



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 689 822 A5

⑤① Int. Cl.⁶: B 01 D 061/38
B 01 D 061/24
B 01 D 061/42

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

②① Numéro de la demande: 03016/94

⑦③ Titulaire(s):
Patrick Raetzo, 5, rue Henri-Frédéric-Amiel,
1203 Genève (CH)

②② Date de dépôt: 08.10.1994

②④ Brevet délivré le: 15.12.1999

④⑤ Fascicule du brevet
publiée le: 15.12.1999

⑦② Inventeur(s):
Raetzo, Patrick, Genève (CH)

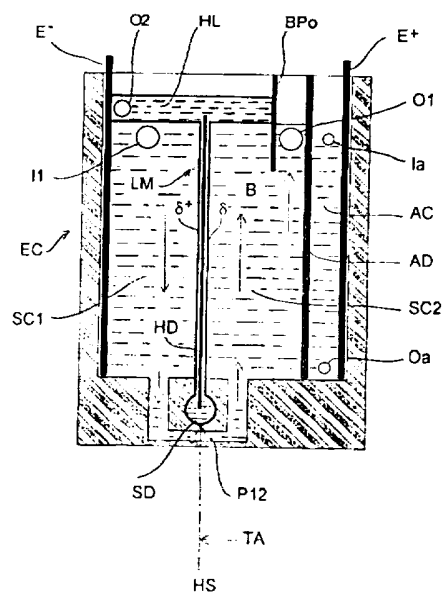
⑤④ Purification d'eau par extraction au moyen de membranes liquides mobiles.

⑤⑦ L'eau circulant dans le bain (B) est purifiée par la membrane liquide mobile (LM) formée en injectant au pied du diaphragme hydrophobe (HD) un solvant hydrophobe montant en contact avec ce bain et ce diaphragme et formant une couche hydrophobe flottante (HL).

Un champ électrique est appliqué dans la cellule (EC) pour dissocier l'eau, provoquer la migration d'ions et la polarisation de la membrane liquide mobile afin de fonctionner comme une électrode bipolaire liquide.

Diverses impuretés sont séparées et évacuées par l'intermédiaire de la membrane liquide mobile (LM) et la couche hydrophobe (HL). Ledit solvant hydrophobe comprend un agent chélatant destiné à favoriser l'extraction d'impuretés.

Le procédé décrit s'applique avantageusement à la purification fine d'eau contenant diverses impuretés connues ou inconnues.



Description

Domaine technique

La présente invention concerne la séparation d'impuretés contenues dans des liquides aqueux et a pour objet un procédé et un appareil de purification d'eau par extraction au moyen de membranes liquides.

Comme on le sait, l'eau provenant de différentes sources peut contenir divers types d'impuretés organiques ou inorganiques qui peuvent être présentes en faible concentration et difficiles à détecter. L'élimination de faibles quantités de divers types d'impuretés connues ou inconnues au moyen d'un seul procédé de séparation conventionnel est d'ailleurs particulièrement problématique, voire impossible dans la plupart des cas.

Des membranes liquides de différents types ont fait l'objet de diverses études et leur application est généralement limitée à l'extraction discontinue d'impuretés données. Cela provient en particulier de la difficulté à maintenir une extraction stable pendant de longues périodes au moyen de la plupart des membranes liquides proposées jusqu'ici.

Ainsi, les procédés connus utilisant des membranes liquides ne conviennent généralement guère à la purification en continu d'eau contenant divers types d'impuretés de manière à pouvoir répondre aux plus strictes exigences pour l'utilisation domestique ou industrielle.

L'état de la technique relative aux membranes liquides et à leur utilisation peut être illustré par le livre de Takeo Araki et Hiroshi Tsukube intitulé «Liquid Membranes: Chemical Applications» et publié en 1990 par CRC Press Inc., Boca Raton.

Exposé de l'invention

Le but principal de la présente invention est d'offrir autant que possible aux inconvénients et aux limitations des procédés de séparation par des membranes liquides proposés jusqu'ici et de fournir un procédé de purification d'eau qui permet la séparation en continu de diverses impuretés au moyen de membranes liquides d'une manière efficace et au moyen d'un appareillage relativement simple.

Ce but est atteint par le procédé selon l'invention tel que défini dans les revendications qui prévoient essentiellement la combinaison suivante:

- l'agencement d'une ou plusieurs membranes liquides mobiles en contact d'une part avec un diaphragme hydrophobe, perméable, vertical et d'autre part avec un bain d'eau à purifier,
- l'injection en continu d'un solvant hydrophobe plus léger que l'eau au pied du diaphragme hydrophobe afin de former la membrane liquide mobile,
- la circulation de l'eau dans le bain afin de favoriser l'extraction d'impuretés et
- l'évacuation séparée d'une part de l'eau purifiée dudit bain et d'autre part du solvant par l'intermédiaire de ladite membrane liquide mobile et de la couche hydrophobe flottant à la surface dudit bain.

Le pouvoir flottant du solvant hydrophobe assure

ainsi son ascension continue au sommet du diaphragme hydrophobe ainsi que son accumulation sous forme d'une couche hydrophobe flottant à la surface dudit bain. Ainsi, le solvant contenant les impuretés extraites par les membranes liquides mobiles peut être récupéré séparément de cette couche hydrophobe flottante. Le solvant récupéré pourrait par ailleurs être régénéré et réutilisé le cas échéant.

Le solvant hydrophobe utilisé pour former des membranes liquides mobiles conformément à l'invention peut être avantageusement un solvant aliphatique, notamment une paraffine telle que n-hexadécane, pentadécane ou n-tétradécane par exemple.

Afin de favoriser l'extraction de diverses impuretés par des membranes liquides mobiles prévues selon l'invention, ledit solvant hydrophobe peut comporter avantageusement un ou plusieurs agents chélatants liposolubles comprenant un groupe rédox réversible et un groupe liposoluble et présentant une forme oxydée et une forme réduite permettant l'oxydation, la réduction et la chélation de diverses impuretés pouvant être présentes dans l'eau à purifier. L'agent chélatant utilisé à cette fin peut être avantageusement un composé comprenant une fonction quinone rattachée à un résidu aliphatique ou cyclique, notamment le coenzyme Q₁₀.

Ledit agent n'est pas nécessairement chélatant au départ, mais il sera toujours chélatant sous l'influence d'un champ électrique comme il est décrit plus loin.

Une membrane liquide mobile prévue selon l'invention peut en outre être agencée avantageusement entre le bain d'eau à purifier et un compartiment collecteur contenant un liquide aqueux renouvelable afin de permettre l'évacuation d'impuretés accumulées dans ce compartiment.

On peut avantageusement faire circuler l'eau à purifier dans une cellule d'électrolyse afin d'appliquer un champ électrique entre une anode et une cathode de manière à provoquer la dissociation d'eau dans ledit bain, l'eau à purifier étant introduite dans cette cellule au voisinage de la cathode et l'eau purifiée étant évacuée au voisinage de l'anode.

Ladite anode sera de préférence séparée dudit bain aqueux au moyen d'un diaphragme hydrophile qui est perméable aux anions et délimite un compartiment anodique contenant un anolyte aqueux renouvelable afin d'assurer la migration d'anions à partir dudit bain vers le compartiment anodique, d'où ces anions peuvent être évacués au besoin en renouvelant l'anolyte.

L'invention a également pour objet un appareil tel que défini dans les revendications pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comprend essentiellement au moins une cellule d'électrolyse comportant au moins deux compartiments d'extraction séparés par au moins un diaphragme hydrophobe perméable et reliés par un passage qui est situé avantageusement au fond de cette cellule d'électrolyse.

Ledit appareil comprend en outre au moins une

anode, une cathode, un compartiment anodique délimité par un diaphragme hydrophile perméable aux anions, une entrée principale supérieure pour l'eau à purifier, disposée au voisinage de ladite cathode et une sortie principale pour l'eau purifiée, agencée au voisinage du compartiment anodique, afin de former un bain d'eau à purifier circulant dans ladite cellule d'électrolyse.

Cet appareil comprend en outre, des moyens d'alimentation en solvant hydrophobe comportant un distributeur agencé de manière à injecter et à distribuer ledit solvant hydrophobe à l'extrémité inférieure dudit diaphragme hydrophobe, à former ainsi une membrane liquide mobile descendant le long dudit diaphragme hydrophobe et à former en outre une couche hydrophobe dudit solvant flottant à la surface dudit bain. Une chicane de sortie supérieure est en outre agencée de manière à séparer ladite sortie principale de ladite couche hydrophobe flottante.

L'ensemble de cet appareil est agencé de manière à faire circuler l'eau à purifier successivement dans lesdits compartiments d'extraction, à dissocier l'eau dans ledit bain, à polariser ladite membrane liquide mobile et à évacuer séparément l'eau purifiée et ledit solvant hydrophobe de ladite cellule d'électrolyse.

Cet appareil peut en outre comprendre avantageusement au moins un compartiment collecteur agencé entre lesdits deux compartiments d'extraction et délimité par deux diaphragmes hydrophobes perméables reliés aux dits moyens d'alimentation en solvant hydrophobe afin de former deux membranes liquide mobiles présentant des faces opposées destinées respectivement au contact d'une part avec l'eau circulant dans lesdits compartiments d'extraction et d'autre part avec un liquide aqueux renouvelable dans ce compartiment collecteur.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avantageusement pour la purification d'eau en continu dans un appareil comprenant plusieurs cellules d'électrolyse juxtaposées, lesquelles peuvent par ailleurs être combinées de différentes manières. Ainsi, par exemple un tel appareil comprenant des cellules juxtaposées peut être muni avantageusement d'une part d'un compartiment anodique central, qui est délimité par deux diaphragmes hydrophiles perméables et qui renferme une anode commune associée aux cellules juxtaposées, et muni d'autre part de deux cathodes agencées avantageusement aux extrémités opposées de cet appareil et associées respectivement à deux entrées pour l'eau à purifier. Un tel appareil comprenant des cellules juxtaposées peut en outre être muni avantageusement d'électrodes bipolaires qui sont polarisées indirectement par le champ électrique appliqué entre ladite anode commune et lesdites cathodes. Un tel agencement des cellules juxtaposées est ainsi conçu spécialement afin de réduire autant que possible le nombre d'électrodes à relier à la source de courant continu de l'appareil. Chaque membrane liquide mobile polarisée conformément à l'invention fonctionnera par ailleurs toujours comme une électrode liquide bipolaire fonctionnant comme anode sur un côté et comme cathode sur le côté opposé de la membrane liquide.

On peut par ailleurs faire circuler avantageusement l'eau à purifier en parallèle ou en série dans les cellules juxtaposées afin d'augmenter le débit total de l'eau purifiée en parallèle ou le nombre d'étapes d'extraction effectuées en série dans les cellules juxtaposées.

Le procédé selon l'invention peut en outre être mis en oeuvre dans des cellules de différents types munies de membranes liquides mobiles, telles que décrites ci-après, ces différentes cellules pouvant par ailleurs être combinées au besoin de toute manière appropriée et adaptées spécialement aux différentes applications de l'invention, compte tenu de la nature et de la quantité des impuretés à séparer ainsi que du volume d'eau à purifier dans chaque cas.

L'emploi de membranes liquides mobiles conformément à l'invention permet plus particulièrement de séparer de manière efficace différentes espèces d'impuretés grâce à la possibilité qui en découle de combiner diverses techniques de séparation physique, chimique et électrochimique dans un seul procédé et appareil que l'on peut commander facilement afin de réaliser une purification en continu de quantités d'eau importantes.

L'invention offre ainsi une combinaison spéciale d'avantages que l'on peut expliquer de la manière suivante:

Le mouvement ascendant de la membrane liquide mobile assure le contact intime du solvant hydrophobe avec l'ensemble de l'eau circulant dans le bain d'eau à purifier et favorise ainsi l'extraction de diverses substances liposolubles ainsi que leur évacuation de la cellule au moyen du solvant hydrophobe provenant de la membrane liquide et formant la couche hydrophobe flottant à la surface dudit bain.

L'écoulement du solvant hydrophobe de la membrane liquide mobile assure constamment son renouvellement et maintient par conséquent une action de séparation stable en empêchant la saturation du solvant, cela étant particulièrement important pour maintenir une séparation aussi efficace que possible à tout instant durant le procédé de purification en continu.

On peut par ailleurs faire varier le débit de ce solvant hydrophobe et le régler facilement de manière à assurer une purification efficace dans des conditions de fonctionnement variables. Ainsi, par exemple, on peut augmenter le débit du solvant dans les membranes liquides mobiles au cas où la quantité d'impuretés présentes dans l'eau à purifier dans l'appareil augmente pour une raison quelconque.

La polarisation de chaque membrane liquide mobile formant une électrode liquide bipolaire mobile permet d'assurer l'oxydation, la réduction, la chélation et la dissolution de diverses substances, tandis que le mouvement ascendant du solvant dans la membrane liquide mobile permet en même temps de dissoudre les produits oxydés, réduits ou chélatés formés sur cette électrode bipolaire liquide mobile et de les évacuer rapidement en continu grâce au mouvement ascendant du solvant hydrophobe.

Les électrodes qui provoquent la polarisation de

la membrane liquide mobile, la migration de diverses substances dans le bain et la dissociation de l'eau, créant des flux de protons et d'ions hydroxy-les, permettent en même temps la séparation de différentes substances par l'intermédiaire de réactions cathodiques ou anodiques.

Le procédé selon l'invention permet ainsi la séparation efficace de différentes espèces d'une manière relativement simple, ce qui étend son champ d'application en conséquence.

Il convient de noter que le procédé de purification d'eau en continu selon l'invention peut servir en général au traitement de divers liquides aqueux qui se prêtent à l'extraction d'impuretés par des membranes liquides.

Par conséquent, les expressions «eau» et «liquide aqueux», «purification» et «traitement», «séparation» et «extraction» sont pratiquement équivalentes en ce qui concerne la présente invention et pourraient ainsi être utilisés de façon interchangeable dans le contexte de l'invention.

Description sommaire des dessins

L'invention sera expliquée à l'aide des formes d'exécution décrites ci-après à titre d'exemple et représentées comme suit dans les figures du dessin annexé.

fig. 1 montre une coupe schématique d'une cellule comprenant une membrane liquide mobile agencée dans un bain d'eau à purifier conformément à l'invention.

fig. 2 montre une coupe schématique d'une cellule d'électrolyse munie d'une membrane liquide mobile disposée entre une anode et une cathode.

fig. 3 montre une variante de la cellule selon fig. 2 munie de deux membranes liquides mobiles.

fig. 4 montre une variante de la cellule selon fig. 3 comprenant trois membranes liquides mobiles.

fig. 5a montre la disposition d'un diaphragme hydrophobe dans un distributeur de solvant hydrophobe servant à la formation d'une membrane liquide mobile.

fig. 5b montre une vue en perspective du diaphragme hydrophobe disposé selon fig. 5a, sans le distributeur.

Le distributeur SD représenté en coupe fig. 5a est formé d'un conduit tubulaire horizontal muni d'une fente supérieure linéaire SD1 servant à l'injection d'un solvant hydrophobe à l'extrémité inférieure d'un diaphragme HD. Comme il ressort des fig. 5a et 5b, ce diaphragme HD est formé d'une feuille hydrophobe perméable qui est repliée en deux et constitue une boucle inférieure HD12 disposée dans le distributeur tubulaire SD. Cette boucle HD12 relie deux feuilles de diaphragme planes HDa, HDb qui traversent ladite fente SD1 du distributeur SD et sont montées verticalement dans deux plans parallèles à l'aide de tout moyen de fixation approprié (non représenté), avec un faible écart entre elles qui est limité par la largeur de ladite fente supérieure SD1. Le distributeur tubulaire SD est destiné à être alimenté en solvant hydrophobe sous

pression qui maintient ladite boucle HD12 de la feuille hydrophobe contre la surface interne du distributeur tubulaire SD et est injecté à travers la fente linéaire SD1 entre lesdites feuilles HDa et HDb et effectue ainsi un mouvement ascendant entre ces deux feuilles du diaphragme HD.

Comme il ressort de la fig. 1, une membrane liquide mobile LM est formée conformément à l'invention sur un diaphragme hydrophobe perméable HD immergé dans un bain B d'eau à purifier circulant dans une cellule C ouverte en haut à l'atmosphère.

Ce diaphragme HD est fixé par tout moyen approprié (non représenté) aux parois latérales de la cellule C, s'étend du fond de la cellule jusqu'à la surface du bain B et subdivise la cellule en deux compartiments d'extraction SC1, SC2 reliés entre eux par un passage inférieur P12 disposé au fond de la cellule C.

Le diaphragme hydrophobe HD est monté dans un plan vertical transversal dans la cellule C entre une entrée principale supérieure I1 pour l'eau à purifier et une sortie principale O1 pour l'eau purifiée. Cette entrée I1 est destinée à être reliée à toute source appropriée de l'eau à purifier (non représentée sur le dessin). L'eau provenant de l'entrée I1 s'écoule vers le bas dans le premier compartiment d'extraction SC1 le long de la face avant de la membrane liquide mobile LM, s'écoule ensuite à travers le passage P12 dans le deuxième compartiment SC2 dans lequel il s'écoule vers le haut le long de la face arrière de la membrane liquide mobile LM. L'eau purifiée est évacuée de la cellule par la sortie O1 et peut être stockée dans un réservoir (non représenté).

Comme il ressort en outre de la fig. 1, la membrane liquide mobile LM est formée conformément à l'invention en injectant au pied du diaphragme hydrophobe HD un solvant hydrophobe HS à l'aide d'un distributeur tubulaire SD monté au fond de la cellule C et relié à toute source appropriée telle qu'un réservoir contenant le solvant hydrophobe qui est injecté au fond de la cellule C.

Ledit solvant hydrophobe est plus léger que l'eau, ne se mélange pas avec l'eau et effectue ainsi un mouvement ascendant le long du diaphragme hydrophobe HD de manière qu'il soit mis en contact intime avec l'eau circulant dans le bain B et qu'il forme ainsi la membrane liquide mobile LM qui monte vers l'extrémité supérieure du diaphragme HD et forme une couche hydrophobe HL flottant à la surface du bain B et contenant les impuretés séparées par extraction au moyen de la membrane liquide mobile LM. Une chicane de sortie verticale BPO est en outre montée au voisinage de la sortie principale supérieure O1 dans la partie supérieure de la cellule C de manière à délimiter ladite couche hydrophobe HL et à la séparer de la sortie O1 afin d'éviter ainsi tout mélange de l'eau purifiée évacuée par cette sortie O1 avec le solvant formant cette couche hydrophobe HL.

La cellule C est en outre munie d'une sortie auxiliaire supérieure O2 située à un niveau plus élevé que la sortie O1 et au-dessus de la surface du bain et destinée à être reliée à des moyens d'évacuation

non représentés permettant l'évacuation intermittente ou en continu du solvant hydrophobe constituant la couche HL flottant à la surface du bain et contenant les impuretés séparées par extraction au moyen de la membrane liquide mobile LM.

La membrane liquide mobile, formée conformément à l'invention et décrite ci-dessus, permet d'assurer la séparation efficace de diverses impuretés liposolubles par extraction liquide-liquide. Des impuretés présentant une solubilité préférentielle en milieu organique, telles que par exemple des composés organochlorés, des huiles, des hydrocarbures et le mercure métallique, peuvent être séparées facilement de l'eau circulant en contact avec la membrane liquide mobile, laquelle permet de dissoudre de telles impuretés dans le solvant hydrophobe formant la membrane liquide mobile, de les entraîner grâce à son mouvement ascendant et de les évacuer facilement avec le solvant organique formant la couche hydrophobe flottant à la surface du bain.

L'agencement de la disposition de la membrane liquide mobile décrite permet ainsi un renouvellement constant du solvant hydrophobe, d'assurer ainsi la stabilité de cette membrane liquide mobile et par conséquent une séparation efficace des impuretés présentes dans l'eau.

fig. 2 montre une forme d'exécution d'une cellule d'électrolyse EC qui est munie d'une membrane liquide mobile LM formée sur un diaphragme hydrophobe HD de la manière déjà décrite par rapport à la fig. 1 et qui comporte également une entrée principale I1 pour l'eau à purifier et deux sorties O1 et O2 servant respectivement à l'évacuation de l'eau purifiée et du solvant organique constituant la couche hydrophobe HL comprenant le solvant organique provenant de la membrane liquide mobile LM, flottant à la surface du bain B et contenant les impuretés séparées de l'eau par cette membrane liquide LM.

Cette cellule d'électrolyse EC est munie d'une cathode E⁻ disposée à l'une de ses extrémités et d'une anode E⁺ disposée à l'extrémité opposée de la cellule EC dans un compartiment anodique AC délimité par un diaphragme hydrophile AD perméable aux anions et muni d'une entrée auxiliaire supérieure la et d'une sortie auxiliaire Oa au fond de la cellule permettant le renouvellement de l'anolyte. L'anode E⁺ et la cathode E⁻ sont destinées à être reliées à une source de courant continu (non représentée) permettant de leur appliquer une tension réglable servant à polariser la membrane liquide mobile LM de manière qu'elle constitue une électrode liquide bipolaire dont les faces anodique et cathodique sont indiquées par δ^+ et δ^- .

Comme il ressort en outre de la fig. 2, une chicane de sortie supérieure BPo délimite également la couche hydrophobe HL flottant à la surface du bain afin d'éviter tout mélange du liquide traité évacué par la sortie O1 avec le solvant constituant cette couche hydrophobe.

La fig. 2 montre une flèche TA qui indique l'addition d'un agent chélatant liposoluble qui est dissout dans le solvant hydrophobe HS. Cet agent est composé d'un groupe rédox réversible et d'un groupe li-

posoluble et présente une forme oxydée et une forme réduite permettant l'oxydation, la réduction et la complexation d'impuretés présentes dans l'eau.

Le fonctionnement de la cellule d'électrolyse décrite selon la fig. 2 permet, outre l'extraction d'impuretés liposolubles expliquée ci-dessus, de séparer des impuretés ioniques qui sont amenées en contact avec les faces anodique et cathodique de la membrane liquide mobile, par la circulation de l'eau dans le bain et par migration ionique. Ce contact permet de soumettre les espèces ioniques à des réactions de complexation, d'oxydation et de réduction avec l'agent chélatant, la dissolution des produits réactionnels complexés, réduits ou oxydés dans le solvant hydrophobe et par conséquent l'extraction de ces impuretés ioniques et leur évacuation grâce au mouvement ascendant de la membrane liquide mobile. De plus, le contact de la cathode avec l'eau à purifier permet d'une part la réduction de diverses impuretés et les produits réduits peuvent alors être éliminés par déposition sur la cathode ou bien au moyen de la membrane liquide mobile par l'intermédiaire des réactions décrites ci-dessus. D'autre part, l'hydrogène dégagé à la cathode peut favoriser l'entraînement par flottation des impuretés peu solubles dans l'eau ou sous forme d'agrégats vers la couche hydrophobe flottant à la surface du bain, et ainsi être évacuées en même temps que le solvant constituant cette couche. Les ions hydroxydes formés lors de l'évolution de l'hydrogène permettent en outre la précipitation de diverses impuretés qui peuvent décanter au fond de la cellule, d'où on peut ensuite les évacuer par tout moyen approprié. Les anions qui se trouvent au voisinage du diaphragme délimitant le compartiment anodique migrent à travers ce diaphragme, sont ainsi éliminés de l'eau et peuvent être ensuite évacués de la cellule par renouvellement de l'anolyte.

La forme d'exécution représentée en fig. 3 comprend une cellule d'électrolyse EC qui est similaire à celle décrite ci-dessus par rapport à la fig. 2. La cellule EC est cependant munie dans ce cas de deux membranes liquides mobiles LM1 et LM2 qui délimitent un compartiment RC et sont formées respectivement sur deux diaphragmes hydrophobes HD1 et HD2 immergés dans le bain B et associés à deux distributeurs SD1 et SD2 alimentés en solvant hydrophobe comportant un agent chélatant dissout TA tel que décrit ci-dessus.

La cellule d'électrolyse EC représentée en fig. 3 est également munie d'une entrée principale I1 pour l'eau à purifier, de deux sorties O1 et O2 servant à l'évacuation de l'eau purifiée et du solvant constituant la couche hydrophobe HL flottant à la surface du bain B et contenant les impuretés séparées de l'eau par les membranes liquides mobile LM1 et LM2. Cette cellule comprend également une chicane de sortie BPo au voisinage de la sortie O1.

L'anode E⁺ et la cathode E⁻ sont disposées de même façon qu'en fig. 2 aux extrémités opposées de la cellule EC et sont destinées à être reliées à une source de courant continu non représentée permettant de leur appliquer une tension réglable servant à polariser les membranes liquides mobiles LM1 et LM2 de manière qu'elles constituent des

électrodes bipolaires dont les faces anodiques et cathodiques sont indiquées respectivement par $\delta 1^+$, $\delta 1^-$ et $\delta 2^+$, $\delta 2^-$.

Le compartiment RC délimité par les membranes liquides mobiles LM1 et LM2 est muni d'une entrée auxiliaire supérieure Ir et d'une sortie auxiliaire inférieure Or, qui permettent la régénération du liquide aqueux contenu dans ce compartiment RC. Les compartiments d'extraction SC1 et SC2 sont disposés de part et d'autre de ce compartiment RC et reliés par le passage P12 qui s'étend en l'occurrence sous ce compartiment RC.

Comme il ressort en outre de la fig. 3, la chicane de sortie BPo délimite la couche hydrophobe HL flottant à la surface du bain et la sépare de la sortie O1 afin d'éviter tout mélange indésirable de l'eau purifiée avec le solvant formant cette couche hydrophobe flottante.

La flèche TA indique en outre l'addition d'un agent chélatant liposoluble qui est dissout dans le solvant hydrophobe, qui est capable de subir une réaction rédox réversible et qui présente une forme oxydée et une forme réduite permettant l'oxydation, la réduction et la complexation réversible ou irréversible d'impuretés présentes dans l'eau à purifier dans la cellule EC.

Le fonctionnement des membranes liquides mobiles dans la cellule d'électrolyse décrite EC représentée en fig. 3 peut être expliqué de la manière suivante:

Comme on l'a déjà expliqué par rapport aux fig. 1 et fig. 2, le solvant hydrophobe formant les membranes liquides mobiles LM1 et LM2 permet la séparation efficace de diverses d'impuretés liposolubles par extraction liquide-liquide et leur évacuation par l'intermédiaire de la couche hydrophobe HL flottant à la surface du bain B.

L'agent chélatant TA dissout dans ce solvant organique réagit avec les anions oxydants tels que CrO_4^{--} et MnO_4^- de manière irréversible à l'interface anodique $\delta 1^+$ de la membrane liquide mobile LM1 en produisant un cation réduit qui est alors susceptible d'être soit complexé avec l'agent chélatant TA et entraîné dans le solvant hydrophobe, soit d'être libéré dans l'eau sous forme de cation qui est alors soumis au champ électrique pour migrer vers la cathode, où il peut être déposé électrolytiquement ou se précipiter sous forme d'hydroxyde.

Les cations ainsi formés qui parviennent au compartiment d'extraction SC2 et traversent la membrane liquide mobile LM2 sont recueillis dans le compartiment RC. Ainsi, par exemple, CrO_4^{--} peut être réduit en Cr^{+++} et MnO_4^- en Mn^{++} .

L'agent chélatant permet en outre la séparation de divers ions de métaux tel que Hg^{++} , Cd^{++} , Tl^+ , Ni^{++} par un échange de protons fournis par l'agent chélatant TA aux interfaces cathodiques $\delta 1^-$ et $\delta 2^-$ des membranes liquides mobiles LM1 et LM2. Selon la vitesse de formation et de rupture du complexe dissout, les impuretés séparées sont évacuées par l'intermédiaire du mouvement ascendant de ces membranes liquides mobiles ou bien sont recueillies dans le compartiment RC.

Les faces anodiques $\delta 1^+$ et $\delta 2^+$ des membranes liquides mobile LM1 et LM2 permettent en outre à

diverses autres impuretés présentes sous forme d'anions, telles que des acétates ou des phénolates, de capturer un proton traversant les membranes liquides en direction de la cathode et de former ainsi un acide liposoluble, qui est évacué par l'intermédiaire du mouvement ascendant de la membrane liquide mobile.

Ainsi, par exemple, les phénolates peuvent être respectivement transformés et évacués de cette manière sous forme de phénols.

La cathode permet en outre la séparation de divers cations de métaux tels que Cu^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} qui sont dissous dans l'eau, qui subissent une réduction et sont déposés électrolytiquement sous forme de métal sur la cathode.

Le gradient de pH au voisinage de la cathode permet aussi la précipitation de divers cations tels que Ni^{++} et Fe^{++} sous forme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

L'hydrogène dégagé à la cathode E^- permet en outre d'entraîner diverses impuretés hydrophobes par flottation, notamment des huiles, et de les évacuer à la surface du bain au-dessus de l'entrée I1 pour l'eau.

La migration de divers anions sous l'effet du champ électrique, sous forme de chlorure, sulfate ou phosphate par exemple, à travers le diaphragme perméable AD délimitant le compartiment anodique AC permet ainsi de recueillir ces anions dans le compartiment AC et de les évacuer.

fig. 4 montre une variante d'une cellule qui se distingue essentiellement de la cellule décrite selon la fig. 3 uniquement par le fait qu'elle est munie en outre d'un diaphragme hydrophobe perméable additionnel HD3 qui est relié aux dits moyens d'alimentation en solvant hydrophobe afin de former une membrane liquide additionnelle LM3, qui est immergée dans ledit bain B et s'étend à un niveau en dessous de la surface dudit bain et qui est agencé en regard de ladite cathode E^- , entre ladite entrée principale supérieure I1 pour l'eau à purifier et ledit compartiment RC, et délimite ainsi un compartiment d'extraction additionnel SC3 communiquant avec le premier compartiment d'extraction SC1. Une deuxième chicane d'entrée supérieure BPi est en outre disposée au voisinage de l'entrée principale I1 entre la cathode E^- et le diaphragme hydrophobe HD3. Cette disposition est prévue de manière que l'eau à purifier arrivant dans la cellule EC par l'entrée principale supérieure I1 soit amené à circuler d'abord vers le bas le long de la cathode E^- à l'aide de la chicane d'entrée BPi, à remonter le long de la face anodique $\delta 3^+$ de ladite membrane liquide LM3, à passer au-dessus de cette dernière et à circuler ensuite vers le bas entre la face cathodique $\delta 3^-$ de cette membrane liquide mobile LM3 et la face anodique $\delta 1^+$ de la première membrane liquide mobile LM1 délimitant le compartiment collecteur RC. L'eau à purifier s'écoule ensuite du compartiment d'extraction SC1, à travers le passage P12, et ensuite dans le deuxième compartiment d'extraction SC2.

L'emploi d'une telle membrane liquide additionnelle LM3 telle que décrite permet d'effectuer une séparation préalable d'impuretés telles que par

exemple des huiles susceptibles d'entraver le fonctionnement des membranes liquides suivantes LM1 et LM2 et de préserver ainsi ces membranes délimitant le compartiment RC afin de sauvegarder pleinement leur efficacité.

Il est par ailleurs évident que l'on peut également envisager, le cas échéant, selon la nature et la quantité des impuretés, d'employer plusieurs membranes liquides telles que LM3 afin d'assurer une séparation optimale des diverses impuretés dans l'ensemble de la cellule.

Les essais comparatifs décrits ci-dessous illustrent des résultats obtenus au moyen de membranes liquides mobiles telles que prévues conformément à la présente invention.

On a d'abord dissout 3,4033 g de $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 4 litres d'eau distillée afin de préparer une solution aqueuse d'essai présentant un pH égal à 6,1 et une concentration initiale correspondant à 315 mg/l Ni.

1) On a soumis 1700 ml de la solution d'essai comprenant 315 mg/l Ni à un traitement électrolytique préalable dans une cellule d'essai munie d'une anode centrale en titane platiné disposée entre deux cathodes en inox 316L présentant une surface cathodique de 120 cm^2 .

Ce traitement préalable consistait à appliquer une tension suffisante pour faire passer dans un bain de la solution d'essai un courant de 400 mA correspondant à une densité de courant cathodique de 3,33 mA/cm^2 . On a fait circuler en même temps la solution d'essai dans ce bain au moyen d'une pompe associée à un réservoir tampon constituant une boucle fermée avec la cellule d'essai. Pendant le passage du courant dans la cellule d'essai, on a pris des échantillons et mesuré périodiquement la teneur en nickel dissout de la solution circulant en boucle fermée.

Après le passage du courant à 3,33 mA/cm^2 pendant une heure, la solution d'essai avait perdu 11,9 mg de nickel et on a obtenu ainsi un dépôt cathodique avec un rendement faradique d'environ 3% correspondant à une réduction de la concentration de 315 à 308 mg/l Ni.

2) On a ensuite soumis la solution à 308 mg/l Ni ainsi obtenue à une extraction au moyen de membranes liquides mobiles telles que prévues selon l'invention.

A cette fin, on a monté dans la cellule d'essai une cathode et une anode disposées de part et d'autre d'un compartiment intermédiaire délimité par deux membranes liquides formées chacune sur un diaphragme hydrophobe constitué en l'occurrence de deux feuilles planes de polypropylène non-tissé accolées et montées verticalement.

A titre de comparaison, on a d'abord formé deux membranes liquides immobilisées en saturant chaque diaphragme d'une solution d'extraction composée de hexadécane contenant 68×10^{-6} M de coenzyme Q_{10} entre les deux feuilles de polypropylène non-tissé à l'extrémité inférieure de chaque support. Après avoir formé un bain de la solution à 308 mg/l Ni contenant les deux membranes liquides dans la cellule d'essai, on a fait circuler cette solution dans le compartiment intermédiaire entre ces

deux membranes liquides et on a polarisé ces membranes liquides en appliquant une tension de 60 V et on a mesuré un courant de 64 mA entre l'anode et la cathode. La surface active polarisée de chaque membrane liquide était égale à 16 cm^2 , soit une densité de courant de 4 mA/cm^2 . On a prélevé des échantillons au cours du passage de ce courant et on a pu observer une disparition du nickel dissout dans un domaine de concentration allant de 300 à 75 mg/l Ni avec une efficacité d'extraction de 19% à 17%.

On a ensuite injecté ladite solution d'extraction en continu à l'extrémité inférieure des deux feuilles de polypropylène constituant le support, afin de former ainsi une membrane liquide mobile montant entre les deux feuilles jusqu'au sommet du diaphragme et formant ensuite une couche hydrophobe flottant à la surface du bain dans la cellule d'essai.

Des prélèvements d'échantillons au cours de la circulation de la solution d'essai avec une concentration initiale de 75 mg/l Ni et pendant le passage du courant avec une densité de 4 mA/cm^2 ont démontré une très forte augmentation de l'efficacité d'extraction sur les membranes liquides mobiles, pour atteindre des rendements faradiques de 35% à 23%.

Au cours de cet essai d'extraction, on a évacué manuellement le liquide d'extraction flottant à la surface du bain et on a pu détecter la présence de composés de nickel dans ce liquide par leur couleur caractéristique, la concentration finale dans la solution aqueuse étant alors tombée à 40 mg/l Ni. On montre ainsi que l'efficacité de séparation dans ce domaine de concentration dépend du débit d'introduction du solvant hydrophobe dans la cellule.

L'invention peut être appliquée à la purification de l'eau ou de tout liquide aqueux contenant divers types d'impuretés pouvant être séparées par extraction de manière à obtenir la combinaison des avantages qui découlent de l'utilisation de membranes liquides mobiles comme décrit ci-dessus.

Revendications

1. Procédé de purification d'eau par extraction au moyen de membranes liquides, caractérisé en ce que:

(a) l'on met un bain aqueux comprenant l'eau à purifier en contact avec au moins une membrane liquide mobile composée d'un solvant hydrophobe présentant une densité plus faible que l'eau et effectuant un mouvement ascendant en contact avec un diaphragme hydrophobe, perméable monté verticalement dans une cellule,

(b) l'on forme ladite membrane liquide mobile en injectant ledit solvant hydrophobe en continu à l'extrémité inférieure dudit diaphragme hydrophobe, de manière que ce solvant hydrophobe subit un mouvement ascendant continu au contact dudit diaphragme hydrophobe et dudit bain aqueux et qu'il forme une couche hydrophobe flottant à la surface dudit bain,

(c) l'on fait circuler ledit bain aqueux afin de favoriser l'extraction d'impuretés au moyen de ladite membrane liquide mobile et

(d) l'on évacue séparément l'eau purifiée dudit bain aqueux et ledit solvant de ladite couche hydrophobe flottant à la surface de ce bain.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on injecte ledit solvant hydrophobe entre deux feuilles hydrophobes perméables constituant ledit diaphragme, de manière que ce solvant forme une membrane liquide mobile ascendant entre ces deux feuilles hydrophobes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit solvant hydrophobe comprend au moins un agent chélatant liposoluble.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit agent chélatant comprend un groupe rédox réversible et un groupe liposoluble et qu'il présente une forme oxydée et une forme réduite permettant l'oxydation, la réduction et la chélation d'impuretés présentes dans l'eau à purifier.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit agent chélatant est un composé comprenant une fonction quinone rattachée à un résidu aliphatique ou cyclique, notamment le coenzyme Q₁₀.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'on agence au moins une membrane liquide mobile entre ledit bain aqueux et un compartiment collecteur contenant un liquide aqueux renouvelable.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on fait circuler le liquide dans ledit bain aqueux dans une cellule d'électrolyse, que l'on applique un champ électrique entre une anode et une cathode de manière à permettre la dissociation d'eau dans ledit bain, que l'on introduit l'eau à purifier au voisinage de ladite cathode et que l'on évacue l'eau purifiée au voisinage de ladite anode.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on sépare ladite anode dudit bain aqueux au moyen d'un diaphragme hydrophile qui est perméable aux anions et délimite un compartiment anodique contenant un anolyte aqueux renouvelable, de manière à favoriser ainsi la migration d'anions dudit bain aqueux et leur collection dans ce compartiment anodique.

9. Appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications de 1 à 8, caractérisé par:

(a) au moins une cellule d'électrolyse (EC) comportant au moins deux compartiments d'extraction (SC1, SC2) qui sont séparés par au moins un diaphragme hydrophobe perméable (HD) et communiquent par un passage (P12), une anode (E⁺), une cathode (E⁻), un compartiment anodique (AC) délimité par un diaphragme hydrophile (AD) perméable aux anions, une entrée principale supérieure (I1) pour l'eau à purifier, disposée au voisinage de ladite cathode (E⁻) et une sortie principale (O1) pour l'eau purifiée, agencée au voisinage dudit compartiment anodique (AC), afin de former un bain (B) d'eau à purifier circulant dans ladite cellule d'électrolyse,

(b) des moyens d'alimentation en solvant hydrophobe comportant un distributeur (SD) agencé de manière à injecter et distribuer ledit solvant hydro-

phobe à l'extrémité inférieure dudit diaphragme hydrophobe (HD), à former ainsi une membrane liquide mobile ascendant le long dudit diaphragme hydrophobe et à former en outre une couche hydrophobe dudit solvant flottant à la surface dudit bain, au moins une chicane de sortie supérieure (BPo) agencée de manière à séparer ladite sortie principale (O1) de ladite couche hydrophobe (HL) flottant à la surface dudit bain aqueux (B), l'ensemble de l'appareil étant agencé de manière à faire circuler l'eau à purifier successivement dans lesdits compartiments d'extraction, à dissocier l'eau dans ledit bain, à polariser ladite membrane liquide mobile et à évacuer séparément l'eau purifiée et ledit solvant.

10. Appareil selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'au moins un compartiment collecteur (RC) est agencé entre lesdits deux compartiments d'extraction (SC1, SC2) et est délimité par deux diaphragmes hydrophobes perméables (HD1, HD2) reliés aux dits moyens d'alimentation en solvant hydrophobe afin de former deux membranes liquide mobiles (LM1, LM2) présentant des faces opposées destinées respectivement au contact avec le bain aqueux circulant dans lesdits compartiments d'extraction (SC1, SC2) et avec un liquide aqueux renouvelable dans ledit compartiment collecteur (RC).

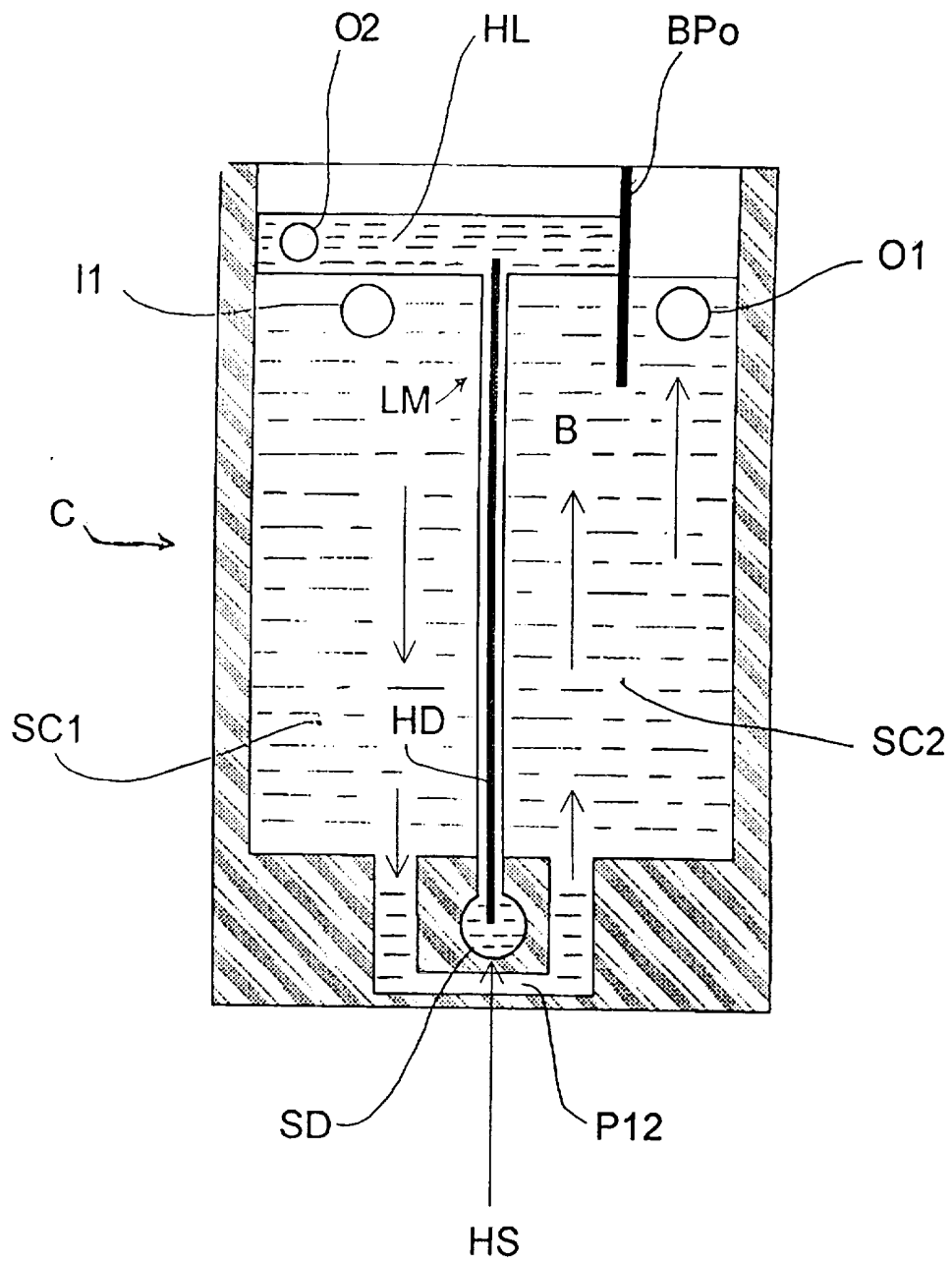


Fig. 1

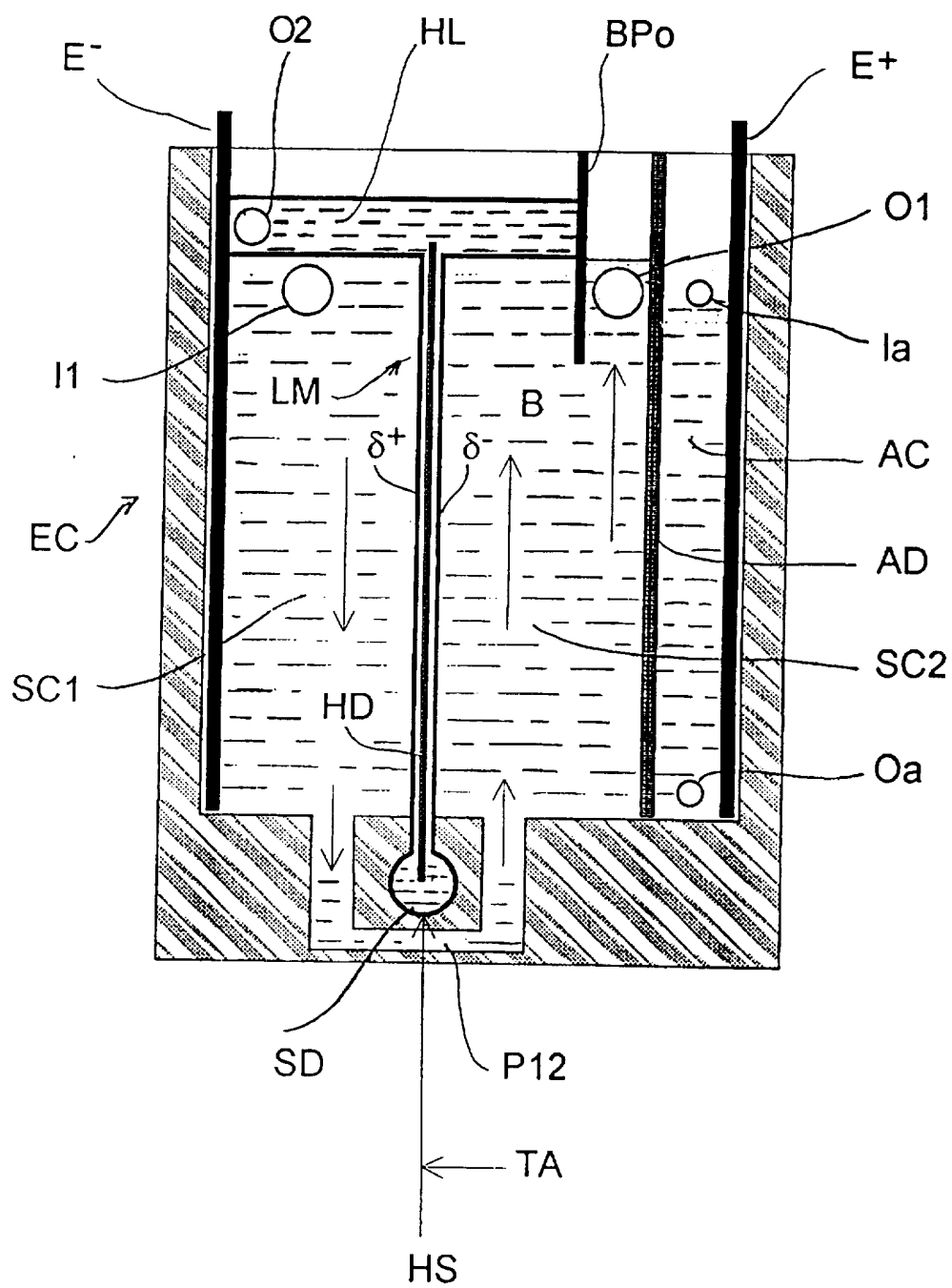


Fig. 2

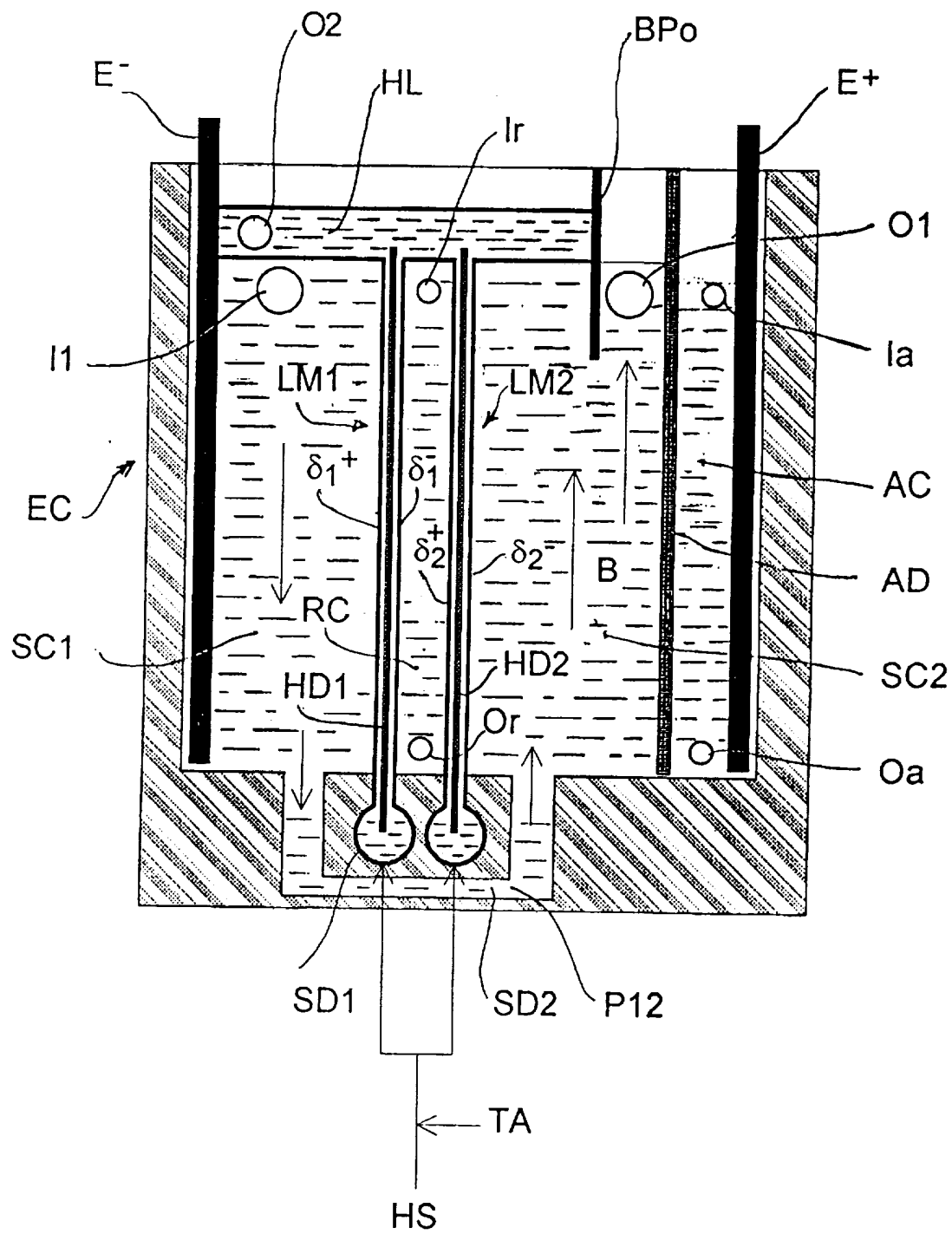


Fig. 3

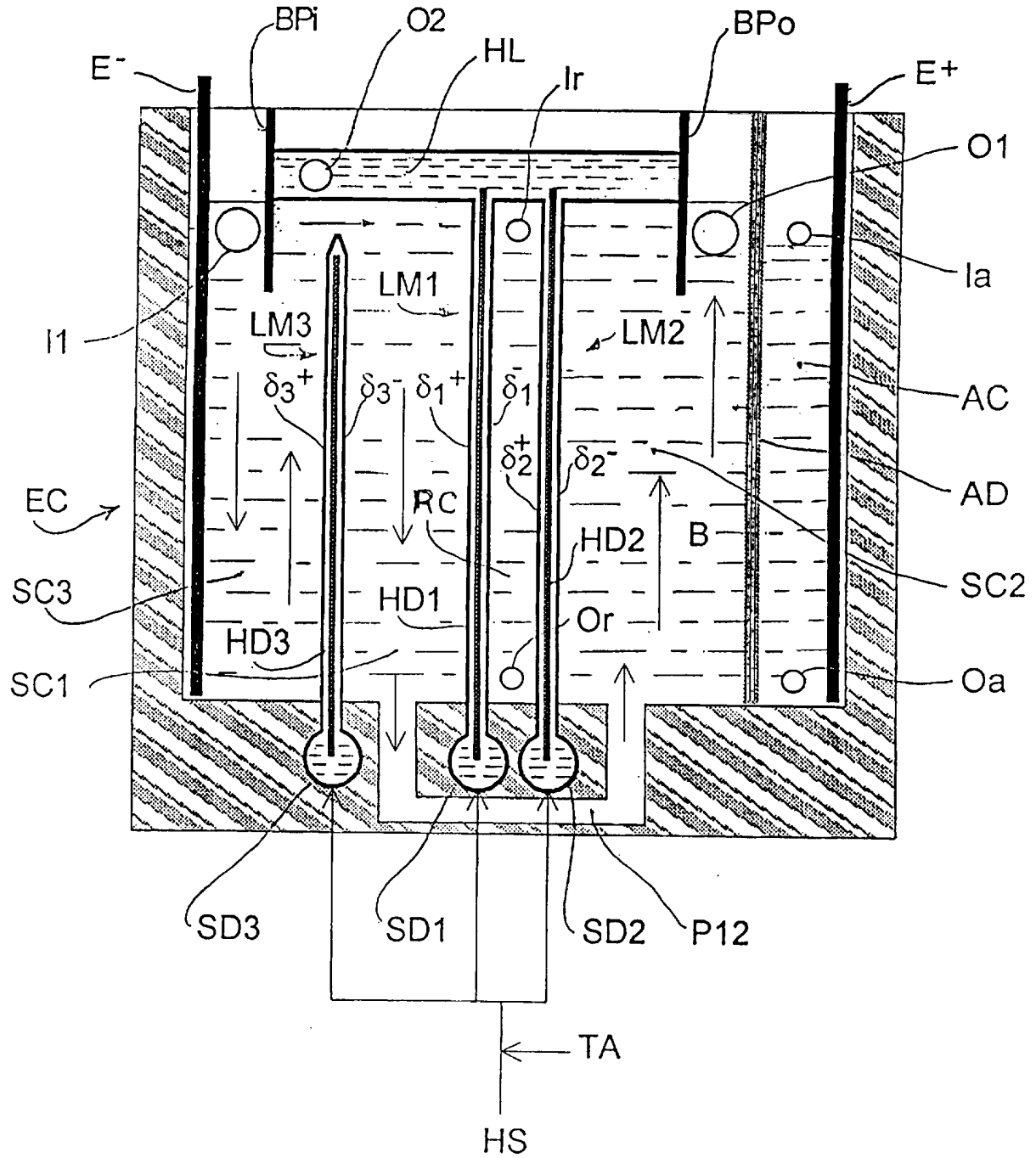


Fig. 4

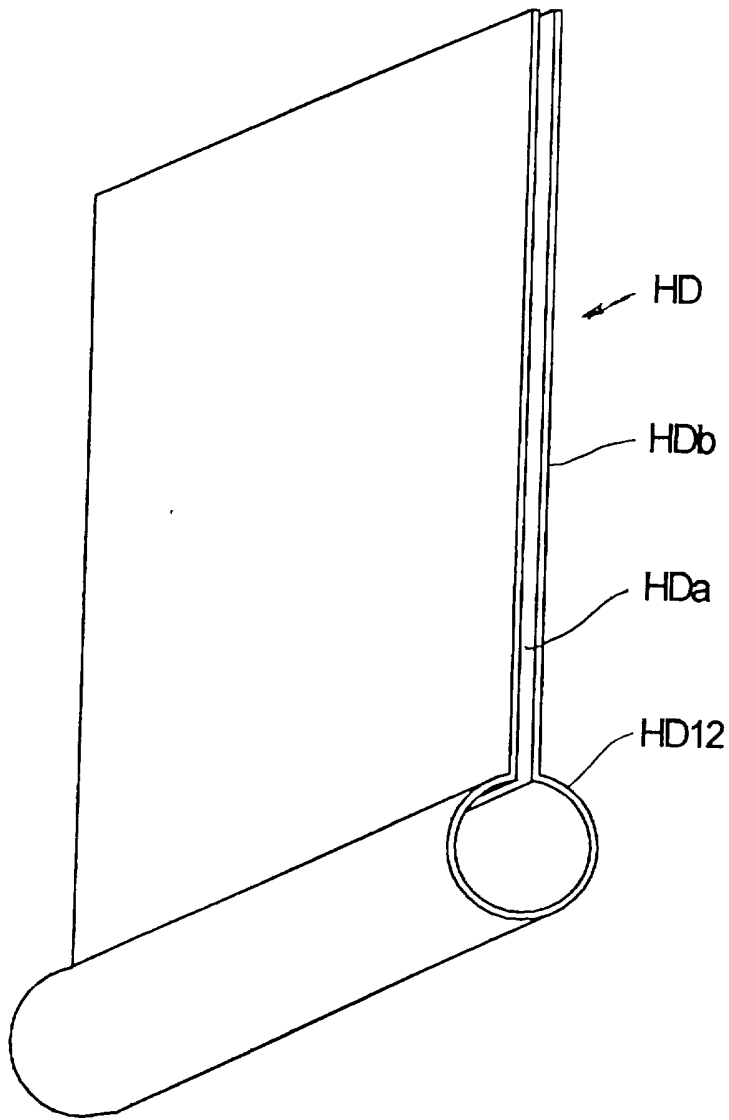


Fig. 5 b

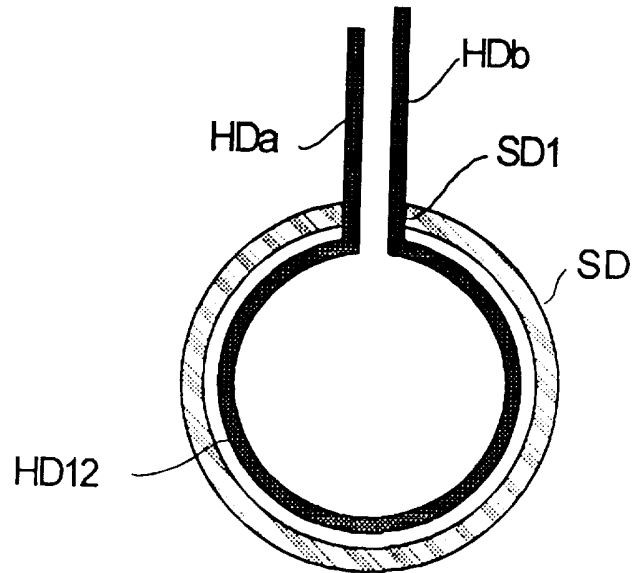


Fig. 5 a