation d'opérations électrolytiques utilisant un électrolyte en écoulement, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en oeuvre d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, avec mise sous tension et aux polarités respectives voulues des électrodes, amenée de fluide électrolytique à la partie supérieure du dispositif à un débit assurant un contact du fluide en écoulement avec l'électrode essentiellement constituée d'une structure métallique anisotrope ouverte, et, si on le désire, la récupération, le recyclage ou le soutirage au moins partiels du fluide qui s'écoule à la sortie du dispositif et/ou de l'un quelconque des modules réunis éventuellement pour constituer un tel dispositif, ainsi qu'éventuellement la lixiviation ou la dissolution d'un dépôt formé sur la surface de ruissellement ou le remplacement après traitement électrolytique de la surface de ruissellement par une surface de ruissellement non traitée.

20 25

30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on réalise l'amenée de fluide électrolytique par déverse ou surverse à partir d'un moyen de stockage haut.

35 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on reconstitue au moins partiellement en cours d'opération l'un quelconque des divers moyens de stockage du dispositif, et en particulier le stockage haut par un recyclage ou un retour de liquide soutiré.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en oeuvre d'un dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on réalise l'amenée de fluide électrolytique par déverse ou surverse à partir d'un moyen de stockage haut.

dications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on introduit sur le dessus des éléments à structure anisotrope ouverte et/ou à contre-courant de l'écoulement de fluide électrolytique un gaz ou mélange de gaz susceptible de s'absorber dans le 5 film de fluide électrolytique et de participer ainsi directement à l'opération électrolytique alors réalisée avec le triple contact gaz/liquide/solide.

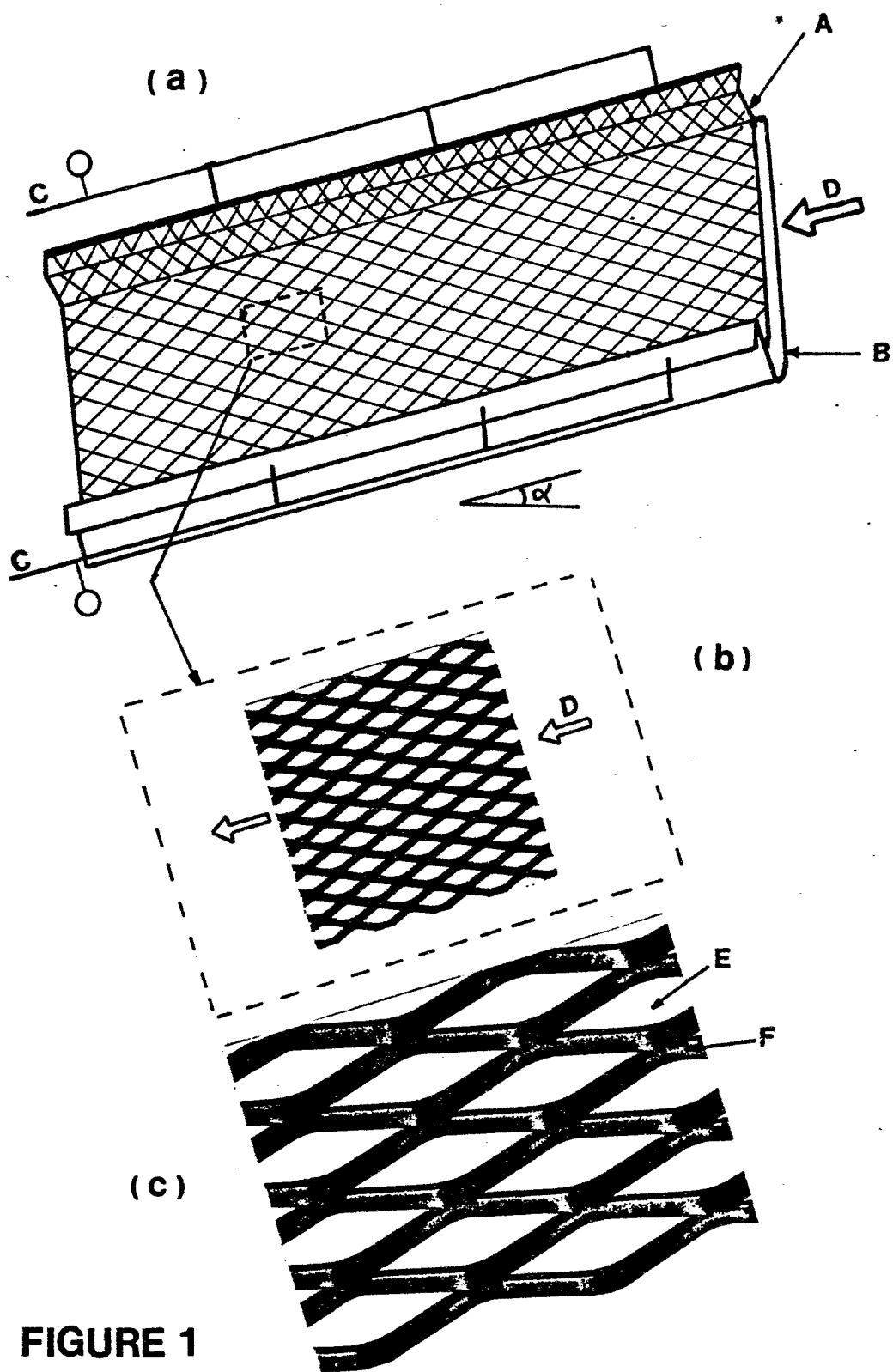


FIGURE 1

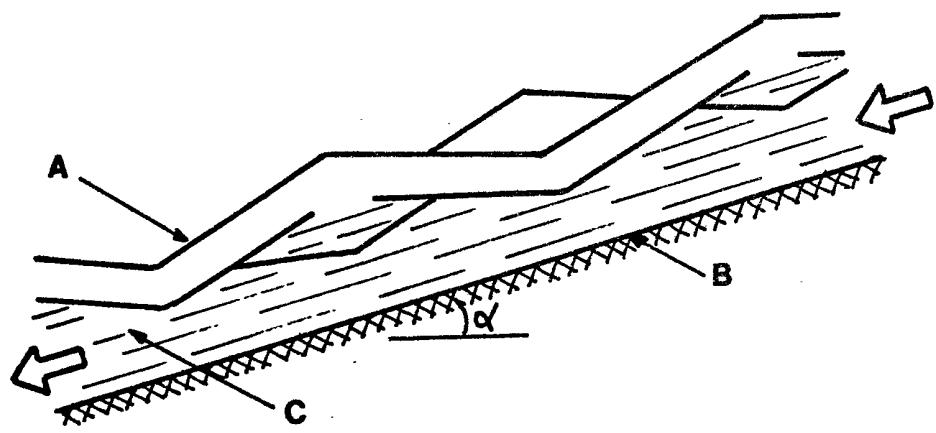


FIGURE 2

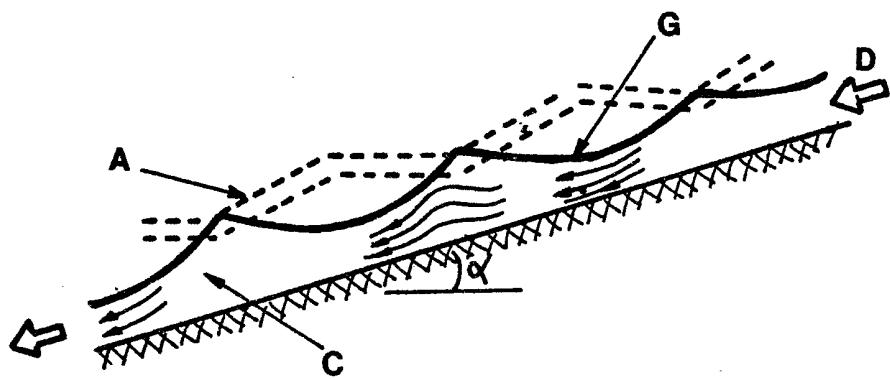


FIGURE 3

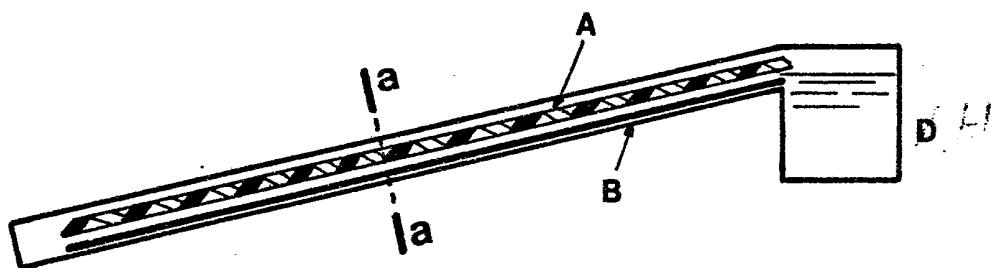


FIGURE 4

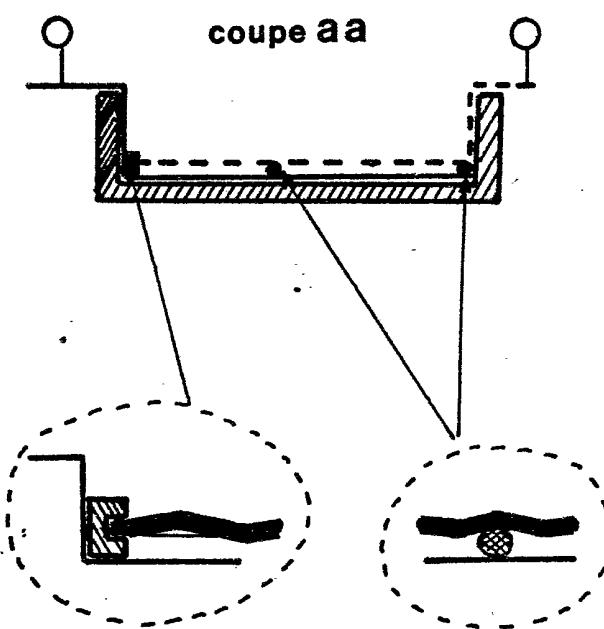
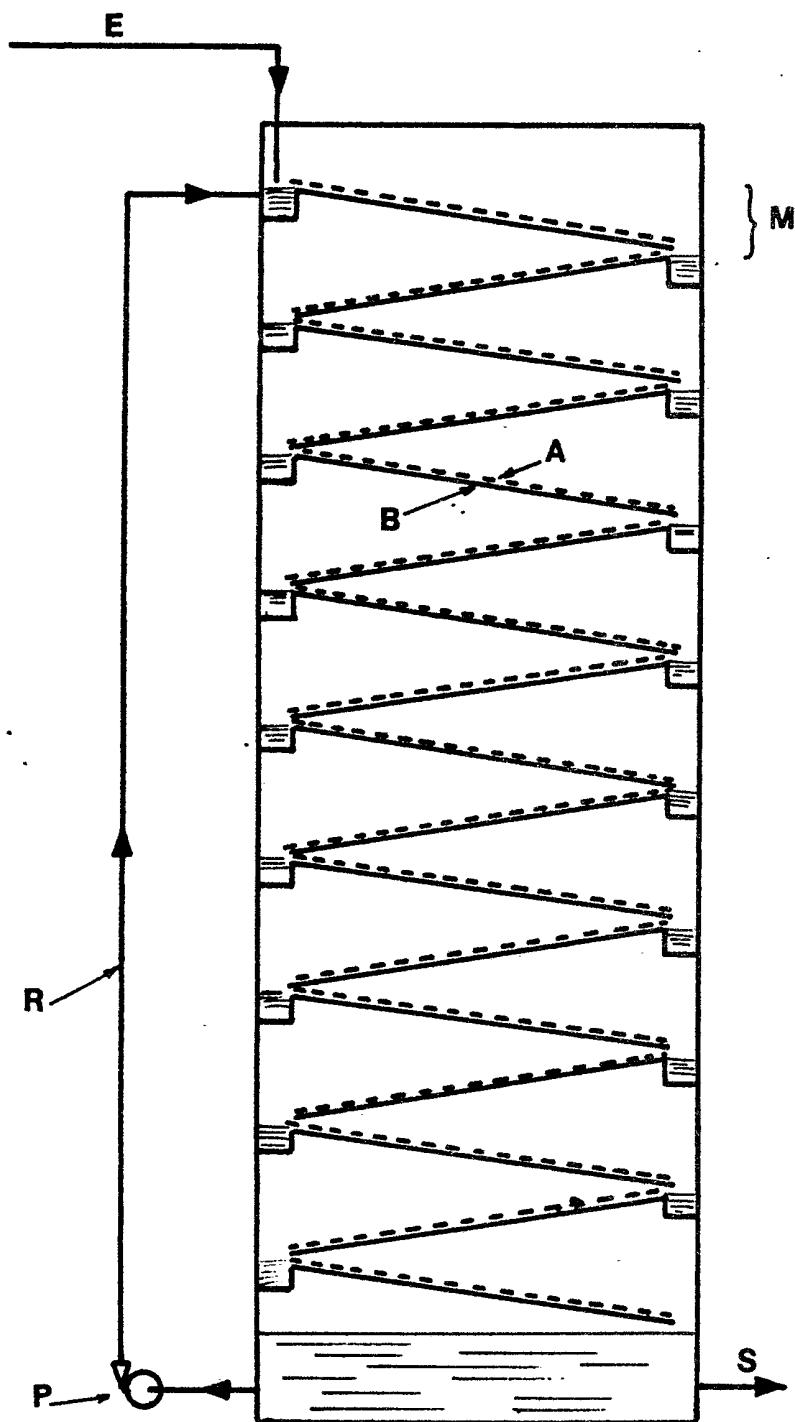


FIGURE 5

**FIGURE 6**

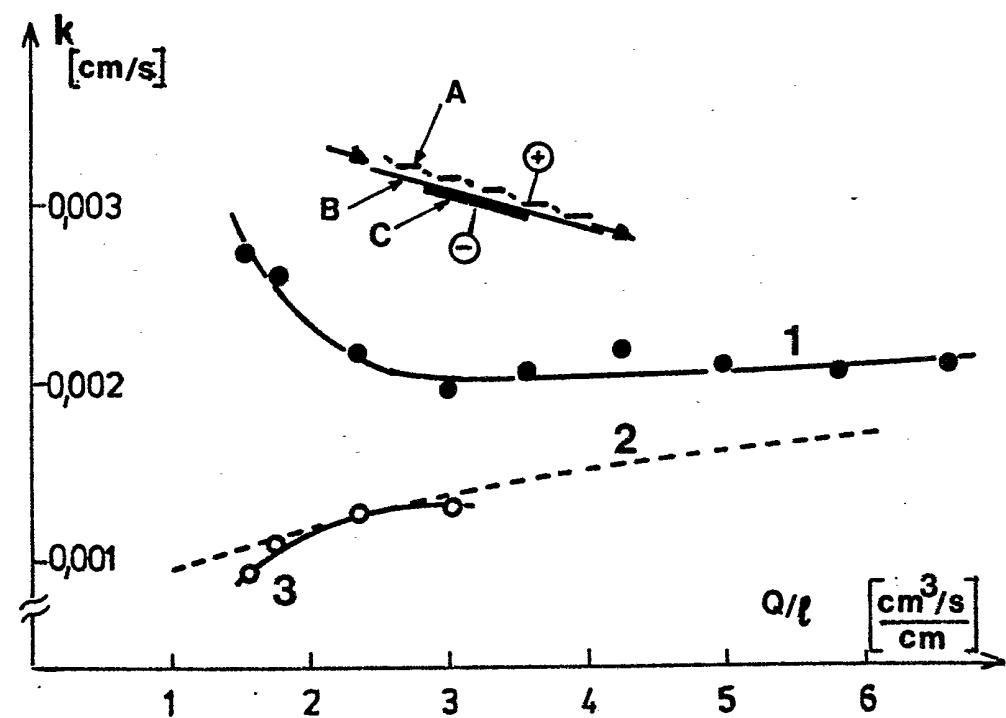


FIGURE 7

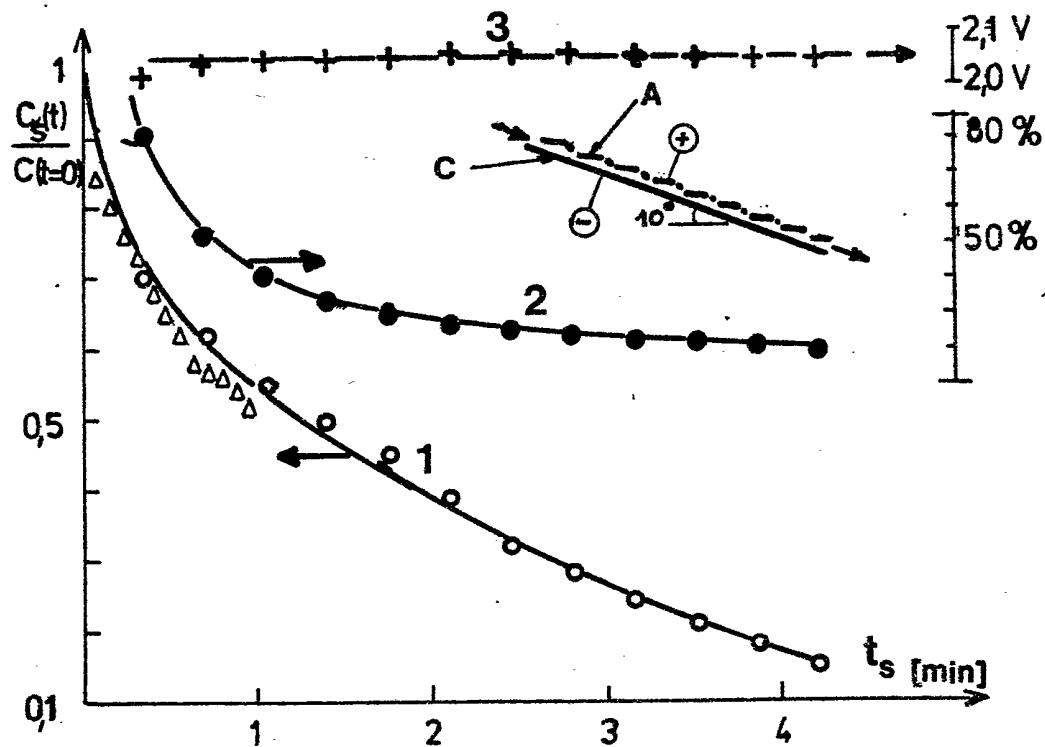
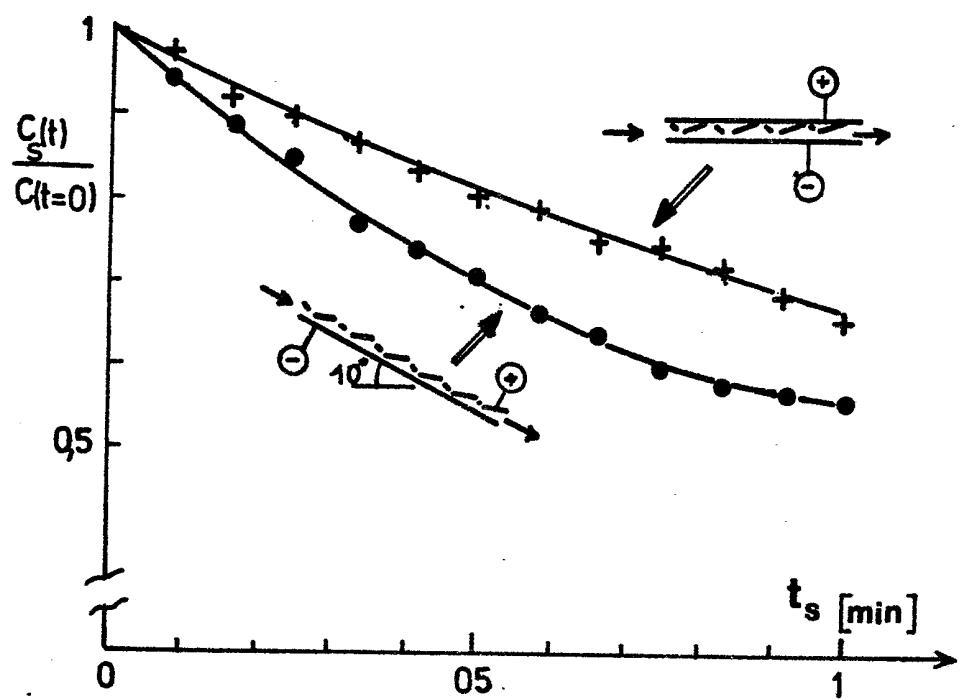
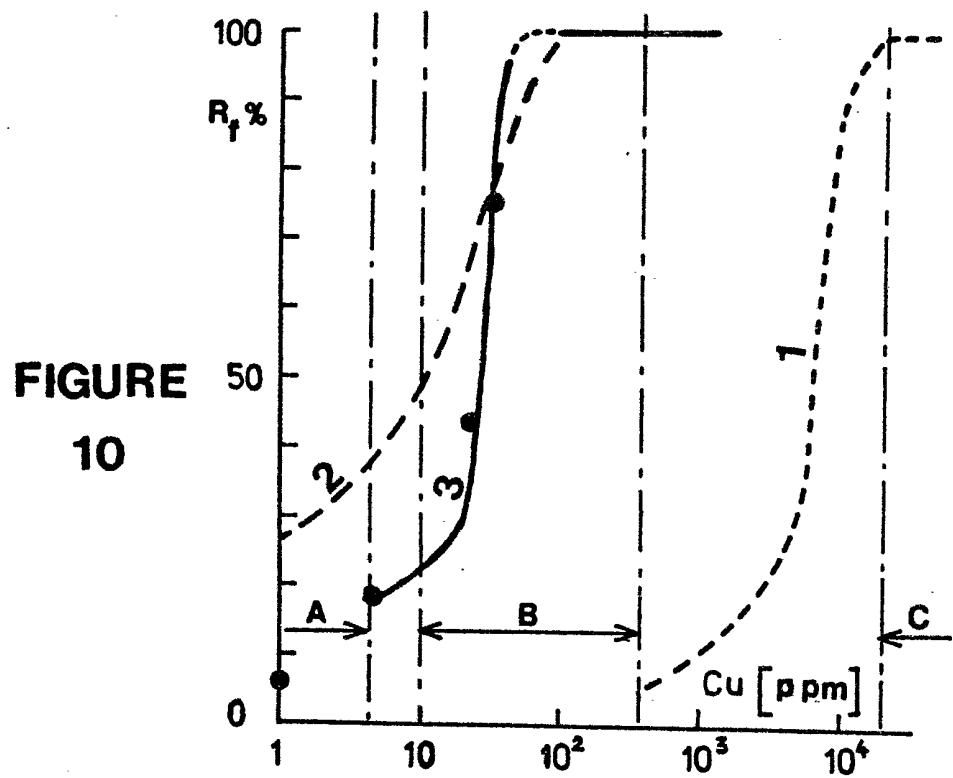
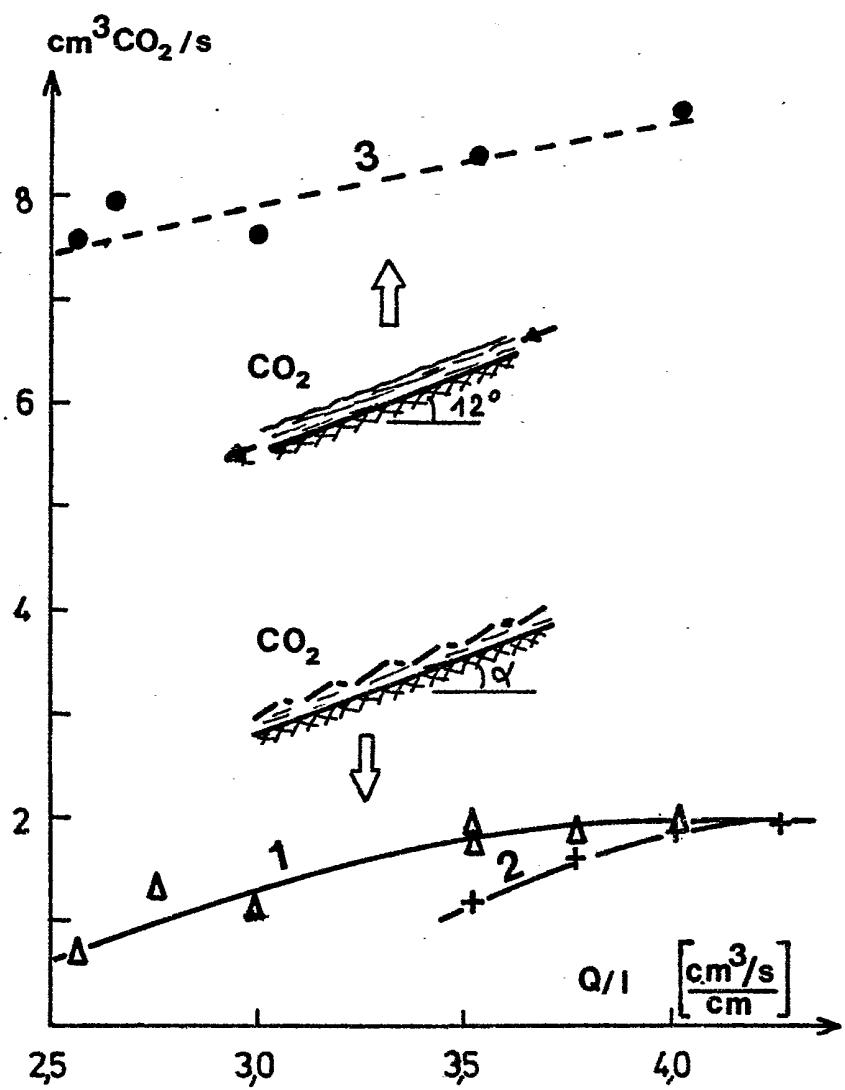


FIGURE 8

**FIGURE 9****FIGURE
10**

**FIGURE 11**