

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 84402618.7

51 Int. Cl.⁴: **C 25 F 1/00**
C 25 F 7/00

22 Date de dépôt: 17.12.84

30 Priorité: 20.01.84 FR 8400922

43 Date de publication de la demande:
31.07.85 Bulletin 85/31

84 Etats contractants désignés:
BE GB IT NL

71 Demandeur: **ELECTRICITE DE FRANCE Service National**
2, rue Louis Murat
F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: **Lacoudre, Noel**
182 Rue Nationale
F-75013 Paris(FR)

72 Inventeur: **Montlucon, Jacques**
37 Avenue de Saxe
F-75007 Paris(FR)

74 Mandataire: **Polus, Camille et al,**
c/o Cabinet Lavoix 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09(FR)

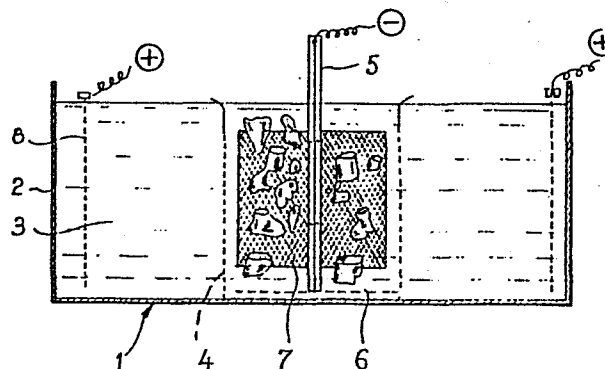
54 Procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac.

57 L'invention a pour objet un procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac, caractérisé en ce que l'on introduit les matériaux en vrac dans un panier (4) disposé dans une cellule d'électrolyse (1), cette cellule comprenant:

a) une cathode constituée d'une partie conductrice centrale (5) plongeant dans le panier et reliée à une grille métallique (6) disposée au fond du panier,

b) une anode (8) extérieure au panier,

c) un bain aqueux basique comme électrolyte, on maintient une polarisation cathodique conduisant à un dégagement d'hydrogène pendant un temps suffisant pour obtenir un détachement de la gangue, puis on retire le panier (4) de la cellule (1) et l'on sépare les éléments métalliques de la gangue.



Procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac.-

La présente invention concerne un procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac, provenant notamment de fouilles archéologiques et, plus
5 particulièrement, de fouilles d'archéologie marine.

A de très rares exceptions près, les sites d'archéologie marine ne sont jamais complètement fouillés. Les plongeurs ne remontent que les pièces les plus caractéristiques, dégagées à la main ou par aspiration,
10 tandis que restent au fond de grandes quantités d'objets pris dans des sédiments et de la gangue en conglomérat.

En effet, la séparation des sédiments et des gangues par les moyens manuels classiques nécessite un temps considérable pour séparer des pièces intéressantes
15 et, notamment, des pièces métalliques.

La présente invention vise à fournir un procédé permettant le traitement de grandes quantités de matériaux en vrac pour en séparer les éléments métalliques, rendant ainsi possible le traitement des matériaux pro-
20 venant de fouilles archéologiques marines.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac, caractérisé en ce que l'on introduit les matériaux en
25 vrac dans un panier disposé dans une cellule d'électrolyse, cette cellule comprenant :

- a) une cathode constituée d'une partie conductrice centrale plongeant dans le panier et reliée à une grille métallique disposée au fond du panier,
 - 30 b) une anode extérieure au panier,
 - c) un bain aqueux basique comme électrolyte,
- on maintient une polarisation cathodique conduisant à un dégagement d'hydrogène pendant un temps suffisant

pour obtenir un détachement de la gangue, puis on retire le panier de la cellule et l'on sépare les éléments métalliques de la gangue.

5 Dans le traitement cathodique selon la présente invention, on utilise à la fois la formation d'hydrogène naissant, la diffusion progressive de l'électrolyte jusqu'à l'interface métal-gangue, la protection du métal par le potentiel cathodique que l'on impose et le brassage de la masse en vrac sous l'action des bulles d'hydrogène
10 qui se dégagent.

On peut améliorer le traitement cathodique en disposant des éléments conducteurs cathodiques au sein du panier, par exemple des grilles verticales en plus de la partie métallique centrale. On peut également ajouter
15 au cours du remplissage par les matériaux en vrac des chaînes métalliques ou des treillis métalliques souples qui sont ainsi noyés dans la masse en vrac.

L'anode est avantageusement à symétrie cylindrique et disposée autour du panier.

20 Les conducteurs formant la cathode et l'anode peuvent être constitués de n'importe quel matériau peu destructible ayant une conductivité suffisante. On peut utiliser par exemple du fer ou de l'acier.

Le panier est de préférence en un matériau non
25 conducteur de l'électricité pour permettre aux anions (chlorures, sulfures) de migrer de l'intérieur du panier vers l'anode extérieure. Il peut être constitué notamment en matière plastique.

Le bain aqueux basique qui est contenu dans la
30 cellule est avantageusement un bain contenant de 8 à 40 grammes d'ions OH^- /l. On peut utiliser à cet effet des solutions d'hydroxydes ou de carbonates hydrosolubles, par exemple KOH, NaOH, Na_2CO_3 , LiOH.

Le traitement peut généralement être effectué à
35 une température voisine de la température ambiante (de 15 à 50°C).

Le temps de traitement dépend de la nature de la gangue et de son importance en surface et en volume. Généralement, le temps de traitement peut varier de quelques dizaines d'heures à quelques centaines d'heures et est typiquement de 100 à 600 heures.

Après ce traitement, on peut effectuer un rinçage dans la cellule d'électrolyse, puis retirer le panier et séparer aisément les éléments métalliques intéressants de la gangue qui les entoure.

Les pièces archéologiques subissent au cours du traitement cathodique une déchloruration au moins partielle du métal. Un traitement de déchloruration complémentaire peut être effectué de manière classique si cela s'avère nécessaire.

Il est à noter que le procédé selon la présente invention trouve en outre une application dans le traitement de minerais contenant des métaux natifs et, notamment, des métaux précieux tels que l'or ou l'argent.

L'exemple suivant illustre la présente invention.

On utilise une cellule d'électrolyse telle que représentée sur la figure unique.

La cellule d'électrolyse 1 comprend une cuve 2 de forme cylindrique. Cette cuve contient un bain aqueux 3 constitué par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 5 % en poids.

Au centre de cette cuve est disposé un panier 4 de forme cylindrique en matière plastique dont les parois latérales sont percées de trous.

Au centre du panier 4 plonge une tige en fer 5 qui vient au contact d'une grille cylindrique 6 en fer disposée au fond du panier 4. Sur la tige 5 est en outre fixée une grille rectangulaire 7 en fer qui est disposée verticalement.

L'ensemble de la tige 5 et des grilles 6 et 7 forme la cathode.

Une grille cylindrique 8 en acier inoxydable est disposée autour du panier 4. Cette grille forme l'anode.

A titre d'exemple, le panier peut avoir un diamètre de 40 cm et une hauteur de 50 cm.

On verse dans ce panier 50 kg de matériaux en vrac provenant d'une fouille archéologique marine et
5 comprenant des fragments ayant des dimensions allant de 1 à 40 cm.

On impose entre l'anode et la cathode une polarisation conduisant à un dégagement important d'hydrogène par un courant de 10A sous 3V de tension environ.

10 On maintient la polarisation pendant 500 heures.

Puis, on effectue un rinçage dans la cuve d'électrolyse, on sort le panier et l'on dégage aisément les éléments de la gangue.

REVENDICATIONS

1. Procédé électrochimique pour enlever la gangue entourant des éléments métalliques dans des matériaux en vrac, caractérisé en ce que l'on introduit les matériaux en vrac dans un panier (4) disposé dans
5 une cellule d'électrolyse (1), cette cellule comprenant:
a) une cathode constituée d'une partie conductrice centrale (5) plongeant dans le panier et reliée à une grille métallique (6) disposée au fond du panier,
10 b) une anode (8) extérieure au panier,
c) un bain aqueux basique comme électrolyte, on maintient une polarisation cathodique conduisant à un dégagement d'hydrogène pendant un temps suffisant pour obtenir un détachement de la gangue, puis on retire
15 le panier (4) de la cellule (1) et l'on sépare les éléments métalliques de la gangue.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dispose des éléments conducteurs cathodiques au sein du panier en plus de la partie conductrice
20 centrale.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ces éléments conducteurs sont constitués par une grille verticale (7).
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé
25 en ce que ces éléments conducteurs sont constitués par une chaîne métallique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'anode (8) est à symétrie cylindrique et est disposée autour du
30 panier.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le panier est en un matériau non conducteur de l'électricité.

