

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400167.4

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 D 9/08**
E 02 B 3/00

(22) Date de dépôt: 01.02.85

(30) Priorité: 03.02.84 FR 8401697

(43) Date de publication de la demande:
21.08.85 Bulletin 85/34

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL SE

(71) Demandeur: Société à Responsabilité Limitée REP
MARINE
14 Rue de l'Héronnière
F-44000 Nantes(FR)

(72) Inventeur: Streichenberger, Antonius Olivier
14 rue de l'Héronnière
F-44000 Nantes(FR)

(74) Mandataire: Lemonnier, André
4 Boulevard Saint-Denis
F-75010 Paris(FR)

(64) Procédé pour orienter et accélérer la formation de concrétions en milieu marin et dispositif pour sa mise en oeuvre.

(67) La présente invention concerne un procédé pour orienter et accélérer la formation de concrétions en milieu marin dans lequel on met en oeuvre une cathode métallique dont la forme correspond au squelette de la concrétion à obtenir et une anode en un métal ou alliage métallique plus électro-négatif que le métal ou l'alliage de la cathode, en immergeant l'anode et la cathode dans un électrolyte amphotère contenant des ions magnésium, calcium et carbonates, tel que l'eau de mer, et en interconnectant électriquement les deux électrodes et un dispositif pour sa mise en oeuvre.

Le procédé et le dispositif conformes à l'invention sont caractérisés en ce que le rapport de la surface de l'anode à la surface de la cathode est compris entre 1/30 et 2/1, avec une masse de l'anode suffisante pour maintenir ce rapport à l'intérieur desdites limites pendant une période comprise entre quelques jours et une année.

Application à la formation de récifs artificiels, à la consolidation des fonds marins, ou rebouchage des fissures des ouvrages submergés, etc.

Procédé pour orienter et accélérer la formation de concrétions en milieu marin et dispositif pour sa mise en oeuvre.

La présente invention concerne la formation de concrétions calcaires en milieu marin et plus généralement dans un électrolyte amphotère tel que l'eau de mer, contenant au moins des ions magnésium, calcium et carbonates.

5

Dans US-A-4.246.075, on a proposé de former de telles concrétions en connectant une source de courant électrique continu entre une cathode formant le noyau de la concrétion et une ou plusieurs anodes disposées au voisinage de la cathode. Ce
10 procédé assure la formation sur la cathode d'un dépôt minéral.

Ce procédé exige toutefois une source d'alimentation en courant continu connectée aux électrodes. Il est évident que la présence
15 obligatoire d'une alimentation en courant continu constitue une limitation importante pour l'application du procédé.

On connaît, d'autre part, les procédés dits de protection cathodique par anodes sacrificiées dans lesquels, pour protéger une surface en métal, en général un métal ferreux, contre la corrosion de l'eau de mer, on immerge dans l'eau de mer ou met
5 en contact avec l'eau de mer au contact de la surface à protéger, à faible distance de cette dernière, une électrode anodique en un métal ou un alliage métallique présentant un potentiel spontané plus électro-négatif que le métal à protéger et par exemple en alliages d'aluminium, de zinc ou de
10 magnésium. Le rapport de la surface de l'électrode anodique à la surface à protéger est d'environ 1/50 à 1/500ème et les densités de courant cathodique sont de l'ordre de 10^{-3} A/m^2 à $0,5 \text{ A/m}^2$ de sorte que la durée de vie des anodes est longue, la protection étant assurée pendant ladite durée de vie.

15

Une étude détaillée du mécanisme de la protection cathodique en milieu marin a conduit à l'explication qu'il se produit sur la surface de la cathode une couche mince constituée principalement par de l'aragonite ou carbonate de calcium finement
20 cristallisé ainsi que le sont aussi les autres minéraux présents, couche qui augmente la résistance électrique entre la cathode et l'eau de mer. Lorsque cette couche mince se trouve détruite mécaniquement, elle se reforme sous l'influence du couple électrolytique existant entre l'anode et la cathode. Le phénomène mis
25 en oeuvre dans la protection cathodique semblait s'opposer à la formation de couches concrétionnées sous des épaisseurs importantes du fait notamment de la production d'une couche peu perméable à cristallisation fine.

30

Une étude des structures des couches et une étude comparative du phénomène de concrétion en milieu marin tel que décrit dans US-A-4.246.075 et du phénomène de protection cathodique, ont conduit à l'observation que, selon la valeur du pH, il se produisait préférentiellement un dépôt de brucite (hydroxyde de
35 magnésium) pour un pH voisin et supérieur à 9,5 alors que, pour un pH inférieur, il peut se produire un dépôt d'aragonite (carbonate de

- calcium). En outre l'expérience a montré qu'avec une densité de courant cathodique élevée donnant un dépôt rapide, il se produit de la brucite sous forme de grands cristaux avec une structure poreuse et une résistivité électrique faible alors
- 5 qu'une densité de courant cathodique faible donne un dépôt de petits cristaux avec une structure imperméable et une résistivité électrique élevée. En outre en l'absence d'un couple galvanique, la brucite à cristallisation grossière se dissout dans l'eau de mer en maintenant à l'intérieur de sa masse un
- 10 pH élevé correspondant à un pH de dépôt actif de l'aragonite. Après suppression du potentiel anodique, le dépôt à dominante brucite se transforme sous certaines conditions en une concrétion à dominante aragonite.
- 15 La présente invention a pour but de créer, par le procédé de dépôt électrolytique dit par anodes sacrificiées, utilisé en protection cathodique, une couche importante d'un dépôt à prédominance de brucite à gros cristaux donnant une masse poreuse à forte teneur en eau susceptible de se transformer
- 20 ensuite en une concrétion à dominante d'aragonite.

Ce but est atteint, conformément à l'invention, en mettant en oeuvre une cathode métallique dont la forme correspond au squelette de la concrétion à obtenir et une anode en un métal

25 ou alliage métallique plus électro-négatif que le métal ou l'alliage de la cathode, en immergeant l'anode et la cathode dans un électrolyte amphotère contenant des ions magnésium, calcium et carbonates, tel que l'eau de mer, et en interconnectant électriquement les deux électrodes, le procédé selon

30 l'invention étant caractérisé en ce que le rapport de la surface de l'anode à la surface de la cathode est compris entre $1/30$ et $2/1$, avec une masse de l'anode suffisante pour maintenir ce rapport à l'intérieur desdites limites pendant une période comprise entre quelques jours et une année.

35

Avec le rapport ci-dessus entre les surfaces anodique et

cathodique, la densité du courant cathodique est supérieure à $0,5 \text{ A/m}^2$ et en général à 1 A/m^2 et le pH au contact de la cathode est supérieur à 9,5, ce qui entraîne un dépôt à dominante de brucite. La durée pendant laquelle l'anode, qui perd progressivement du poids et de la surface, continue à présenter un rapport de surface supérieur à $1/30$, dépend de la résistivité et donc en partie de la salinité de l'électrolyte qui peut être de l'eau de mer, de l'eau saumâtre ou une eau rendue artificiellement saline.

10

La brucite selon les conditions du dépôt et notamment de la vitesse se dissout plus ou moins rapidement lorsque le pH s'abaisse par suite de la réduction de la densité du courant cathodique. Avec un dépôt à dominante de brucite déposé rapidement, la vitesse de dissolution de la brucite risque d'être tellement élevée que la lente croissance des cristaux d'aragonite ne permet pas d'assurer le remplissage des vides de dissolution.

20

Pour y remédier et selon une autre caractéristique de l'invention on maintient, après formation de la couche de dépôt à dominante de brucite d'épaisseur voulue, une densité de courant cathodique assurant un pH inférieur au pH de dissolution de la brucite mais supérieur au pH de l'eau de mer au moyen d'une anode sacrificielle ayant un rapport de surface inférieur à $2/1$

25

et pouvant même être inférieur à $1/30$ suivant la nature de l'anode.

A titre indicatif le potentiel spontané de l'acier dans une eau de mer à température variant de 5 à 20°C , avec un pH voisin de $8,20$ et une salinité de 35% , est compris entre -800 et -1350 mV par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) suivant la densité de courant cathodique appliquée. On peut utiliser comme métal de l'anode soit un alliage d'aluminium avec un potentiel électro-négatif voisin de -1100 mV (ECS), un alliage de zinc avec un potentiel électro-négatif voisin de -1050 mV (ECS) ou un alliage de magnésium avec un potentiel électro-négatif voisin de -1500 mV (ECS).

35

Selon une autre caractéristique de l'invention, la cathode et

l'anode sont en contact électrique direct, les éléments formant l'anode tels que des barres ou fils pouvant être insérés dans un réseau d'éléments analogues formant la cathode avec des contacts répartis à l'intérieur du réseau.

5

Les conditions imposées par le procédé font que, pour obtenir la densité de courant cathodique nécessaire, il faut mettre en oeuvre des éléments de cathode dont la section est supérieure à un minimum. En conséquence, dans le réseau, les éléments de cathode présentent un écartement notable. Or il est souvent intéressant d'augmenter le volume du dépôt à dominante brucite ou sa résistance mécanique, ce que ne peuvent assurer les éléments cathodiques à fort écartement et, conformément à l'invention, ce résultat est atteint en incorporant dans le réseau formant le dispositif, des charges inertes telles que sables, fibres naturelles ou synthétiques, etc. Il entre également dans le cadre du procédé de noyer au moins la cathode dans une masse poreuse d'éléments inertes tels que des sables ou des fibres, cette masse étant imprégnée par l'électrolyte à savoir l'eau de mer ou analogue.

La présente invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé afin de former une concrétion en milieu marin, ce dispositif comportant une structure en un métal ferreux correspondant au squelette de la concrétion à former, des éléments en un métal ou alliage présentant un potentiel spontané plus électro-négatif que le fer avec une connexion électrique entre ladite structure et lesdits éléments, le rapport de la surface desdits éléments à la surface de la structure étant compris entre 1/30 et 2/1.

Les éléments peuvent être sous forme de fils, de barres, de lames ou de barreaux de sections diverses ou sous forme de plaquettes. La connexion électrique peut être assurée par un conducteur intermédiaire relié électriquement à la structure en métal ferreux et au ou aux éléments. Elle peut également

être directe les éléments étant solidarisés directement avec la structure en métal ferreux par soudure, serrage mécanique ou autre de manière à assurer ladite connexion électrique.

- 5 Lorsque l'élément est sous forme d'une lame, d'une plaquette ou autre forme d'épaisseur quasi constante, il présente de préférence une surépaisseur formant noyau dont la surface périphérique est inférieure au 1/30^{ème} de la surface superficielle de la structure, la connexion électrique étant assurée
- 10 sur ledit noyau. Selon une autre caractéristique plusieurs types d'éléments sont prévus qui présentent des épaisseurs perpendiculaires à leurs surfaces superficielles, variables, le total des surfaces superficielles des éléments les plus épais étant inférieur à environ le trentième de la surface
- 15 superficielle de la structure. Ces deux dernières caractéristiques ont pour objet de laisser subsister après consommation de la partie mince de l'élément qui assure le dépôt à dominante de brucite, un élément anodique électro-négatif freinant la dissolution de la brucite et favorisant la concrétion
- 20 tion de la masse de brucite par l'aragonite.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la structure en métal ferreux est solidarisée mécaniquement avec des matériaux électriquement inertes se trouvant sous une forme poreuse tels

25 que du sable enfermé dans une enveloppe poreuse, des fibres naturelles ou synthétiques, des tubes ou des gaines perforés, etc.

La structure en métal ferreux devant avoir une faible résistance électrique donc une section importante, section également

30 nécessaire pour permettre le fonçage dans des fonds sableux, mais une surface au contact de l'électrolyte réduite pour avoir une forte densité de courant cathodique, il est possible de gainer la structure avec un isolant en réservant des plages à

35 nu suivant des anneaux, des bandes ou des croisillons pour la fixation du dépôt à dominante de brucite. L'élément anodique

peut être appliqué sous forme de plages à l'extérieur de la gaine avec contact électrique direct à travers l'isolant.

Le procédé et le dispositif sont susceptibles de recevoir de
5 nombreuses applications.

Une première application est la construction accélérée de récifs artificiels sous-marins, le squelette du récif étant réalisé en métal ferreux par exemple en fils ou barres de fer avec
0 des plaquettes ou des barres de magnésium et/ou d'aluminium fixées en étant réparties dans la structure.

Une seconde application est la stabilisation des fonds marins tels que les fonds sableux destinés à recevoir des constructions, cette stabilisation pouvant se faire soit par fonçage
5 dans la masse sableuse poreuse, selon un réseau, d'électrodes formant cathodes et anodes avec les interconnexions électriques ou d'éléments longilignes comportant à la fois les surfaces cathodiques et les éléments anodiques, soit par formation d'une concrétion superficielle en tapis en étendant sur le
1 fond un grillage ou treillage soudé en métal ferreux avec des éléments anodiques associés.

Une troisième application d'un grand intérêt économique est le bouchage des fissures et le colmatage des joints dans les ouvrages marins tels que les digues immergées ou submergées, les bassins divers, etc. par insertion dans les fissures ou joints d'un élément en forme de ruban, de torsade ou analogue comportant des éléments en métal ferreux et des éléments en aluminium, zinc ou leurs alliages.

On peut également envisager la construction ou le renforcement par concrétion dirigée de parties immergées ou submergées d'ouvrages marins tels que ducs d'albe, pontons, etc.

Les applications ci-dessus ne sont données qu'à titre d'exemples illustratifs.

Revendications

1. Un procédé pour orienter et accélérer la formation de concrétions en milieu marin dans lequel on met en oeuvre une cathode métallique dont la forme correspond au squelette de la concrétion à obtenir et une anode en un métal ou alliage métallique plus électro-négatif que le métal ou l'alliage de la cathode, en immergeant l'anode et la cathode dans un électrolyte amphotère contenant des ions magnésium, calcium et carbonates, tel que l'eau de mer, et en interconnectant électriquement les deux électrodes,
10 caractérisé en ce que le rapport de la surface de l'anode à la surface de la cathode est compris entre 1/30 et 2/1, avec une masse de l'anode suffisante pour maintenir ce rapport à l'intérieur desdites limites pendant une période comprise entre quelques jours et une année.
- 15 2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient, après formation de la couche de dépôt à dominante de brucite d'épaisseur voulue, une densité de courant cathodique assurant un pH inférieur au pH de dissolution de la brucite mais supérieur au pH de l'eau de mer
20 au moyen d'une anode sacrificielle ayant un rapport de surface inférieur à 2/1 et pouvant même être inférieur à 1/30 suivant la nature de l'anode
3. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme métal de l'anode, de
25 l'aluminium, du zinc, du magnésium ou leurs alliages.
4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cathode et l'anode sont en contact électrique direct, les éléments formant l'anode tels que des
30 barres ou fils pouvant être insérés dans un réseau d'éléments analogues formant la cathode avec des contacts répartis à l'intérieur du réseau.
5. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
35 caractérisé en ce qu'on incorpore dans le réseau formant le dis-

positif, des charges inertes telles que sables, fibres naturelles ou synthétiques, etc.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
5 caractérisé en ce que l'on noie au moins la cathode dans une masse poreuse d'éléments inertes tels que des sables ou des fibres, cette masse étant imprégnée par l'électrolyte à savoir l'eau de mer ou analogue.
- 10 7. Un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, comportant une structure en un métal ferreux correspondant au squelette de la concrétion à former et des
éléments en un métal ou alliage présentant un potentiel spontané plus électro-négatif que le fer avec une connexion électrique
15 que entré ladite structure et lesdits éléments, caractérisé en ce que le rapport de la surface desdits éléments à la surface de la structure est compris entre 1/30 et 2/1.
8. Un dispositif selon la revendication 7,
20 caractérisé en ce que les éléments sont sous forme de fils, de barres, de lames ou de barreaux de sections diverses ou sous forme de plaquettes.
9. Un dispositif selon l'une quelconque des revendications 7
25 et 8, caractérisé en ce que la connexion électrique est assurée par un conducteur intermédiaire relié électriquement à la structure en métal ferreux et au ou aux éléments.
- 30 10. Un dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que la connexion électrique est directe, les éléments étant solidarisés directement avec la structure en métal ferreux par soudure, serrage mécanique ou autre de ma-
35 nière à assurer ladite connexion électrique.

11. Un dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 10,
caractérisé en ce que l'élément est sous forme d'une lame,
d'une plaquette ou autre forme d'épaisseur quasi constante
5 et présente une surépaisseur formant noyau dont la surface
périphérique est inférieure au 1/30^{ème} de la surface superficielle de la structure, la connexion électrique étant assurée sur ledit noyau.
- 10 12. Un dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 10,
caractérisé en ce que plusieurs types d'éléments sont prévus
qui présentent des épaisseurs perpendiculaires à leurs surfaces
superficielles, variables, le total des surfaces superficielles des éléments les plus épais étant inférieur à environ
15 le trentième de la surface superficielle de la structure.
13. Un dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 12,
20 caractérisé en ce que la structure en métal ferreux est solidarisée mécaniquement avec des matériaux électriquement inertes se trouvant sous une forme poreuse.
14. Un dispositif selon la revendication 13,
25 caractérisé en ce que la structure est gainée avec un isolant en réservant des plages à nu suivant des anneaux, des bandes ou des croisillons.
15. Un dispositif selon la revendication 14,
30 caractérisé en ce que l'élément anodique est appliqué sous forme de plages à l'extérieur de la gaine avec contact électrique direct entre la structure et l'élément à travers la gaine.



Numéro de la demande

EP 85 40 0167

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	US-A-4 246 075 (HILBERTZ)		C 25 D 9/08 E 02 B 3/00
A	FR-A-1 321 837 (THOMSON-HOUSTON)		
A	GB-A- 540 487 (COX)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 B 1/00 C 25 D 9/08 C 25 D 9/10 C 23 F 13/02 E 02 B 3/00 E 02 B 17/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25-03-1985	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	