

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 727 434

⑫ N° d'enregistrement national :

94 14283

⑬ Int Cl⁸ : C 25 B 9/00, C 25 C 7/00

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 29.11.94.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.05.96 Bulletin 96/22.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : ELECTRICITE DE FRANCE — FR.

⑵ Inventeur(s) : LECLERC OLIVIER et LAHITTE
CLAUDE.

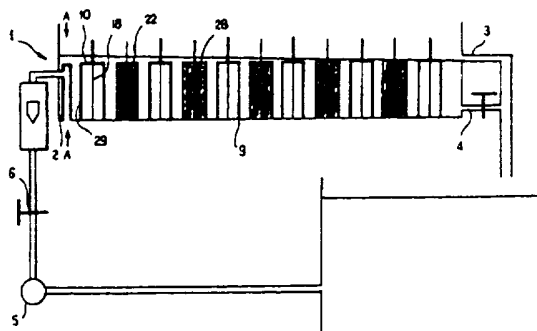
⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : REGIMBEAU.

⑸ ELECTROLYSEUR, NOTAMMENT POUR LE TRAITEMENT D'EFFLUENTS AQUEUX, ET PROCEDE DE
TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE AU MOYEN D'UN TEL ELECTROLYSEUR.

⑹ L'invention concerne un électrolyseur, notamment
pour le traitement d'effluents aqueux contenant un com-
posé minéral ou organique à récupérer comportant une
cuve (1), munie d'un moyen d'alimentation (2) en liquide à
traiter et d'un moyen d'évacuation (3) du liquide permettant
de maintenir le liquide au niveau souhaité dans la cuve,
dans laquelle sont placées de façon alternée des électro-
des (18, 28) de polarité opposée, respectivement, élec-
trode de travail (28) et contre-électrode (18), la contre-
électrode étant située dans un compartiment (10) muni de
séparateurs (29) de façon à ce que ladite contre-électrode
soit en régime stationnaire pendant la mise en oeuvre du
procédé électrochimique correspondant.

Elle concerne également un procédé de traitement élec-
trochimique au moyen d'un tel électrolyseur.



FR 2 727 434 - A1



L'invention concerne un électrolyseur, notamment pour le traitement d'effluents aqueux contenant un composé minéral ou organique à récupérer.

Elle concerne également un procédé de traitement
5 électrochimique au moyen d'un tel électrolyseur.

De nombreux électrolyseurs à deux compartiments sont actuellement disponibles sur le marché et peuvent être utilisés en électrosynthèse organique ou minérale ou encore pour l'électrodéposition des métaux. Dans la majorité des cas, dans un électrolyseur, la réaction désirée
10 a lieu à l'une des deux électrodes (cathode ou anode) l'autre ne servant qu'à fermer le circuit électrique. L'encombrement et l'instrumentation nécessaire à l'environnement de la contre-électrode constituent une perte de place et un surcoût non négligeable.

Un réacteur classique à deux compartiments comporte en son sein
15 un séparateur hydraulique pour que le catholyte ne se mélange pas avec l'anolyte. Le séparateur doit être un bon conducteur électrique.

Avec un tel électrolyseur il ne se produit pas d'interférences entre les réactions cathodiques et les réactions anodiques.

Toutefois, le fonctionnement de l'électrolyseur nécessite :

- 20 - deux réservoirs,
- deux pompes et débitmètres,
- deux circuits de tuyauteries,
- deux régulations de température,
- deux régulations de pH,
- 25 - deux circuits d'extraction des gaz produits.

Il est même quelquefois nécessaire d'ajouter un capteur de pression différentielle pour ne pas détériorer prématurément le séparateur.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un électrolyseur évitant la nécessité de prévoir deux circuits hydrauliques.

30 L'objet de la présente invention est relatif à un électrolyseur ayant les propriétés d'un électrolyseur à deux compartiments tout en ayant un encombrement, un coût et une facilité d'utilisation peu différents de celui d'un monocompartiment.

D'autres objets et avantages de la présente invention apparaîtront
35 au cours de la description qui va suivre.

L'électrolyseur selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte une cuve munie d'un moyen d'alimentation en liquide à traiter et

un moyen d'évacuation dudit liquide permettant de maintenir le liquide au niveau souhaité dans la cuve, dans laquelle sont placées de façon alternée des électrodes de polarité opposée, respectivement, électrode de travail et contre-électrode, la contre-électrode étant située dans un compartiment muni de
5 séparateurs, de façon à ce que ladite contre-électrode soit en régime stationnaire pendant la mise en oeuvre du procédé électrochimique correspondant.

Les électrodes situées aux extrémités de la cuve sont généralement des contre-électrodes dont la face des compartiments en regard des panneaux
10 transversaux est pleine.

Comme on l'a déjà indiqué, ce dispositif électrochimique nécessite un seul circuit hydraulique. Il est plus simple et plus rustique et est approprié pour une grande partie des applications pour lesquelles les électrolyseurs à deux compartiments sont utilisés.

15 Le fait que la contre-électrode fonctionne en régime stationnaire dans le compartiment implique qu'il s'agit d'une zone de non transfert de matière. Concrètement, une fois que l'électrolyseur est mis en fonctionnement, la concentration en espèces électroactives, dans le compartiment par exemple un cation tel que Fe^{2+} si la contre-électrode est
20 l'anode, diminue ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) et, rapidement, il ne se trouve plus d'ions Fe^{2+} dans la couche de diffusion. Comme le transfert de masse n'est pas assuré (régime stationnaire) l'oxydation du Fe^{2+} ne peut plus se faire. Au bout d'un temps relativement court, il n'y a quasiment plus que l'électrolyse du solvant.

La cuve de l'électrolyseur est de forme parallélépipédique, la
25 direction longitudinale étant celle du courant de liquide, comporte un fond, deux panneaux longitudinaux et deux panneaux transversaux aux extrémités. Elle est munie ordinairement d'une vidange.

Avantageusement, les électrodes de travail ainsi que les compartiments contenant la contre-électrode sont amovibles.

30 Les électrodes de travail sont usuellement soit une plaque pleine, soit une électrode volumique (soit une cassette remplie d'un matériau granulaire, soit un empilement de grilles).

Les compartiments contenant la contre-électrode sont généralement constitués d'un bac ouvert sur le dessus, dont les faces en
35 regard des électrodes de travail sont des séparateurs formés d'une paroi imperméable au transfert de masse, ledit bac étant fixé aux panneaux longitudinaux de la cuve et délimitant un volume intérieur dans lequel, dans

un plan sensiblement médian, coulisse une contre-électrode.

La paroi formant séparateur hydraulique permet au catholyte ou à l'anolyte de ne pas être mélangé avec la phase stationnaire du compartiment. Elle doit être un bon conducteur électrique. Il s'agit d'une membrane échangeuse d'ions, d'un matériau poreux, d'une céramique et peut être constituée d'un film plus ou moins fin.

Ce compartiment est tel qu'il permet au liquide de circuler le long des panneaux longitudinaux par des ajourages appropriés. Dans une cassette, le liquide percole au travers alors que ce n'est pas le cas d'un compartiment.

On a néanmoins noté qu'un tel électrolyseur, bien que pouvant fonctionner de façon satisfaisante, pouvait encore être amélioré.

Selon une autre variante préférée, la hauteur des cassettes est légèrement supérieure à celle des compartiments et sensiblement au niveau du trop plein.

Selon une forme préférée de réalisation de la présente invention, la contre-électrode est rendue inactive électrochimiquement dans la zone où le régime n'est pas stationnaire.

En effet, la partie des contre-électrodes qui se trouve au niveau de la zone supérieure du compartiment et qui se trouve en contact avec la solution est aussi le siège d'une réaction électrochimique susceptible de perturber la réaction qui a lieu aux électrodes de travail. En fait dans cette zone, les espèces en solution sont électro-actives et l'électrolyte est renouvelé. Sous le potentiel de la contre-électrode, il y a réaction et le comportement du réacteur est alors équivalent à celui d'un réacteur monocompartiment pour cette zone.

De préférence encore, la hauteur de la contre-électrode sera supérieure à celle du compartiment, et la zone inactivée s'étendra au delà du niveau des bords du compartiment, à l'extérieur du volume délimité par le compartiment jusqu'à l'extrémité supérieure de la contre-électrode.

Cette variante présente l'avantage de pouvoir remplir l'électrolyseur au delà des compartiments, ce qui permet un contrôle beaucoup plus aisé du niveau du liquide.

Un moyen pour rendre inactive ou inerte électrochimiquement ladite contre-électrode consiste à recouvrir celle-ci d'un dépôt plastique.

Dans la zone non plastifiée de l'électrode, l'électrolyte ne se renouvelle quasiment pas. Le seul apport de solution et de matière électro-active résulte de la porosité non nulle du séparateur (≤ 1 ml/min).

L'invention concerne également un procédé de traitement électrochimique d'un liquide, notamment d'effluents industriels, caractérisé en ce qu'un réservoir contenant le liquide à traiter est relié au moyen d'évacuation et d'alimentation de l'électrolyseur selon l'invention et en ce que, par l'intermédiaire d'une pompe de circulation, ledit liquide est traité électrochimiquement dans ledit électrolyseur avant d'être éventuellement recyclé dans le réservoir.

Il est important d'avoir, en terme de répartition de lignes de champs, un niveau constant dans la contre-électrode.

Le contrôle du niveau de liquide peut être assuré par divers moyens appropriés qui seront plus ou moins sophistiqués.

Compte tenu du débit d'entrée du liquide et du phénomène de percolation lié à la présence des électrodes, le niveau du liquide est plus élevé à l'entrée qu'à la sortie.

De préférence, ce débit sera ajusté de telle manière que le liquide affleure le bord supérieur de la dernière électrode de travail. Il sera donc d'un niveau supérieur pour les autres électrodes.

Un avantage particulièrement important de la variante exposée ci-dessus selon laquelle la zone supérieure de la contre-électrode est rendue électrochimiquement inactive réside dans le fait que le liquide à traiter peut être maintenu à un niveau supérieur à celui des compartiments (au moins jusqu'à la dernière électrode de travail), cette forme de réalisation assurant automatiquement la régulation du fonctionnement de l'électrolyseur.

Selon une autre variante, le nombre d'électrodes est compris entre 2 et 21.

La description qui va suivre en regard des dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs, fera bien comprendre en quoi consiste l'invention et comment elle peut être réalisée.

La figure 1 est une vue schématique en coupe d'un électrolyseur selon l'invention relié à une cuve de rinçage qui peut être intégrée dans un atelier de tréfilerie. Dans un atelier de tréfilerie, un fil de fer circule dans le bain de métallisation pour être cuivré et la cuve de rinçage comprend un mélange des deux cations métalliques,

La figure 2 est une vue en section transversale de l'électrolyseur de la figure 1, selon AA ;

La figure 3 est une vue partielle en perspective de la face interne d'un panneau longitudinal du réacteur ;

La figure 4 représente en perspective une cassette d'une contre-électrode d'un électrolyseur selon la figure 1, pourvue sur une face d'un
5 séparateur (vue en arrachée de ce dernier) ;

La figure 5 représente une vue de face d'une contre-électrode ;

La figure 6 est une vue en coupe transversale d'un compartiment contenant la contre-électrode selon la figure 5 ;

La figure 7 représente une vue éclatée d'une électrode volumique
10 qui est une variante avantageuse d'une électrode de travail.

Des cassettes amovibles 22 contenant une cathode volumique et des compartiments amovibles 10 contenant une anode jouant le rôle de contre-électrode sont installées dans la cuve de façon alternée, chaque électrode placée à l'extrémité étant une contre-électrode.

15 Dans la réalisation décrite, l'électrolyseur comprend 11 électrodes dont 6 contre-électrodes.

Un réacteur d'électrodéposition d'une installation de traitement d'effluents aqueux contenant un composé à récupérer tel que le cuivre représenté sur les figures 1 à 3, est situé au-dessus d'un réservoir de rinçage
20 et comporte une cuve 1 parallélépipédique munie d'un système 2 d'alimentation en liquide, à l'une de ses extrémités, d'un trop plein de sortie 3 et d'une vidange 4, à l'autre extrémité. Le système d'alimentation peut être un répartiteur hydraulique amovible tel que représenté sur la figure 3, alimenté par une pompe 5. Le débit d'alimentation est réglé par l'intermédiaire d'une
25 vanne 6. L'évacuation de l'effluent se fait par la partie supérieure du réacteur, de façon à maintenir un niveau constant de liquide. La vidange permet d'assurer l'évacuation de l'effluent en cas de colmatage du trop plein de sortie 3 ou de vider le réacteur en fin d'électrolyse. Les deux panneaux longitudinaux opposés 7 sont munis, dans leur partie médiane, d'une série de
30 rainures verticales 8 constituant les moyens permettant de monter les électrodes de façon amovible. Cette portion de paroi est illustrée plus précisément par la figure 2.

Le fond 9 de l'électrolyseur est plan et la hauteur des cassettes 22 est légèrement supérieure à celle des compartiments 10 et sensiblement au
35 niveau du trop plein. Le débit est réglé de façon que le liquide affleure le bord supérieur de la dernière cassette.

La figure 4 représente le compartiment 10 d'une contre-électrode amovible et démontable utilisée dans l'invention. Un tel compartiment est constitué de deux cadres rectangulaires parallèles 11 et 12 reliés le long de leurs bords verticaux par des cloisons verticales 13 et 14. Ces cloisons sont
5 situées en retrait par rapport aux bords verticaux des cadres 11 et 12, de manière à ménager des ergots 15 et 16 sur la face externe de ces cloisons 13 et 14.

Le compartiment 10 est ajouré 21 sur les bords des cadres afin de permettre la circulation du liquide entre les parois de l'électrolyseur et la
10 cassette.

Lors de l'installation de l'électrode dans la cuve, les ergots 15 et 16 couissent dans les rainures 8 des parois de la cuve. Les dimensions et la position des rainures 8 de la cuve 1 sont, bien entendu, prévues de façon à être complémentaires des ergots 15 et 16.

Les cloisons 13 et 14 sont munies, chacune sur leurs faces internes respectives en regard, de trois rainures 17. Ces rainures 17 permettent de faire coulisser entre les cadres 11 et 12 du compartiment 10, la contre-électrode 18 représentée à la figure 5.

La figure 5 représente la contre-électrode 18 qui est formée d'une grille d'amenée de courant 19 formée par un déployé métallique et dont la
20 zone supérieure est plastifiée 20.

Sur chaque cadre est fixé un séparateur 29. Entre les deux séparateurs hydrauliques est présente, coulissante, une grille d'amenée de courant 19 formée par un déployé métallique. Comme représenté sur la figure
25 6, la hauteur du déployé métallique est supérieure à celle du compartiment. La zone 20 qui s'étend de l'extrémité supérieure jusqu'à un niveau légèrement en deçà des bords supérieurs du compartiment est plastifiée, de façon à la rendre électrochimiquement inerte, et rendre inerte la partie de la contre-électrode située dans la phase non stationnaire.

La figure 7 représente une électrode volumique 22 amovible et démontable utilisée dans l'invention. Le cadre de cette électrode à la différence du bac de la figure 4 n'est pas ajouré afin d'éviter qu'une partie de la circulation de liquide ne soit pas traitée par l'électrode volumique.

Elle comprend une cassette 23 comportant des cadres 24 et 25 entre
35 lesquels sont installés successivement une première paroi perméable constituée d'un assemblage crin PPH (polypropylène) 26/grillage PVC 27, une grille d'amenée de courant formée par un déployé métallique 28 et un

second assemblage crin PPH (polypropylène)/grillage PVC non représenté.

La paroi perméable utilisée est choisie dans un matériau poreux chimiquement résistant dans les conditions de l'électrolyse qui a lieu dans le réacteur d'électrodéposition, par exemple l'assemblage crin PPH/grillage
5 PVC.

Les parois perméables d'une même cathode délimitent un espace qui, outre la grille d'amenée de courant, est rempli d'un matériau granulaire actif. On peut utiliser des particules de carbone, d'un polymère organique conducteur, des granules du même métal que le métal à déposer. Toutefois, on
10 choisira de préférence un support qui a l'avantage de présenter, sous un faible coût, une grande surface de contact et une bonne conductibilité électrique en lit granulaire. De plus, le support est utilisable aussi bien en position anodique que cathodique, ce qui est particulièrement favorable pour une utilisation dans l'installation électrochimique de traitement selon
15 l'invention.

La cathode peut également être constituée d'un empilement de grille ou d'une plaque de métal.

L'invention est maintenant illustrée par deux exemples de réalisation.

20 Etablissement du circuit hydraulique

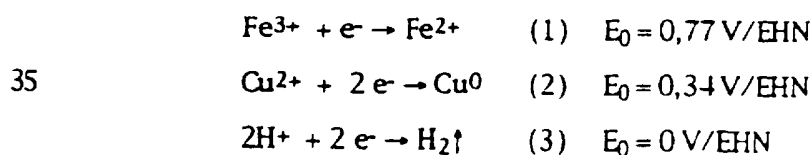
Au démarrage du traitement, la solution qui provient du bac de stockage remplit la cuve de l'électrolyseur, c'est-à-dire qu'elle percole à travers les électrodes volumiques et remplit les compartiments contenant la contre-électrode, avant de retourner dans la cuve par gravité. Pendant
25 l'électrolyse, au niveau de l'électrolyseur, la solution ne circule plus à l'intérieur des compartiments contenant la contre-électrode mais percole toujours à travers les électrodes volumiques.

Application dans le traitement de surface

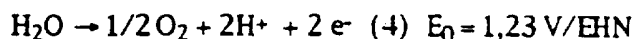
Dans le cas d'un atelier de tréfilerie, un effluent contenant des cations de fer et de cuivre est généré au niveau des rinçages statiques.
30

On rappelle que dans ces ateliers un fil de fer circule dans le bain de métallisation pour être cuivré.

Les réactions suivantes peuvent avoir lieu à la cathode :



et à l'anode :



En fonction du rapport des concentrations en fer et en cuivre dans l'effluent, les réactions (1) et (5) sont prépondérantes et la réduction du cuivre à la cathode n'a pas lieu.

L'essai effectué avec l'électrolyseur de la figure 1 pour un volume traité de 40 litres est comparé avec celui effectué avec un réacteur monocompartiment classique.

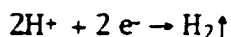
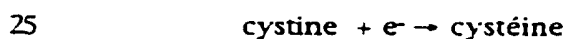
Sur les courbes annexées en figure 8, on note que pour les concentrations en fer et en cuivre de l'expérience, le cuivre ne s'électrodépose pas avec un réacteur monocompartiment (courbe a) mais au contraire, pour la courbe (b) obtenue avec l'électrolyseur selon l'invention, au départ la réaction (1) est prépondérante, par la suite (1) et (2) puis (2) jusqu'à disparition des ions Cu^{2+} du milieu.

Dans les ateliers de traitement de surface où l'espace est restreint, ce type d'installation pourra plus facilement s'insérer au niveau de la chaîne à dépolluer.

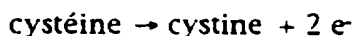
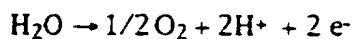
Application en électrosynthèse organique : réduction électrochimique de la cystine en cystéine

Ces deux produits sont des acides aminés qui sont présents dans les cheveux et les soies de porcs entre autres. La cystéine est utilisée surtout dans l'industrie pharmaceutique.

Les réactions suivantes peuvent avoir lieu à la cathode :



et à l'anode :



La récupération de la cystine est effectuée dans d'excellentes conditions avec l'électrolyseur selon la présente invention.

En conclusion, un avantage important réside dans le fait qu'il n'y a qu'un circuit hydraulique.

Le compartiment de la contre-électrode se trouve immergé dans la solution électrolytique. Le niveau de la solution est toujours le même, ainsi il n'y a donc pas d'évolution de la densité de courant.

Ceci implique que :

- l'encombrement dû à l'installation est moindre,
- l'investissement en est réduit d'autant (pas de circuit hydraulique pour la contre-électrode et de capteur de pression différentielle),
- les risques de panne dûs aux matériels sont sensiblement réduits.

REVENDICATIONS

1. Electrolyseur, notamment pour le traitement d'effluents aqueux contenant un composé minéral ou organique à récupérer, caractérisé en ce qu'il comporte une cuve (1) munie d'un moyen d'alimentation (2) en liquide à traiter et d'un moyen d'évacuation (3) permettant de maintenir le liquide au niveau souhaité dans la cuve, dans laquelle sont placées de façon alternée des électrodes (18, 28) de polarité opposée, respectivement, électrode de travail (28) et contre-électrode (18), la contre-électrode étant située dans un compartiment (10) muni de séparateurs (29) de façon à ce que ladite contre-électrode soit en régime stationnaire pendant la mise en oeuvre du procédé électrochimique correspondant.

2. Electrolyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit compartiment (10) contenant la contre-électrode est un bac ouvert sur le dessus dont les faces en regard des électrodes de travail sont des séparateurs formés d'une paroi (29) imperméable au transfert de masse, fixée aux panneaux longitudinaux de la cuve, délimitant un volume intérieur dans lequel dans son plan médian coulisse une contre-électrode.

3. Electrolyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que la contre-électrode (18) est rendue inactive électrochimiquement dans la zone (20) où le régime n'est pas stationnaire.

4. Electrolyseur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la contre-électrode est rendue inactive électrochimiquement dans la zone située au-dessus des bords supérieurs du compartiment ainsi que dans une zone s'étendant légèrement à l'intérieur du volume.

5. Electrolyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrodes situées à l'extrémité de la cuve sont des contre-électrodes et la face des compartiments en regard des panneaux transversaux de ladite cuve sont pleins.

6. Electrolyseur selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la hauteur des compartiments est légèrement inférieure à celle des cassettes.

7. Electrolyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrodes de travail sont choisies parmi les électrodes volumiques, les électrodes pleines.

8. Electrolyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que les électrodes volumiques sont un empilement de grilles ou un support conducteur formé de billes ou de granules.

9. Procédé de traitement électrochimique d'un liquide, notamment d'effluents industriels, caractérisé en ce qu'un réservoir contenant le liquide à traiter est relié au moyen d'évacuation et d'alimentation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 7 et en ce que par l'intermédiaire d'une pompe
5 de circulation, ledit liquide est transféré dans ledit dispositif puis éventuellement recyclé dans le réservoir.

10. Procédé de traitement selon la revendication 9, caractérisé en ce que le débit est tel que le liquide affleure le bord supérieur de la dernière cassette.

1 / 5

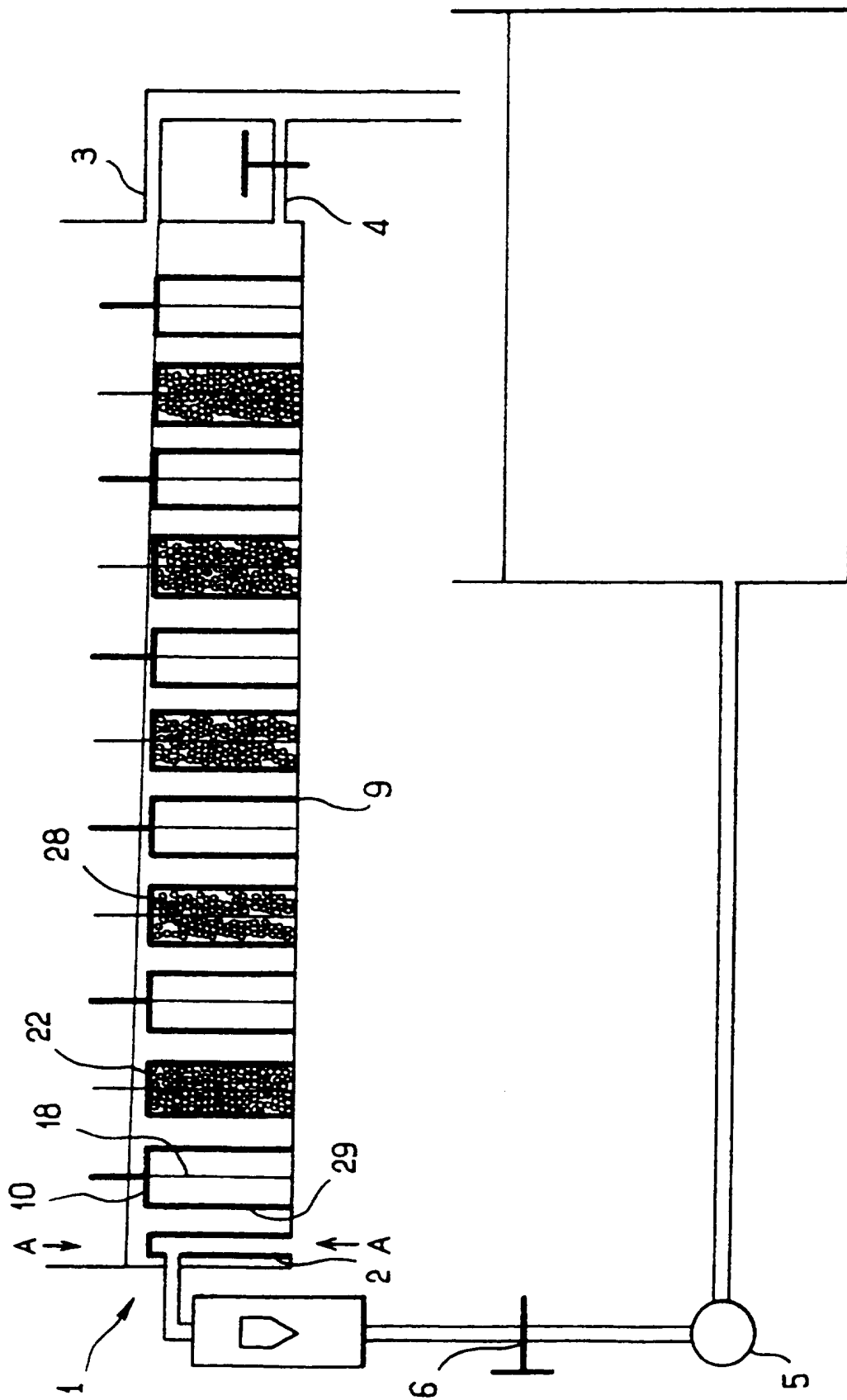
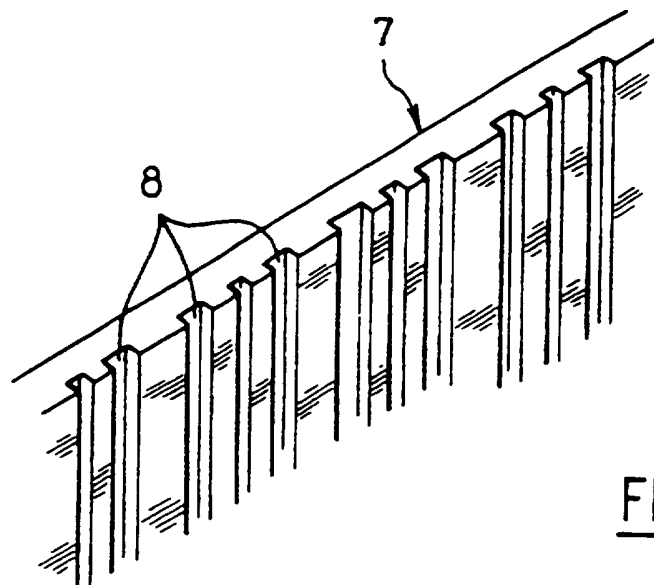
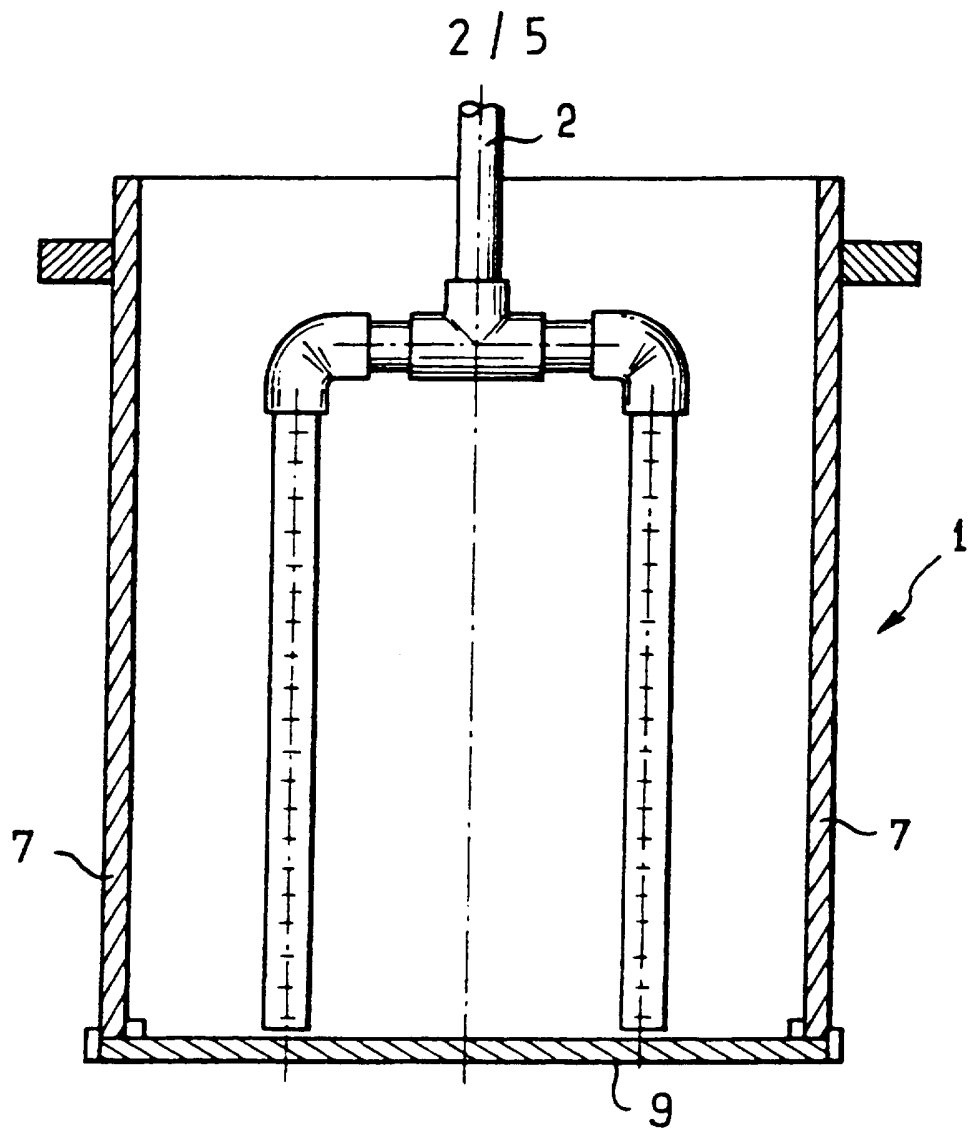
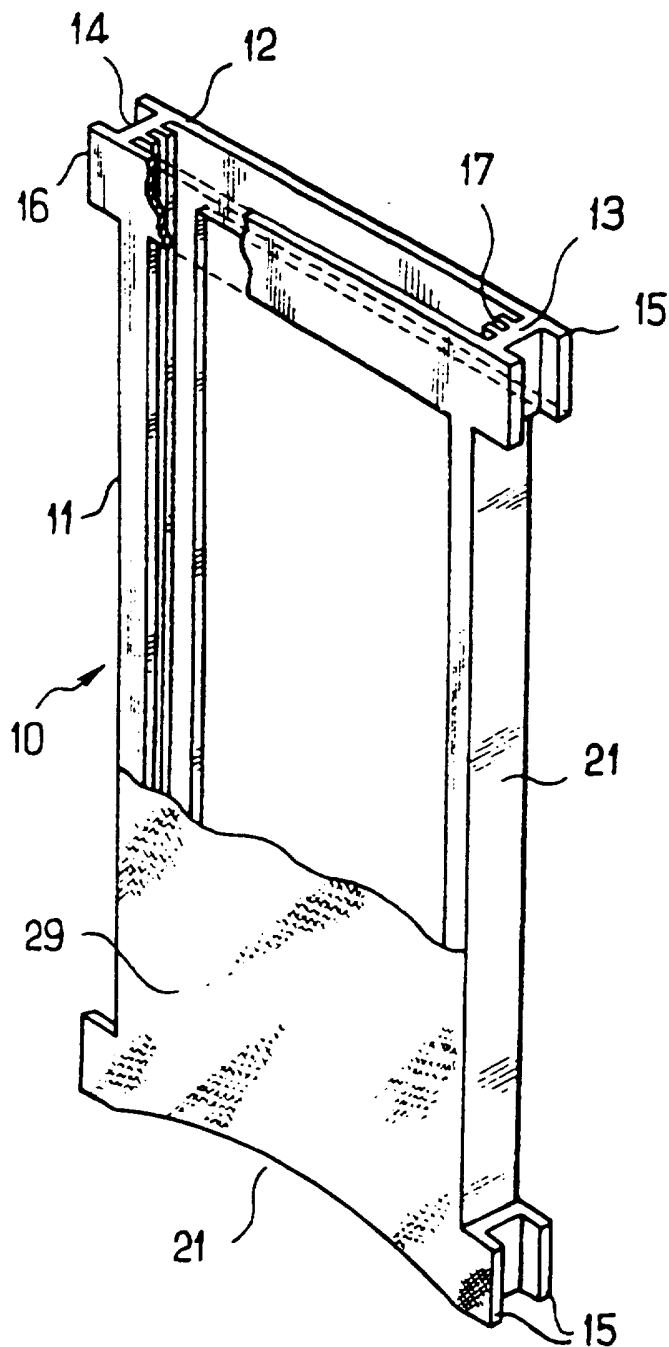
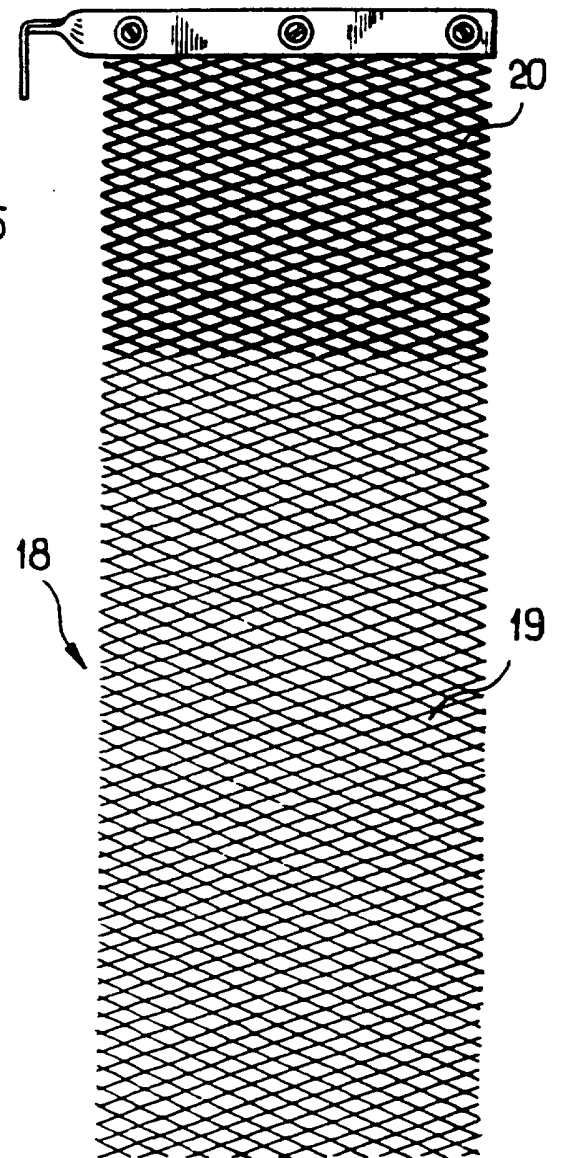


FIG. 1



FIG. 4FIG. 5

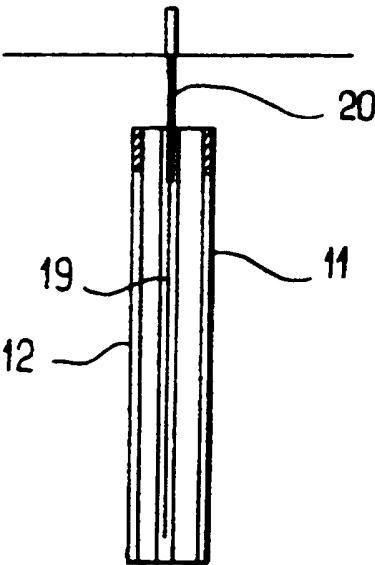


FIG. 6

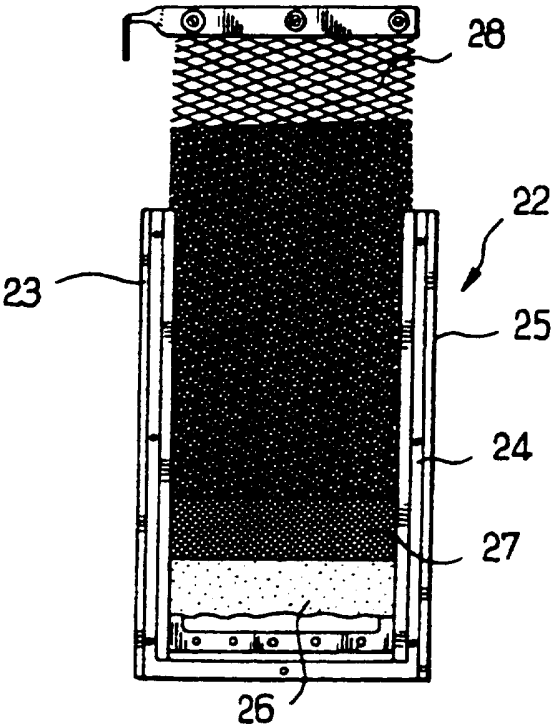
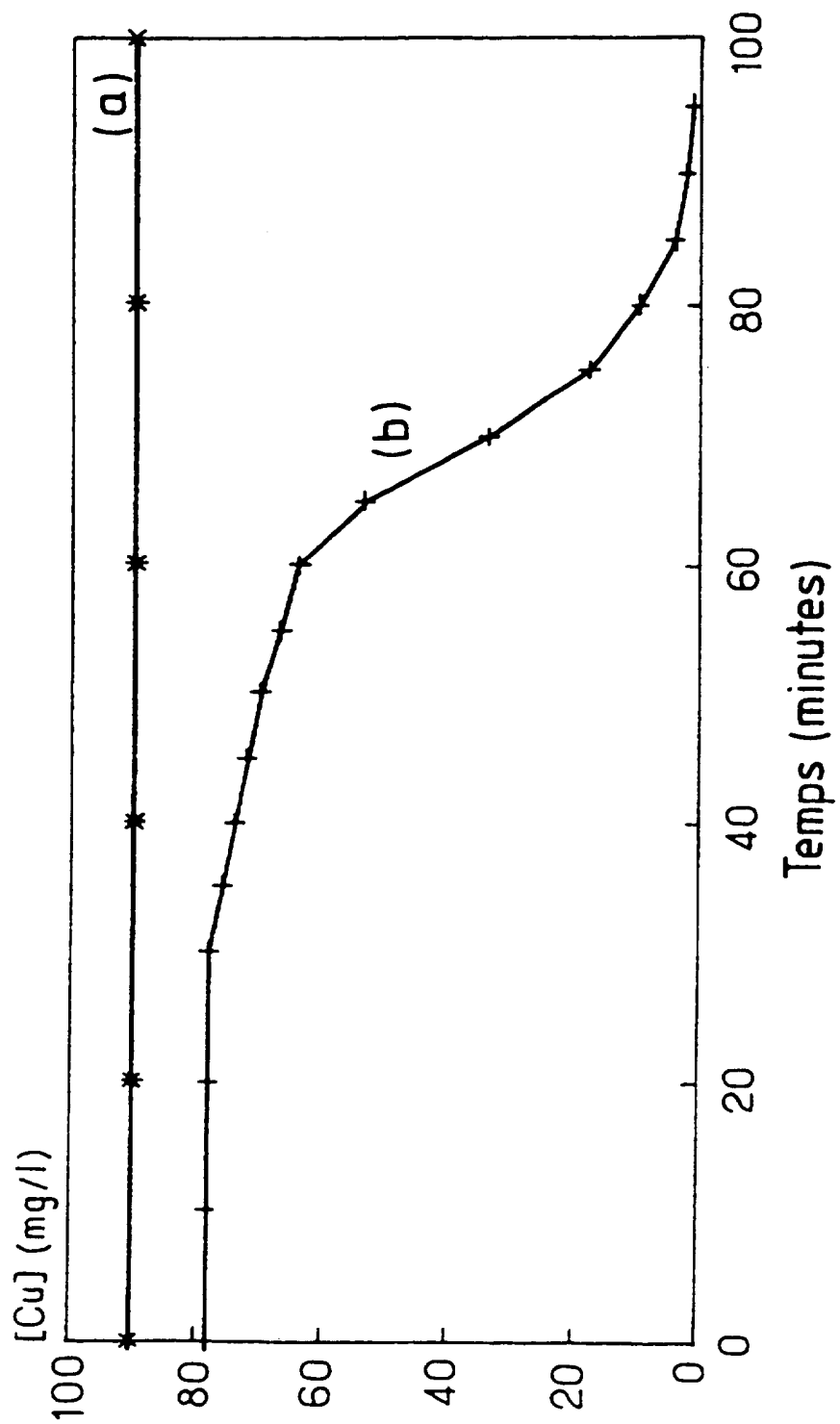


FIG. 7

5 / 5

FIG. 8

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-5 006 216 (J. J. DIETRICH) 9 Avril 1991 * colonne 3, ligne 2 - ligne 26 * * colonne 4, ligne 25 - colonne 7, ligne 31 * * figures 1-3 *	1,2,5,7
A	US-A-4 129 494 (T. E. NORMAN) 12 Décembre 1978 * colonne 6, ligne 18 - ligne 20 * * figure 1 *	3,4
A	WO-A-93 05203 (KODAK-PATHE) 18 Mars 1993 * page 7, ligne 10 - ligne 30 * * page 8, ligne 35 - page 9, ligne 9 * * figures 5,6 *	1,7
A	EP-A-0 151 055 (HEROGUELLE) 7 Août 1985 * page 6, ligne 1 - ligne 10 * * figure 8 *	1,8,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C25C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
21 Juillet 1995		Groseiller, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		