



(11) Numéro du brevet d'invention: **88 244**

(12)

BREVET D'INVENTION

(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **01.03.1994**

(51) Int. Cl.: **C02F1/463, C02F1/465, C25C7/02, C25D17/12**

(22) Date de dépôt: **06.04.1993**

(54) **Appareils pour traitements électrolytiques.**

(76) Inventeur/Titulaire: **Fisch André**
17, rue Michel Rodange
L-7624 Larochette (LU)

Blin Michel
2, rue J. Jaures
F-59680 Ferrière la Grande (FR)

Brevet N°

88244

du

06 AVR. 1993

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes Service de la Propriété Intellectuelle LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Monsieur André FISCH, 17, rue Michel Rodange L-7624 Larochette, G.D. de Luxembourg Monsieur Michel BLIN, 2, rue J. Jaures F-59680 Ferrière la Grande, France

dépose(nt) ce six avril 1900 quatre-vingt-treize à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: Appareils pour traitements électrolytiques.

- 2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
3. deux planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 06.04.93;
5. la délégation de pouvoir, datée de / le ;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): les inventeurs s'identifient avec les déposants

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de / déposée(s) en (8) le (9) sous le N° (10) au nom de (11)

élit(élistent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg 17, rue Michel Rodange, L-7624 Larochette

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à / mois.

Le déposant / mandataire: [Signature]

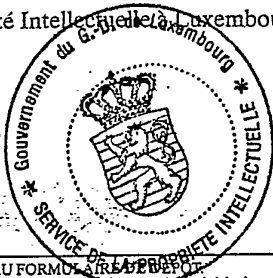
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 06.04.93

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT... (1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No... (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire le nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signe par un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Handwritten notes: 202F 1/463, 202F 1/465, C25C 7/02, C25D 17/12

APPAREILS POUR TRAITEMENTS ELECTROLYTIQUES

L'objet de ce brevet est de décrire un nouveau procédé convenant à tout traitement électrolytique.

Il concerne toute production ou destruction électrochimique de réactifs, d'affinage, de recyclage et de récupération électrochimique, notamment de métaux.

Il concerne plus particulièrement un procédé électrolytique permettant de traiter des eaux usées dans les meilleures conditions.

Le procédé d'électrocoagulation exposé ci-après permet, par rapport aux systèmes classiques, des améliorations importantes, tant du point de vue de la viabilité, que de la rentabilité.

Il permet d'utiliser la technique dite de "l'électrode soluble" avec un maximum d'efficacité.

Il permet en outre de supprimer les inconvénients traditionnels liés à ce type de traitement.

I. INTRODUCTION

Les procédés électrolytiques de purification d'eaux sont connus depuis longtemps, alors que leurs utilisations industrielles sont restées pour le moins clairsemées.

Ce paradoxe s'explique fort bien du fait que les incontestables qualités liées aux procédés électrolytiques trouvent leurs revers dans de toutes aussi incontestables difficultés d'application.

La matérialisation ultérieure de nombreux problèmes fait qu'il n'est pas rare d'observer que des appareils de ce type, donnés en démonstration, après avoir donné toute satisfaction en location, s'avèrent une déception après achat.

II. DESCRIPTION DU SYSTEME TRADITIONNEL

En effectuant une électrolyse des eaux polluées à l'aide d'un couple cathode-anode, respectivement en acier et en aluminium, allié ou non, il se dégage une série de réactifs chimiques qui provoquent la coagulation, puis la floculation des matières en suspension à éliminer.

Les hydroxydes d'aluminium, l'assistance anodochimérique des hydroxydes de magnésium, voire de fer, déterminent une coagulation dans une plage de pH assez étendue.

Les avantages du procédé sont multiples.

Il est notamment capable de casser de nombreuses suspensions, voire des émulsions avec une efficacité nettement supérieure aux procédés classiques, tels que l'ajout, soit d'acides, soit de solutions salines, soit de polyélectrolytes de toute nature, etc ..., tout en évitant charge et pollution supplémentaires induites par cette addition chimique massive.

Il est à noter que bien que l'anode se dissolve, l'injection de réactifs et les frais de traitement qui en découlent sont plus faibles que dans le cas d'apport extérieur de réactifs. Ceci bien évidemment du fait de leur génération "in situ" très homogène.

Le procédé bénéficie d'avantages collatéraux liés à l'électrolyse de l'eau.

Le dégagement de gaz aux deux électrodes peut être mis à profit dans la séparation des phases solides/liquides et liquides/liquides.

Tant la réduction cathodique que l'oxydation anodique inhérente au procédé même, permet de résoudre la détoxification de nombreuses espèces chimiques nuisibles, comme les phosphates, voire dangereuses comme les cyanures.

L'emploi de l'électricité permet également de saisir les métaux lourds complexés, par exemple par de l'EDTA, ce qui est rigoureusement impossible par flottation pure par air.

L'emploi de l'électricité permet également toute réaction d'électrochimie proprement dite, mais également par la synthèse in situ de réactifs utiles, mais non présents au départ. C'est ainsi que des ions chlorures peuvent être transformés en ions hypochlorite, agents de blanchiment très efficaces.

III. DESAVANTAGES DU SYSTEME TRADITIONNEL

Cette énumération d'avantages étonnants, et la liste n'est pas exhaustive, est malheureusement contrebalancée par de sérieuses difficultés d'application.

Il s'est ainsi avéré que les électrodes utilisées perdent leur efficacité de départ, celle-ci s'amenuisant régulièrement au fil du temps pour devenir totalement inexistante.

Ce phénomène est auto-accélération. Au fur et à mesure que les électrodes perdent de leur efficacité, elles s'encrassent, se passivent et se corrodent d'autant plus vite. Le phénomène s'emballe avec la quantité d'isolant déposé sur les électrodes.

L'utilisateur est donc amené à changer souvent d'électrodes, ou pour le moins à les nettoyer fréquemment à fond, avant leur dissolution finale.

Une autre manière d'agir pour faire face à la passivation des électrodes, est de changer leur polarité. Bien que cette technique soit assez bonne pour diminuer leur polarisation, elle n'est que d'un secours relatif pour faire partir les dépôts, notamment les particules grasses. De plus, il faut prévoir un échangeur de polarités. Une inversion trop longue fait courir le risque d'une augmentation du taux de l'aluminium dans les eaux rejetées.

On peut encore préconiser, pour faire face aux dépôts croissants, d'utiliser un dispositif rappelant le bain tonneau des galvaniseurs, l'anode étant à l'intérieur et auto-nettoyante, mais cela fait appel à des techniques déjà élaborées, et augmentent encore les consommations d'électricité.

Ce dernier point évoque par ailleurs une objection plus fondamentale faite aux systèmes d'épuration électrolytique des eaux : c'est leur consommation importante en courant électrique.

Cette consommation est fonction évidemment de l'état physico-chimique des électrodes, de leur propreté, mais il est vrai que l'objection tient pour de nombreux types d'appareils, même en parfait état de marche et de propreté. Cela semble être particulièrement vrai pour des appareils à tambours et / ou en tuyau.

IV. OBJET DE L'INVENTION

Les désavantages observés, plus particulièrement une consommation élevée d'énergie électrique d'une part, une perte d'efficacité graduelle des électrodes d'autre part, (cette dernière aggravant singulièrement une consommation déjà importante au départ) sont tous liés à l'existence de volumes stagnants ou de faible mobilité des eaux à traiter.

Dans tous les cas, d'importantes quantités d'eaux polluées échappent à tout traitement. Inversement, des réactifs de floculation sont dégagés inutilement. Les électrodes plongeant dans les eaux peu circulantes sont les premières à se passiver et le processus d'encrassement est démarré. Les électrodes sont moins efficaces et la surconsommation d'énergie électrique augmente très vite.

Que l'entrée des eaux à traiter soit en position basse, et le déversoir des eaux traitées en position haute, ou inversement, que les électrodes soient disposées en barres, en quinconce ou encore formant chicanes (schéma 1) et canalisations, l'analyse statistique montre que, selon la conception de l'appareil, seulement un neuvième, jusqu'au mieux un tiers du volume des eaux sont correctement saisis.

V. DESCRIPTION DE L'INVENTION

Une première approche à contrer les volumes morts de l'écoulement naturel du flux est de lui imposer un régime tourbillonnaire en mettant, par exemple les électrodes perpendiculairement à la progression des eaux.

La progression du flux sera autorisée par fentes ou par trous (schéma 2). On prendra soin que toute ouverture laissant passer le flux soit aveuglée par un opercule correspondant suivant le sens de la progression. Le flux sera ainsi éclaté par chicanes judicieusement choisies.

Pour lutter contre la progression ascendante du flux, toujours inhérente à un système montrant des effets de flottation, les électrodes barrant la route peuvent dépasser le niveau du liquide à traiter. L'eau sera forcée de passer par les ouvertures choisies. Ces dernières seront de taille grandissante vers le fond du bac, calculées en fonction du débit.

La lutte contre l'accumulation de dépôts dans le fond du bac peut être confiée, soit à des vannes de décharge, soit à des rampes de "bullage" ayant pour effet de les remuer constamment. Cette dernière façon de faire, outre d'assurer une bonne homogénéisation du milieu, permet d'aider à la flottation, mais surtout de permettre l'injection de réactifs divers, tels des airs enrichis en oxygène, voire en ozone, pour lutter contre une éventuelle DCO plus rebelle.

Des modèles transparents permettant d'estimer les directions prises par les flux individuels montrent que plus de la moitié sont correctement traités. Ce qui se confirme en pratique, l'appareil construit selon ce principe, consommant environ la moitié de l'énergie électrique par rapport à un appareil de contrôle en chicane.

VI. CRITIQUE DE L'INVENTION

L'appareil décrit ci-dessus, s'il tient compte des désavantages classiques énumérés plus haut, présente néanmoins deux nouvelles difficultés.

La première est que le processus de solubilisation de l'anode change la géométrie du parcours, et par conséquence la progression des eaux.

On peut y remédier en échangeant les électrodes par des plaques en matériaux synthétiques incorrodables dans les conditions de fonctionnement réelles. Ensuite les électrodes seront placées sous forme de barres appropriées dans le trajet des eaux. Cette solution donne toute satisfaction en pratique, de plus elle permet un échange facile des électrodes.

La deuxième est que l'on doit faire face à un compromis en ce qui concerne la vigueur du régime tourbillonnaire. Bien que ce compromis soit en pratique facilement trouvé, Il n'en reste pas moins vrai qu'on se trouve face à des exigences contradictoires : Plus le régime tourbillonnaire est fort, moins importants seront les volumes morts, mais plus grande sera la destruction des flocs fragiles.

Nous nous sommes attachés à résoudre également cette difficulté.

VII. VERSION PREFEREE DE L'INVENTION

Ces dernières difficultés peuvent être levées simultanément en imposant un flux vertical en lieu et place des flux horizontaux connus.

On guidera la progression du flux par chicanes verticales et non plus horizontales (schéma 3).

L'écoulement siphonide qui en résulte garantit le traitement de toutes les eaux avec un maximum d'efficacité et un minimum de consommation d'énergie électrique et d'électrodes.

Il est facilement extensible par multiplication des éléments siphonides. Il est ainsi adaptable à tous les débits, même très grands, avec un minimum d'encombrement.

Selon les eaux à traiter, un débit de 8 m³/h peut être saisi par un appareillage de 1 m³.

Par rapport au modèle à circulation forcée tourbillonnaire, le gain de consommation d'énergie électrique est de nouveau de 50 %, par rapport aux systèmes traditionnels décrits plus haut, le gain est de l'ordre de 90 % sans aucune perte d'efficacité.

La vie utile des électrodes en est d'autant multipliée.

Enfin le système permet, si l'utilisateur désire plus de flexibilité, notamment pour la recherche ou la mise au point des conditions d'utilisation, de réaliser le cloisonnement à effet siphonide, entièrement en matières synthétique incorrodables dans les conditions de fonctionnement (schéma 4).

Les électrodes sont alors plongées par couple dans le (les) compartiments adéquat(s), la progression du flux autorise l'emploi d'électrodes plates.

Rien ne s'oppose au panachage d'une ou plusieurs de ces approches techniques.

Dans cette disposition, on a l'avantage de pouvoir retirer très facilement les électrodes, soit en vue d'un nettoyage à fond, soit pour les échanger avec d'autres de composition différente, en fonction des besoins électrochimiques du traitement envisagé.

Alternativement il est toujours possible de réaliser les cloisons en graphite conducteur.

On solutionnera le problème des dépôts se sédimentant comme indiqué plus haut, soit par vanes de vidange, soit par rampes d'injection de gaz ou de liquides. Dans ce dernier cas on disposera préférentiellement les orifices d'injection dans la partie montante du siphon.

D'autre part l'électroflottation peut produire dans certains cas une mousse abondante, voire débordante. Traditionnellement on en vient à bout par ajout de tensio-actifs (Ce n'est pas recommandable dans le cas ou l'on se propose d'évacuer les eaux épurées) ou plus prosaïquement si c'est moins efficace, par rampes d'arrosage.

Dans le cas de la version préférée de l'invention, cet ennuyeux problème se règle seul. La mousse cascade facilement de niveau en niveau pour dégringoler dans le réservoir de débordement où elle est absorbée et évacuée.

VIII. EXPERIMENTAL

L'eau à traiter provient d'un atelier de galvanisation.

Elle est contaminée essentiellement par les éléments suivants (concentrations exprimées en ppm):

Fe : 123
 Zn : 656
 Ni : 67
 COD : 208
 PO_4^{3-} : 81
 pH : 3,14

Ramenée à pH 7 par une lessive de soude, elle est traitée dans différentes versions hydrodynamiques d'épuration électrolytique, ce qui donne les résultats suivants :

PROCEDE DE CIRCULATION EMPLOYE	pH	Fe	Zn	Ni	P	COD	kW/m ³	T
Classique	7,4	1,2	20	10	21	220	17	90
Cascade horizontale	7,7	1,1	14	5	16	200	9	60
Tourbillonnaire	8,0	0,3	4	4	7	180	5	30
Siphonide	8,5	0,1	1,3	3	4	130	1,2	15

IX. REVENDICATIONS

Un appareil destiné à tout traitement électrochimique

1. Dont la diminution de volume mort est assurée par un régime tourbillonnaire dans lequel :

1.1 Les électrodes elles - mêmes sont des cloisons faisant obstacle au flux et lui sont placées perpendiculairement.

1.2 Les cloisons sont percées de trous et/ou de fentes.

1.3 Les cloisons sont percées de trous et/ou de fentes dont les ouvertures s'agrandissent vers le fond du bac.

1.4 Les cloisons sont réalisées dans un matériau synthétique incorrodable dans les conditions d'utilisation, et où les électrodes sont placées sous forme de barres dans le flux à traiter.

1.5 Les cloisons peuvent dépasser le niveau des liquides à traiter.

1.6 L' évacuation des boues sédimentées dans le compartiment électrolytique est assurée par vannes

1.7 L' évacuation des boues sédimentées dans le compartiment électrolytique est assurée par rampes d'injection.

1.8 Les rampes d'injection servent pour l'apport de réactifs divers.

2. Dont la diminution des volumes d'eaux stagnantes est assurée par un écoulement siphoné dans lequel :

2.1 Les électrodes font office de cloisons

2.2 Les cloisons sont en matériau synthétique incorrodable dans les conditions d'utilisation, les électrodes étant suspendues dans les interstices d'écoulement.

2.3 Les cloisons sont réalisées en graphite conducteur pouvant faire office d'électrode

2.4 Tout panachage des points 2.1, 2.2, 2.3

2.5 L' évacuation des boues sédimentées dans le compartiment électrolytique est assurée par vannes d'évacuation

2.6 L' évacuation des boues est assurée par rampes d'injection

2.7 Les rampes d'injection servent à l'apport de réactifs divers

3. Ou les dispositifs décrits en 1. et 2. servent à une épuration électrochimique de l'eau.

4. Ou les dispositifs décrits en 1. et 2. servent à une épuration électrochimique de l'eau par électrocoagulation et / ou électroflottation, et plus particulièrement par la technique dite de "l'anode soluble"

5. Ou les dispositifs décrits en 1. et 2. servent à l'affinage, la récupération, le recyclage et le dépôts des métaux.

6. Ou les dispositifs décrits en 1. et 2. servent à utiliser des réactions électrochimiques.

7. Ou les dispositifs décrits en 1. et 2. servent au dépôt de métaux sans apport d'électricité (electroless metal depositions), les objets à métalliser étant placés dans le flux réactionnel en lieu et place des électrodes (par rapport aux systèmes décrits dans les revendications 1. et 2.)

