



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 302 891 B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
18.09.91 Bulletin 91/38

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25C 7/06, C25B 15/00**

②① Numéro de dépôt : **87903352.0**

②② Date de dépôt : **02.06.87**

⑧⑥ Numéro de dépôt international :
PCT/FR87/00192

⑧⑦ Numéro de publication internationale :
WO 87/07653 17.12.87 Gazette 87/28

⑤④ **PROCEDE ET INSTALLATION D'ELECTROLYSE PAR PERCOLATION A TRAVERS UNE OU DES ELECTRODES VOLUMIQUES POREUSES.**

③⑩ Priorité : **06.06.86 FR 8608331**

④③ Date de publication de la demande :
15.02.89 Bulletin 89/07

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
18.09.91 Bulletin 91/38

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
US-A- 3 966 571

⑦③ Titulaire : **INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (I.N.P.T.)
Place des Hauts-Murats B.P. 354
F-31006 Toulouse Cédex (FR)**

⑦② Inventeur : **LACOSTE, Germain
22, chemin Saint-Pierre
F-31170 Tournefeuille (FR)**

⑦④ Mandataire : **Barre, Philippe
Cabinet Barre-Gatti-Laforgue 95 rue des
Amidonniers
F-31069 Toulouse Cédex (FR)**

EP 0 302 891 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un procédé et une installation d'électrolyse par percolation à travers une ou des électrodes volumiques poreuses, en vue de réaliser une réaction électrochimique. Elle s'applique en particulier à la récupération de métaux à partir de solutions ioniques diluées.

On sait réaliser depuis longtemps des réactions électrochimiques par électrolyse d'une solution circulant à travers un lit conducteur de particules solides, polarisé négativement ou positivement selon la réaction recherchée. Ce lit forme une électrode généralement désignée par "électrode volumique poreuse", qui offre des surfaces spécifiques élevées et permet en particulier de traiter des solutions ioniques diluées, soumises à de faibles densités de courant. On pourra par exemple se reporter au document antérieur suivant qui décrit des exemples de telles électrolyses : brevet FR 80.7039 (FR-A-2479273).

Le défaut fondamental de ce type d'électrolyse réside dans le colmatage rapide du lit de particules formant chaque électrode poreuse volumique. Ce colmatage entraîne, d'abord, l'apparition de passages préférentiels avec des vitesses différentes de circulation qui perturbent l'activité, puis un blocage rapide du fonctionnement. Dans le cas d'une réaction de réduction (par exemple récupération de métaux), ce colmatage résulte de l'apparition de ponts solides qui se forment dans les alvéoles entre particules.

Ce défaut est accentué sur la périphérie du lit au voisinage de la ou des contre-électrodes de polarisation, aux endroits où l'activité est la plus intense. Lorsqu'une membrane de séparation est prévue, elle peut s'imprégner de micro-cristaux et gonfler jusqu'à la rupture.

Il est à noter que des électrolyses de ce type ont été effectuées à travers des lits de particules mis en mouvement, de temps à autres, afin de supprimer le phénomène de colmatage. Toutefois, la conduction électrique au coeur du lit s'effectue alors dans de très mauvaises conditions et les densités de courant d'électrolyse, beaucoup plus faibles qu'en lit fixe, conduisent à des transferts de matière très insuffisants pour rendre ce processus applicable sur le plan industriel.

Par exemple, le brevet FR 2020055 décrit un procédé consistant à confiner le lit de particules entre deux grilles et mentionne qu'il est possible d'assurer une fluidisation par des impulsions afin de coller le lit en partie haute à vitesse de circulation élevée et de le laisser fixe en partie basse à vitesse plus faible. Le brevet US 3966571 décrit un procédé analogue où le lit de particules n'est polarisé qu'en partie haute, le déplacement vers la position basse servant au décolmatage. Toutefois, les transferts de matière sont très médiocres et demeurent très inférieurs dans ce type de procédé à ceux d'un lit équivalent fixe. Ainsi, on

réalise un décolmatage du lit mais au prix d'une chute notable d'efficacité.

La présente invention se propose de fournir une solution au problème sus-évoqué du colmatage des électrodes poreuses volumiques.

L'objectif essentiel de l'invention est de supprimer les phénomènes de colmatage, tout en améliorer considérablement les transferts de matières.

Un autre objectif est d'obtenir les effets sus-évoqués sans perturber la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'espèce déposée.

A cet effet, le procédé d'électrolyse visé par l'invention consiste à polariser électriquement chaque électrode volumique constituée par un lit conducteur de particules solides, à faire circuler à travers ladite électrode volumique un électrolyte liquide à une vitesse moyenne débitante V_0 , et à engendrer une pulsation de l'électrolyte circulant à travers l'électrode volumique. Le procédé conforme à l'invention se caractérise en ce que l'on superpose une pulsation périodique à la circulation de l'électrolyte ayant une amplitude a et une fréquence f satisfaisant aux conditions suivantes :

— dans le cas d'une circulation ascendante :

$$a \cdot f > \frac{|V_{mf} - V_0|}{2} \text{ et } a \cdot f > 4 \frac{V_0}{2\pi}$$

— dans le cas d'une circulation descendante :

$$a \cdot f > \frac{V_{mf} + V_0}{2\pi} \text{ et } a \cdot f > 4 \frac{V_0}{2\pi}$$

où V_0 , a et f sont les valeurs arithmétiques respectivement de la vitesse débitante, de l'amplitude et de la fréquence, et V_{mf} la valeur arithmétique de la vitesse minimale de fluidisation du lit de particules.

Ces conditions conduisent au fonctionnement suivant :

- pendant une fraction du cycle, les particules du lit formant l'électrode volumique se trouvent en position basse en lit fixe avec une vitesse instantanée résultante de l'électrolyte changeant de sens au cours de cette fraction de cycle en vue de donner lieu à un écoulement en régime agité turbulent,

- et que, pendant l'autre fraction du cycle, dite instant de fluidisation, les particules soient mises en état de fluidisation.

Ainsi, la fluidisation périodique de chaque électrode volumique supprime les phénomènes de colmatage, en séparant et disloquant les particules qui ne peuvent plus se souder entre elles, cependant que le fonctionnement en lit fixe pendant le restant du cycle avec inversion de vitesse du flux d'électrolyte autorise une conduction électrique dans des conditions satisfaisantes à l'intérieur de l'électrode.

Les expérimentations ont montré que cette inver-

sion de vitesse au coeur du lit fixe inférieur était essentielle pour obtenir de bons transferts de matière et induisait une amélioration importante et inattendue par rapport à un écoulement continu sans changement de direction. Ces performances peuvent être expliquées par un changement du régime de l'écoulement que suscite l'inversion de vitesse au cours de la phase de transfert effectif : dans le procédé de l'invention, l'inversion de vitesse induit un écoulement au coeur du lit fixe du type agité turbulent, alors que, dans les procédés connus, cet écoulement est du type laminaire : globalement, le régime d'écoulement piston qui caractérise l'écoulement en lit fixe traditionnel cède la place à un régime agité continu (R.A.C.) qui tend à homogénéiser la concentration dans le lit et, donc, fournir une distribution de potentiel uniforme, peu dépendante de l'intensité du courant. Ce changement de régime explique le brusque décalage des performances. Il est à noter que l'augmentation des transferts est obtenue sans perturber la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'espèce déposée.

La vitesse débitante V_0 sera en pratique généralement choisie très inférieure à la vitesse minimale de fluidisation V_{mf} ($V_{mf} > 10 V_0$) afin que la fluidisation ne soit due qu'à la pulsation périodique superposée à l'écoulement.

L'on a intérêt à éviter que la durée des instants de fluidisation soit trop importante par rapport à la durée de l'autre fraction de cycle (pendant laquelle les transferts ont une intensité élevée). A cet effet, la pulsation superposée à l'écoulement est de préférence telle que :

— dans le cas d'un écoulement ascendant :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} - V_0}{2\pi}$$

— dans le cas d'un écoulement descendant :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} + V_0}{2\pi}$$

Ces conditions imposent, dans chaque cycle, une durée de l'instant de fluidisation très faible par rapport à la durée de l'autre fraction du cycle ; on peut atteindre ainsi un coefficient de transfert augmenté de l'ordre de 300% par rapport à celui d'un lit fixe laminaire analogue. De plus, le décolmatage, quoique effectué pendant de courts instants, demeure efficace, car réalisé périodiquement à chaque cycle.

Dans le cas où la réaction électrochimique engendre un dépôt sur les particules, celles-ci grossissent peu à peu sans perturber le fonctionnement puisque les particules sont périodiquement séparées pendant les instants de fluidisation. Bien entendu, la pulsation est alors ajustée ou régulée pour que les particules plus grosses continuent à se fluidiser pendant la courte fraction du cycle de pulsation. Dans le

cas de dépôts non adhérents, ceux-ci sont éliminés en continu au cours des instants de fluidisation de sorte que l'électrode bénéficie d'une régénération continue.

Il est à noter que le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre avec des lits très peu conducteurs en raison de la suppression des phénomènes de croûtage superficiel, provenant de l'homogénéisation permanente du lit qui amène celui-ci à travailler dans tout son volume.

La pulsation de l'électrolyte peut être produite par tout moyen approprié (piston, pompe pulsante...) ; cette pulsation sera engendrée en pratique avec une fréquence comprise entre 0,5 et 2 hertz, cette plage de fréquence paraissant donner les meilleurs résultats. La pulsation sus-évoquée peut en particulier être approximativement sinusoïdale, la vitesse instantanée résultante $v(t)$ étant fournie à chaque cycle par l'expression : $v(t) = V_0 + 2 a f \sin 2\pi f t$.

L'invention s'étend à une installation d'électrolyse en vue de la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit ; cette installation comprend un réacteur pourvu d'une entrée et d'une sortie d'électrolyte, au moins une électrode volumique poreuse constituée par un lit conducteur de particules solides disposé dans le réacteur, au moins une contre-électrode conductrice disposée dans ledit réacteur, des moyens électriques reliés à chaque contre-électrode et à chaque électrode volumique en vue de la polarisation de cette ou ces dernières, des moyens de mise en circulation de l'électrolyte dans le réacteur et des moyens de mise en pulsation de l'électrolyte au niveau du ou des lits de particules constituant la ou les électrodes volumiques. Ladite installation est caractérisée en ce que les moyens de mise en pulsation comprennent une dérivation montée sur le réacteur et dotée d'un organe de déplacement périodique actionné par des moyens d'entraînement.

Cette installation peut être de type axial (champ électrique parallèle à la vitesse débitante) ou croisée (champ électrique non parallèle à la vitesse débitante). Elle peut être du type "multi-lits" comprenant plusieurs électrodes volumiques superposées et plusieurs contre-électrodes associées à celles-ci.

L'invention ayant été exposée dans sa forme générale, d'autres caractéristiques, buts et avantages de celle-ci ressortiront de la description qui suit en référence aux dessins annexés ; lesquels en présentent plusieurs exemples ; sur ces dessins :

— la figure 1 est une vue schématique d'une installation conforme à l'invention de type axial, dans laquelle la vitesse débitante est ascendante,

— La figure 2 est une vue de détail en coupe de cette installation,

— les figures 3 et 4 présentent des diagrammes illustratifs du fonctionnement de ladite installation,

— la figure 5 est une vue schématique d'une ins-

tallation de type axial, dans laquelle la vitesse débitante est descendante,

— la figure 6 est une vue schématique d'une installation de type croisé, à plusieurs électrodes volumiques superposées.

L'installation représentée à titre d'exemple aux figures 1 et 2 comprend une colonne d'axe vertical 1 présentant à sa base une entrée d'électrolyte 1b et contenant un lit poreux 2 de particules sphériques conductrices, soutenu par une grille en polyéthylène 3. Cette grille maintenue par des brides 4 supporte une amenée de courant constituée par une spirale métallique 5 reliée à la borne négative d'un générateur électrique. En partie haute, la colonne est équipée d'une contre-électrode 13 constituée par une grille en titane platinée reliée à la borne positive du générateur électrique. Cette contre-électrode est positionnée assez haut au-dessus du lit pour supprimer tout risque de contact lorsque le lit se trouve à l'état fluidisé.

En outre, une électrode de référence 14 ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$: "E.S.S.") située au-dessus du lit poreux permet de piloter le générateur électrique dans la zone de récupération du métal déposé.

Un turbulateur 20 constitué en l'exemple par deux tiges perpendiculaires isolantes est plongé dans le lit de façon à engendrer, lors des fluidisations, des mises en mouvement turbulent des particules solides, favorisant l'homogénéisation du lit.

La base de la colonne 1 comporte une dérivation horizontale 1a dans laquelle sont logés des moyens de mise en pulsation. Ces moyens comprennent un piston déplaceur 6 constitué par une jupe déformable portée par une tête en polytétrafluoroéthylène.

La tête du piston est déplacée par une tige 6a soumise à un mouvement de va-et-vient. Ce mouvement est engendré par un excentrique 7 actionné par un moteur à courant continu 8 de vitesse réglable. L'amplitude —a— du mouvement du piston 6 peut être réglée en ajustant l'excentricité au moyen d'une vis 9. La transformation du mouvement rotatif de l'excentrique 7 en mouvement de translation est assurée par un coulisseau 10 à roulements. Un support 12 (supportant la dérivation 1a) et un palier 11 maintiennent la tige 6a en position horizontale.

Par ailleurs, la solution à traiter est prélevée dans un bac 15 par une pompe à engrenage 16 pour être délivrée à vitesse constante ascendante V_0 à travers un débitmètre 17 à la base 1b de la colonne 1.

La solution traitée sort en tête de colonne par une sortie 1c en déverse et est récupérée dans un bac 18. Selon l'application, un système de vanne 19 permet de traiter en continu ou séquentiel la solution.

L'exemple ci-après décrit est mis en oeuvre dans une installation telle que ci-dessus définie.

EXEMPLE

Cet exemple est relatif à la récupération de cuivre dans une solution électrolytique d'acide sulfurique 1N contenant 100 p.p.m. de cuivre sous forme de CuSO_4 (1,56 mole par litre).

Le lit est composé de billes cuivrées d'un diamètre initial de $3,7 \cdot 10^{-3}$ m (surface spécifique du lit : $S_p = 973 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

L'amplitude —a— et la fréquence —f— de la pulsation ont été amenées à varier respectivement de $20 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ m et de 0 à 2 hertz.

La vitesse V_0 a été fixée dans cet exemple à $10 \cdot 10^{-3}$ m/s. La vitesse minimale de fluidisation V_{mf} des billes de cuivre concernées est de $390 \cdot 10^{-3}$ m/s, très supérieure dans ces essais à V_0 .

Lors des différents essais, ont été enregistrées l'intensité $I(t)$ au cours du temps, l'intensité moyenne $\overline{I_p}$ et l'intensité à fréquence nulle I_0 . Le diagramme de la figure 3 donne les variations de $\frac{\overline{I_p}}{I_0}$ en fonction de

$$\frac{2\pi a \cdot f}{V_0}$$

On constate en premier lieu que le transfert est améliorée pour $\frac{2\pi a \cdot f}{V_0} > 4$

D'autre part, ce transfert augmente progressivement jusqu'à la zone de mise en fluidisation Z. Le point A représente la mise en fluidisation commençante où :

$$2\pi a \cdot f = V_{mf} - V_0$$

Dans ce cas $V_{mf} \gg V_0$ et, quelles que soient l'amplitude —a— et la fréquence —f— de la pulsation, le lit reste fixe pendant au moins la moitié du cycle. En pratique, l'on se place dans la zone Z sur le palier de la course de transfert, au-dessous de la droite B telle que $2\pi a \cdot f/V_0 = 1,2 V_{mf}/V_0$. Dans cette zone, on obtient un très bon décolmatage, tout en ayant des fractions très courtes de mise en fluidisation par rapport aux fractions où le lit est en lit fixe.

La figure 4 illustre les variations instantanées de la vitesse $v(t)$ au cours du temps et fait apparaître les courts instants de fluidisation Z et, pendant la fraction du cycle où le lit reste fixe, l'inversion très importante de vitesse. Cette inversion de vitesse qui apparaît à partir de $\frac{2\pi a \cdot f}{V_0} > 1$ est la condition permettant à la

courbe de transfert (figure 3) de croître, l'efficacité de transfert devenant bonne (c'est-à-dire au moins égale à l'efficacité en lit fixe $\overline{I_p} = I_0$) à partir de la valeur $\frac{2\pi a \cdot f}{V_0} = 4$.

Cette valeur de 4 se retrouve dans toutes les expérimentations effectuées et est un paramètre technique essentiel à prendre en considération, afin

de travailler constamment dans la zone $\frac{2\pi a \cdot f}{V_o} > 4$.

Par ailleurs, la figure 5 représente un autre mode de réalisation d'installation, qui se différencie du précédent par :

- l'alimentation du lit qui s'effectue en partie haute de façon à assurer une percolation descendante (V_o dirigée vers le bas),
- l'agencement des moyens de mises en pulsation situés en partie haute de la colonne,
- la mise en place d'une soupape 28 pour assurer éventuellement l'évacuation de gaz issus de la réaction de contre-électrode.

Si l'on travaille comme précédemment avec une vitesse V_o très inférieure à la vitesse minimale de fluidisation V_{mf} , la condition de mise en fluidisation s'écrit (au terme V_o près) : $2\pi a \cdot f > V_{mf}$. L'amplitude et la fréquence de la pulsation seront choisies pour satisfaire à cette condition ; dans ce cas où $V_{mf} \gg V_o$, cette condition implique que $2\pi a \cdot f > 4 V_o$; de plus, on choisira l'amplitude et la fréquence de façon que $2\pi a \cdot f \leq 1,2 V_{mf} + V_o$, afin que les instants de fluidisation soient très courts par rapport aux fractions du cycle ou le lit est en lit fixe.

Les installations visées aux figures 1, 2 et 4 sont du type axial, pour lequel le champ électrique est parallèle à la direction de circulation de l'électrolyte.

La figure 6 représente une autre installation de type radial multi-lits. En cet exemple, cette installation comprend comme la première (figures 1, 2) des moyens de mise en pulsation situés à sa base.

Elle se différencie essentiellement par la présence d'un diaphragme 21 (colonne poreuse) disposé dans la colonne, de façon à séparer les anodes annulaires 22 constituant les contre-électrodes et les cathodes formées par les lits de particules C_1 , C_2 , C_3 , C_4 .

Les amenées de courant (en l'exemple négatives) sont formées par des grilles conductrices 23, 24, 25, 26 et 27.

Revendications

1. Procédé d'électrolyse par percolation à travers au moins une électrode volumique poreuse en vue de réaliser une réaction électrochimique, consistant à polariser électriquement chaque électrode volumique constituée par un lit conducteur de particules solides (2), à faire circuler dans le sens ascendant à travers ladite électrode volumique un électrolyte liquide à une vitesse moyenne débitante V_o , et à engendrer une pulsation de l'électrolyte circulant à travers l'électrode volumique, ledit procédé étant caractérisé en ce l'on superpose une pulsation périodique à la circulation de l'électrolyte ayant une amplitude — a — et une fréquence — f — telles que :

$$a \cdot f > \frac{|V_{mf} - V_o|}{2\pi} \text{ et } a \cdot f > 4 \frac{V_o}{2\pi}$$

où V_o , a et f sont les valeurs arithmétiques respectivement de la vitesse débitante, de l'amplitude et de la fréquence, et V_{mf} la valeur arithmétique de la vitesse minimale de fluidisation du lit de particules, de sorte que :

- pendant une fraction du cycle, les particules du lit formant l'électrode volumique se trouvent en position basse en lit fixe avec une vitesse instantanée résultante de l'électrolyte changeant de sens au cours de cette fraction de cycle en vue de donner lieu à un écoulement en régime agité turbulent,
- et que, pendant l'autre fraction du cycle, dite instant de fluidisation, les particules soient mises en état de fluidisation.

2. Procédé d'électrolyse selon la revendication 1, dans lequel la vitesse V_{mf} est grande devant la vitesse V_o , caractérisé en ce que l'on engendre la pulsation de sorte que :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} - V_o}{2\pi},$$

de façon que, dans chaque cycle, la durée de l'instant de fluidisation soit très inférieure à la durée de l'autre fraction du cycle.

3. Procédé d'électrolyse par percolation à travers au moins une électrode volumique poreuse en vue de réaliser une réaction électrochimique, consistant à polariser électriquement chaque électrode volumique constituée par un lit conducteur de particules solides (2), à faire circuler dans le sens descendant à travers ladite électrode volumique un électrolyte liquide à une vitesse moyenne débitante V_o , et à engendrer une pulsation de l'électrolyte circulant à travers l'électrode volumique, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on superpose une pulsation périodique à la circulation de l'électrolyte ayant une amplitude — a — et une fréquence — f — telles que :

$$a \cdot f > \frac{V_{mf} + V_o}{2\pi} \text{ et } a \cdot f > 4 \frac{V_o}{2\pi},$$

où V_o , a et f sont les valeurs arithmétiques respectivement de la vitesse débitante, de l'amplitude et de la fréquence, et V_{mf} la valeur arithmétique de la vitesse minimale de fluidisation du lit de particules, de sorte que :

- pendant une fraction du cycle, les particules du lit formant l'électrode volumique se trouvent en position basse en lit fixe avec une vitesse instantanée résultante de l'électrolyte changeant de sens au cours de cette fraction de cycle en vue de donner lieu à un écoulement en régime agité turbulent,

• et que, pendant l'autre fraction du cycle, dite instant de fluidisation, les particules soient mises en état de fluidisation.

4. Procédé d'électrolyse selon la revendication 3, dans lequel la vitesse V_{mf} est grande devant la vitesse V_o , caractérisé en ce que l'on engendre la pulsation de sorte que :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} + V_o}{2\pi},$$

de façon que, dans chaque cycle, la durée de l'instant de fluidisation soit très inférieure à la durée de l'autre fraction du cycle.

5. Procédé d'électrolyse selon l'une des revendications 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que l'on engendre une pulsation approximativement sinusoïdale.

6. Procédé d'électrolyse selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on engendre une pulsation de l'électrolyte, dont la fréquence — f — est comprise entre 0,5 et 2 hertz.

7. Procédé d'électrolyse selon l'une des revendications précédentes, appliqué à la récupération de métaux à partir de solutions ioniques diluées.

8. Installation d'électrolyse en vue de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications précédentes, comprenant un réacteur (1) pourvu d'une entrée (1b) et d'une sortie (1c) d'électrolyte, au moins une électrode volumique poreuse (2) constituée par un lit conducteur de particules solides disposé dans le réacteur, au moins une contre-électrode conductrice (13) disposée dans ledit réacteur, des moyens électriques reliés à chaque contre-électrode et à chaque électrode volumique en vue de la polarisation de cette ou ces dernières, des moyens de mise en circulation de l'électrolyte dans le réacteur et des moyens (6-10) de mise en pulsation de l'électrolyte au niveau du ou des lits de particules constituant la ou les électrodes volumiques, caractérisé en ce que les moyens de mise en pulsation comprennent une dérivation montée sur le réacteur et dotée d'un organe de déplacement périodique (6) actionné par des moyens d'entraînement (8).

9. Installation d'électrolyse selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'organe de déplacement périodique (6) est associé à un excentrique (7) permettant d'ajuster l'amplitude — a — de son mouvement, les moyens d'entraînement étant du type à vitesse réglable.

10. Installation d'électrolyse selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que le lit de particules constituant chaque électrode volumique est équipé d'un turbulateur (20) adapté pour engendrer des turbulences dans ledit lit en cours de fluidisation.

11. Installation d'électrolyse selon l'une des revendications 8, 9 ou 10, comprenant plusieurs électrodes volumiques superposées (C_1 - C_4) et plusieurs

contre-électrodes (22) associées à celles-ci.

Claims

1. Process for electrolysis by percolation through at least one porous voluminal electrode with a view to bringing about an electrochemical reaction which consists in electrically polarising each voluminal electrode constituted by a conductive bed of solid particles (2), in causing a liquid electrolyte to circulate in ascending direction through said voluminal electrode at a mean output velocity V_o , and in bringing about pulsation of the electrolyte circulating through the voluminal electrode, said process being characterised in that one superimposes, on the circulation of the electrolyte, a periodic pulsation with an amplitude — a — and a frequency — f — such that :

$$a \cdot f > \frac{|V_{mf} - V_o|}{2\pi} \text{ and } a \cdot f > 4 \frac{V_o}{2\pi}$$

where V_o , a and f are, respectively, the arithmetic values of the output velocity, the amplitude and the frequency, and V_{mf} is the arithmetic value of the minimum rate of particle bed fluidisation, so that :

• during one fraction of the cycle, the particles of the bed forming the voluminal electrode are in low position and in a fixed layer, with an instantaneous velocity resulting from the fact that the electrolyte changes direction during said fraction of the cycle with a view to giving rise to a flow in an agitated turbulent state,

• and so that during the other fraction of the cycle, the so-called instant of fluidisation, the particles are put into a state of fluidisation.

2. Process of electrolysis according to claim 1, wherein the rate V_{mf} is high by comparison with velocity V_o , characterised in that one brings about the pulsation so that :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} - V_o}{2\pi},$$

with a view to making, within each cycle, the duration of the instant of fluidisation very much shorter than the duration of the other fraction of the cycle.

3. Process of electrolysis by percolation through at least one porous voluminal electrode with a view to bringing about an electrochemical reaction which consists in electrically polarising each voluminal electrode constituted by a conductive bed of solid particles (2), in causing a liquid electrolyte to circulate, in the descending direction, through said voluminal electrode at a mean output velocity V_o , and in bringing about pulsation of the electrolyte circulating through the voluminal electrode, said process being characterised in that one superimposes, on the circulation of

the electrolyte, a periodic pulsation with an amplitude —a— and a frequency —f— such that :

$$a \cdot f > \frac{V_{mf} + V_o}{2\pi} \text{ and } a \cdot f > \frac{4 V_o}{2\pi}$$

where V_o , a and f are, respectively, the arithmetic values of the output velocity, the amplitude and the frequency, and V_{mf} is the arithmetic value of the minimum rate of particle bed fluidisation, so that :

- during one fraction of the cycle, the particles of the bed forming the voluminal electrode are in low position in the fixed bed, with an instantaneous velocity resulting from the fact that the electrolyte changes direction during said fraction of the cycle with a view to giving rise to a flow in an agitated turbulent state,
- and so that during the other fraction of the cycle, the so-called instant of fluidisation, the particles are put into a state of fluidisation.

4. Process of electrolysis according to claim 3, wherein the rate V_{mf} is high by comparison with velocity V_o , characterised in that one brings about the pulsation so that :

$$a \cdot f \leq \frac{1.2 V_{mf} + V_o}{2\pi},$$

with a view to making, within each cycle, the duration of the instant of fluidisation very much shorter than the duration of the other fraction of the cycle.

5. Process of electrolysis according to one of claims 1, 2, 3 or 4, characterised in that one brings about an approximately sinusoidal pulsation.

6. Process of electrolysis according to one of the preceding claims, characterised in that one brings about a pulsation of the electrolyte, the frequency —f— of which amounts to between 0.5 and 2 Hertz.

7. Process of electrolysis according to one of the preceding claims, applied to the recovery of metals from dilute ionic solutions.

8. Apparatus for electrolysis with a view to implementing the process according to one of the preceding claims, comprising a reactor (1) with an electrolyte inlet (1b) and an electrolyte outlet (1c), at least one porous voluminal electrode (2) constituted by a conductive bed of solid particles arranged within the reactor, at least one conductive counter electrode (13) arranged within said reactor, electrical means linked with each counter electrode and each voluminal electrode with a view to polarising this or these latter, means (16) for causing the electrolyte to circulate within the reactor and means (6-10) for causing the electrolyte to pulsate at the level of the particle bed or beds constituting the voluminal electrode or electrodes, characterised in that the means for causing pulsation comprise a branch mounted on the reactor and endowed with a device for periodic displacement (6) actuated by driving means (8).

9. Apparatus for electrolysis according to claim 8, characterised in that the device for periodic displacement (6) is associated with an eccentric (7) enabling adjustment of the amplitude —a— of its motion, the driving means being of the type with controllable speed.

10. Apparatus for electrolysis according to one of claims 8 or 9, characterised in that the particle bed constituting each voluminal electrode is equipped with a turbulence generator (20) so designed as to give rise, during fluidisation, to turbulences within said bed.

11. Apparatus for electrolysis according to one of claims 8, 9 or 10, comprising several superimposed voluminal electrodes (C_1 - C_4) and several counter electrodes (22) associated with the latter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrolyse durch Perkolation durch mindestens eine räumliche poröse Elektrode, um eine elektrochemische Reaktion hervorzurufen, das im elektrischen Polarisieren jeder durch eine leitfähige Schicht fester Teilchen (2) gebildeten räumlichen Elektrode besteht, sowie im Umwälzen, in aufsteigender Richtung, durch die besagte räumliche Elektrode eines flüssigen Elektrolyten mit einer mittleren Ausgangsgeschwindigkeit V_o und im Bewirken einer Schwingung des durch die räumliche Elektrode umlaufenden Elektrolyten, wobei das besagte Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf den Umlauf des Elektrolyten eine periodische Schwingung mit einer Amplitude —a— und einer Frequenz —f— überlagert, so daß :

$$a \cdot f > \frac{|V_{mf} - V_o|}{2\pi} \text{ und } a \cdot f > \frac{V_o}{2\pi}$$

wobei V_o , a bzw. f die arithmetischen Werte der Ausgangsgeschwindigkeit, der Amplitude und der Frequenz sind und V_{mf} der arithmetische Wert der Mindestverflüssigungsgeschwindigkeit der Teilchenschicht ist, so daß :

- die Teilchen der die räumliche Elektrode bildenden Schicht während eines Bruchteils des Zyklus in unterer Lage und in fester Schicht sind, und zwar bei einer momentanen Geschwindigkeit, die dadurch bedingt ist, daß der Elektrolyt im Laufe dieses Bruchteils des Zyklus seine Richtung ändert, um einen Fluß in bewegtem, wirbeligem Zustand zu verursachen,
- und so, daß während des anderen Bruchteils des Zyklus, dem besagten Verflüssigungsmoment, die Teilchen in den Zustand der Verflüssigung versetzt werden.

2. Verfahren zur Elektrolyse nach Anspruch 1, bei dem die Geschwindigkeit V_{mf} im Vergleich mit der

Geschwindigkeit V_0 hoch ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung so bewirkt wird, daß :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} - V_0}{2\pi},$$

wobei die Dauer des Verflüssigungsmoments in jedem Zyklus sehr viel kürzer ist als die Dauer des anderen Bruchteils des Zyklus.

3. Verfahren zur Elektrolyse durch Perkolation durch mindestens eine räumliche poröse Elektrode, um eine elektrochemische Reaktion hervorzurufen, das im elektrischen Polarisieren jeder durch eine leitfähige Schicht fester Teilchen (2) gebildeten räumlichen Elektrode besteht, sowie im Umwälzen, in aufsteigender Richtung, durch die besagte räumliche Elektrode eines flüssigen Elektrolyten mit einer mittleren Ausgangsgeschwindigkeit V_0 und im Bewirken einer Schwingung des durch die räumliche Elektrode umlaufenden Elektrolyten, wobei das besagte Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf den Umlauf des Elektrolyten eine periodische Schwingung mit einer Amplitude a und einer Frequenz f überlagert, so daß :

$$a \cdot f > \frac{V_{mf} + V_0}{2\pi} \text{ and } a \cdot f > \frac{4 V_0}{2\pi}$$

wobei V_0 , a bzw. f die arithmetischen Werte der Ausgangsgeschwindigkeit, der Amplitude und der Frequenz sind und V_{mf} der arithmetische Wert der Mindestverflüssigungsgeschwindigkeit der Teilchenschicht ist, so daß :

- die Teilchen der die räumliche Elektrode bildenden Schicht während eines Bruchteils des Zyklus in unterer Lage und in fester Schicht sind, und zwar bei einer momentanen Geschwindigkeit, die dadurch bedingt ist, daß der Elektrolyt im Laufe dieses Bruchteils des Zyklus seine Richtung ändert, um einen Fluß in bewegtem, wirbeligem Zustand zu verursachen,
- und so, daß während des anderen Bruchteils des Zyklus, dem besagten Verflüssigungsmoment, die Teilchen in den Zustand der Verflüssigung versetzt werden.

4. Verfahren zur Elektrolyse nach Anspruch 3, bei dem die Geschwindigkeit V_{mf} im Vergleich mit der Geschwindigkeit V_0 hoch ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung so bewirkt wird, daß :

$$a \cdot f \leq \frac{1,2 V_{mf} - V_0}{2\pi},$$

wobei die Dauer des Verflüssigungsmoments in jedem Zyklus sehr viel kürzer ist als die Dauer des anderen Bruchteils des Zyklus.

5. Verfahren zur Elektrolyse nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,

daß man eine annähernd sinusförmige Schwingung bewirkt.

6. Verfahren zur Elektrolyse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schwingung des Elektrolyten bewirkt, deren Frequenz f zwischen 0,5 und 2 Hertz beträgt.

7. Verfahren zur Elektrolyse nach einem der vorstehenden Ansprüche, mit dem Ziel der Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten ionischen Lösungen.

8. Elektrolysevorrichtung für die Durchführung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend ein Reaktionsgefäß (1) mit einem Elektrolyteneingang (1b) und einem Elektrolytenausgang (1c), mindestens eine räumliche poröse Elektrode (2) in der Form einer leitfähigen, in dem Reaktionsgefäß angeordneten Schicht fester Teilchen, mindestens eine leitfähige Gegenelektrode (13) innerhalb des besagten Reaktionsgefäßes, mit jeder Gegenelektrode und jeder räumlichen Elektrode in Verbindung stehende elektrische Mittel zwecks Polarisierung dieser Elektrode oder Elektroden, Mittel (16) zur Umwälzung des Elektrolyten innerhalb des Reaktionsgefäßes und Mittel (6-10) zur Versetzung des Elektrolyten in Höhe der die räumliche Elektrode oder Elektroden bildenden Teilchenschicht oder -schichten in den Schwingungszustand, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Versetzung in den Schwingungszustand eine Abzweigung umfassen, die an dem Reaktionsgefäß angeordnet und mit einer durch Antriebsmittel (8) betätigten Vorrichtung für periodische Verlagerung (6) versehen ist.

9. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung für periodische Verlagerung (6) mit einem Exzenter (7) in Verbindung steht, der es ermöglicht, die Amplitude a ihrer Bewegung zu regeln, wobei die Antriebsmittel der Art mit regelbarer Geschwindigkeit sind.

10. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die jede räumliche Elektrode bildende Teilchenschicht eine Wirbelvorrichtung (20) umfaßt, die so beschaffen ist, daß sie im Laufe der Verflüssigung in der besagten Schicht Wirbel verursacht.

11. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 8, 9 oder 10, umfassend mehrere übereinander angeordnete räumliche Elektroden (C_1 - C_4) und mehrere mit diesen in Verbindung stehende Gegenelektroden (22).

Fig. 1

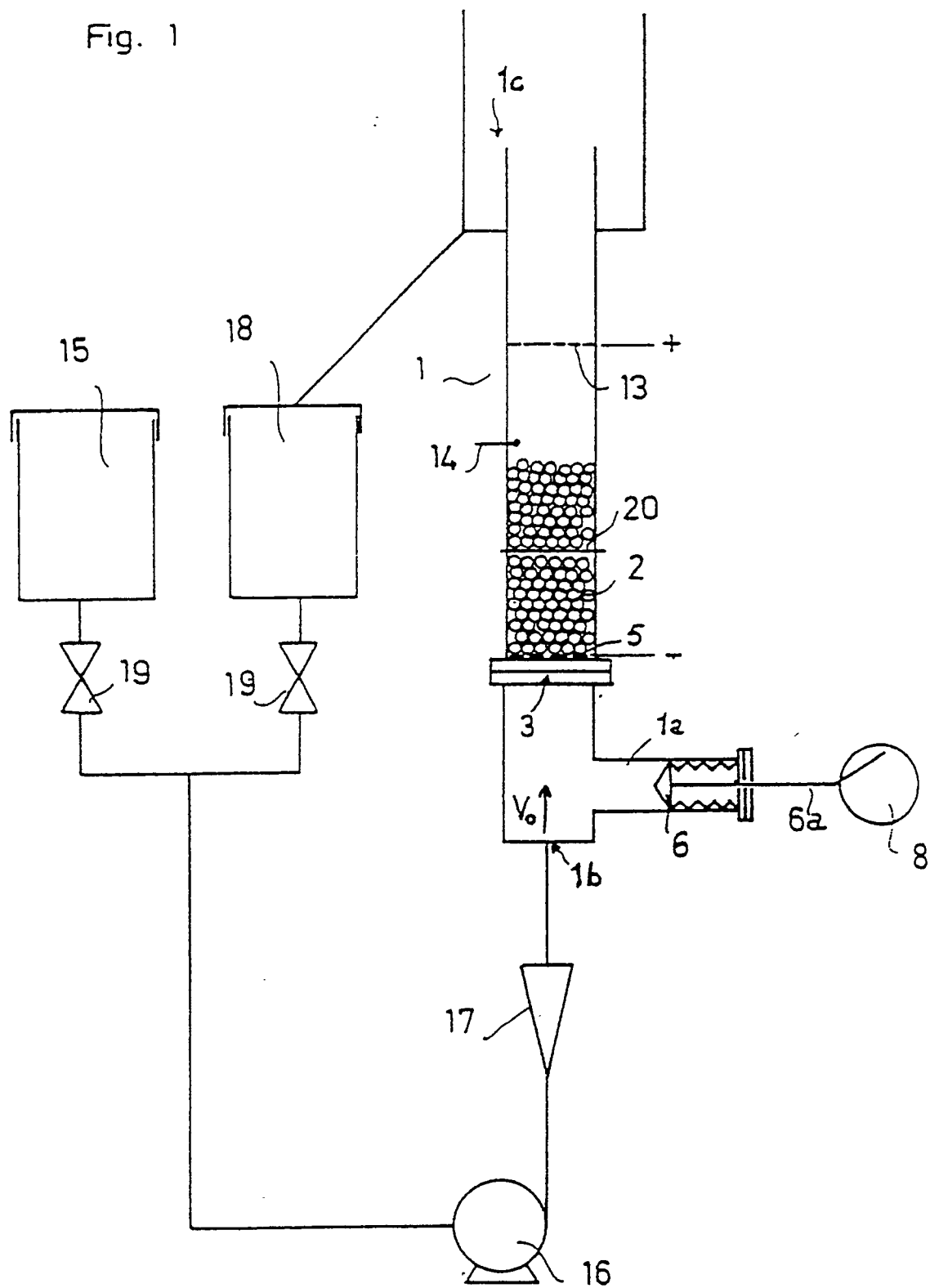
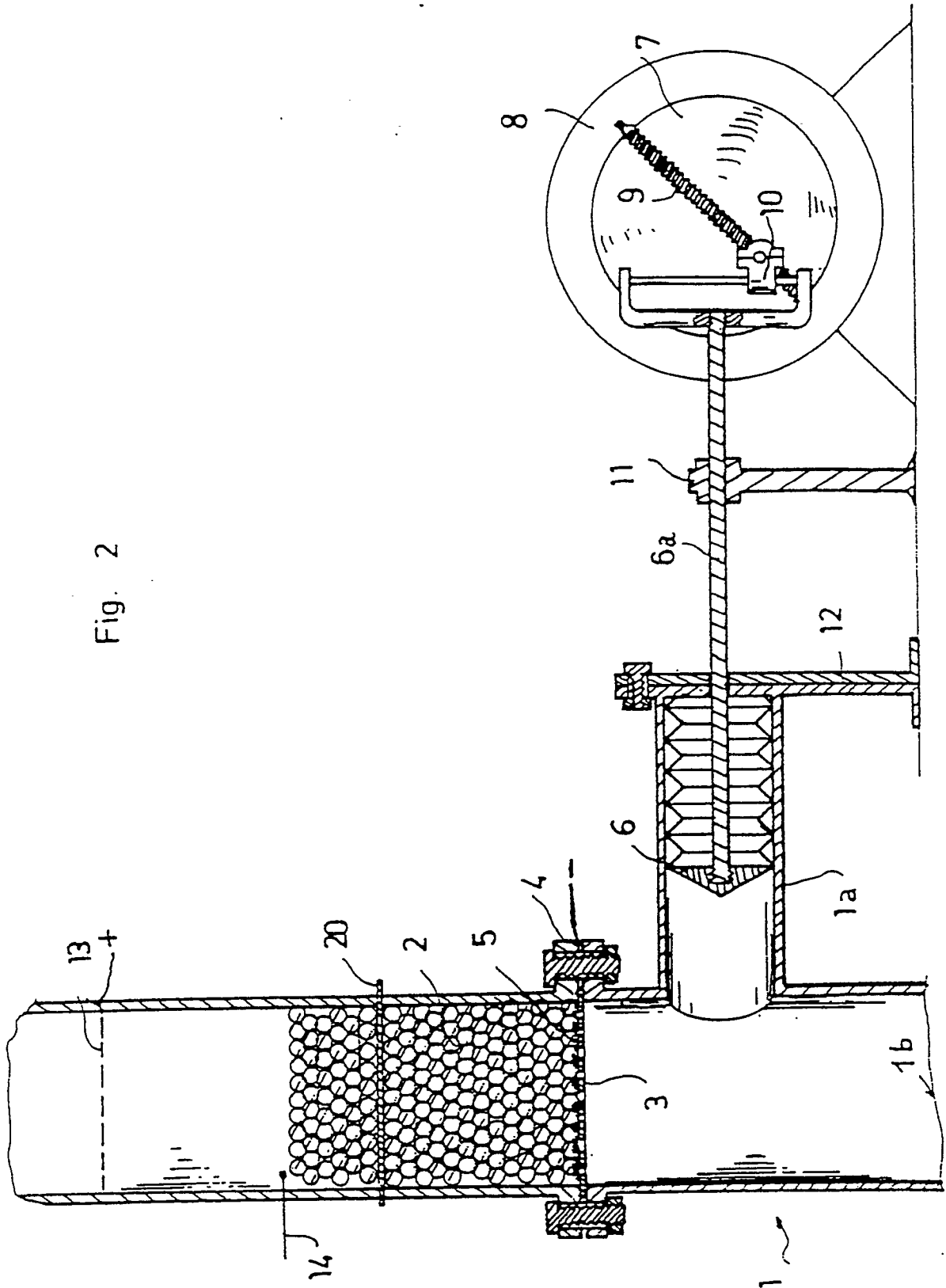


Fig. 2



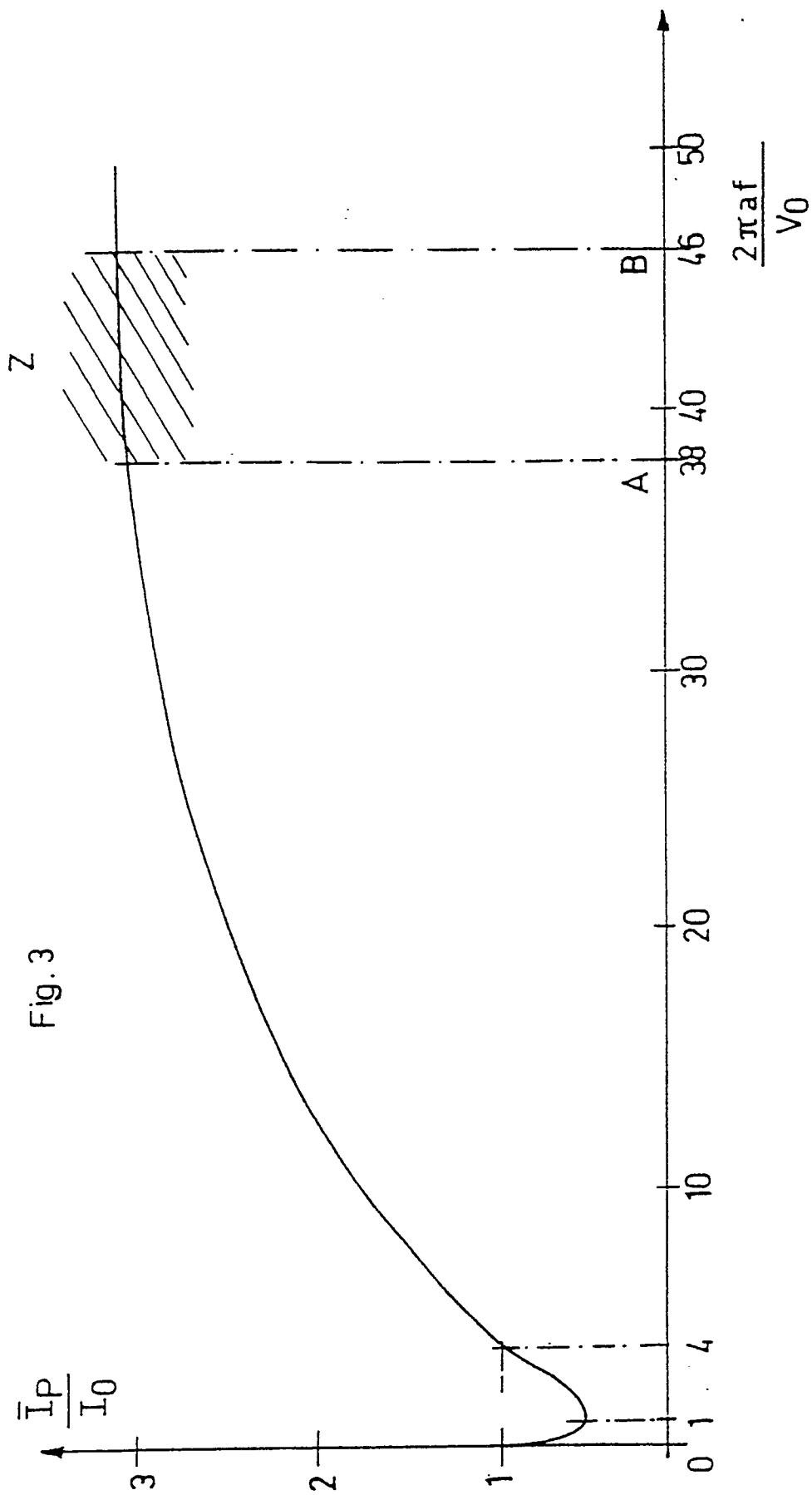


Fig. 4

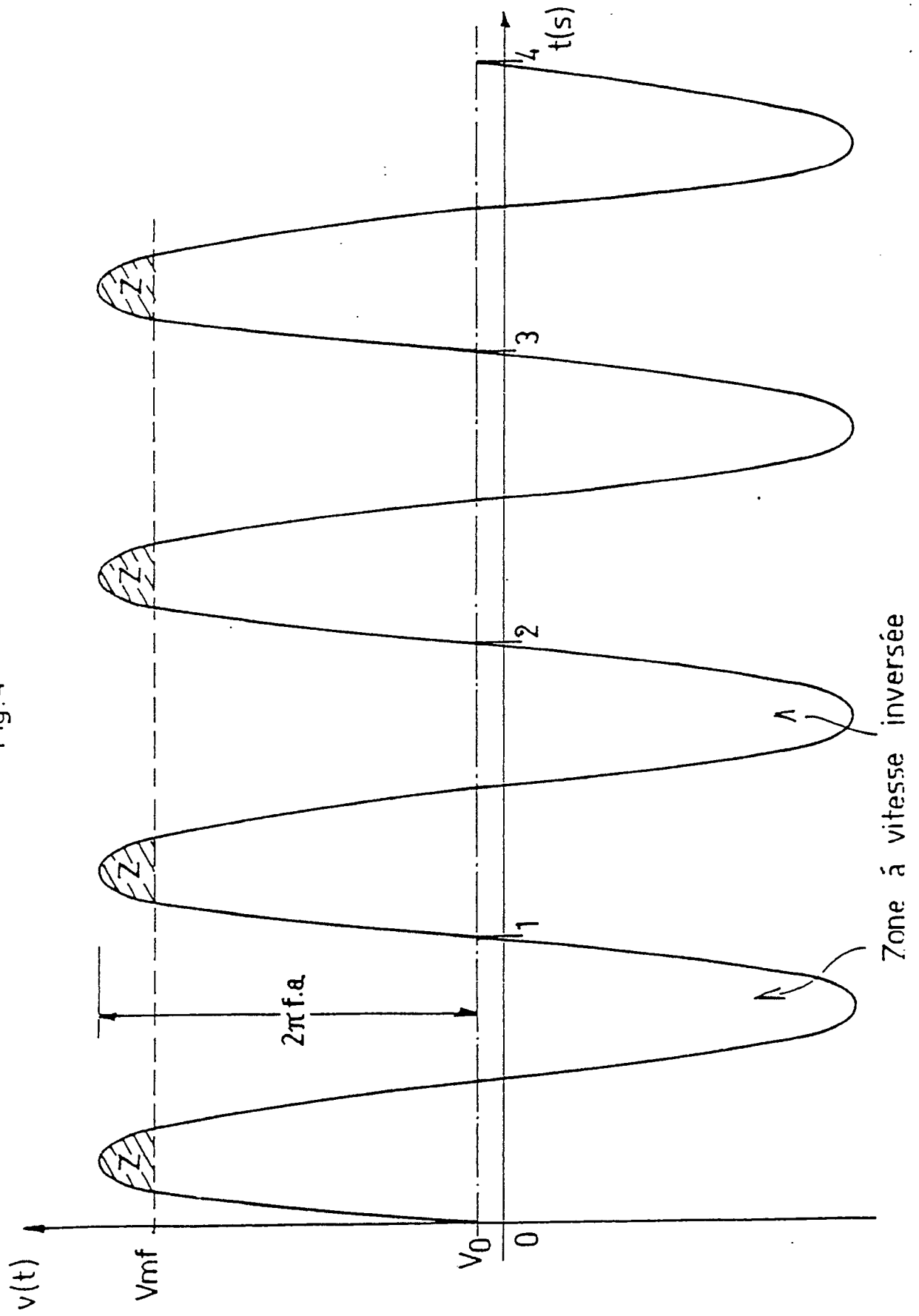


Fig. 5

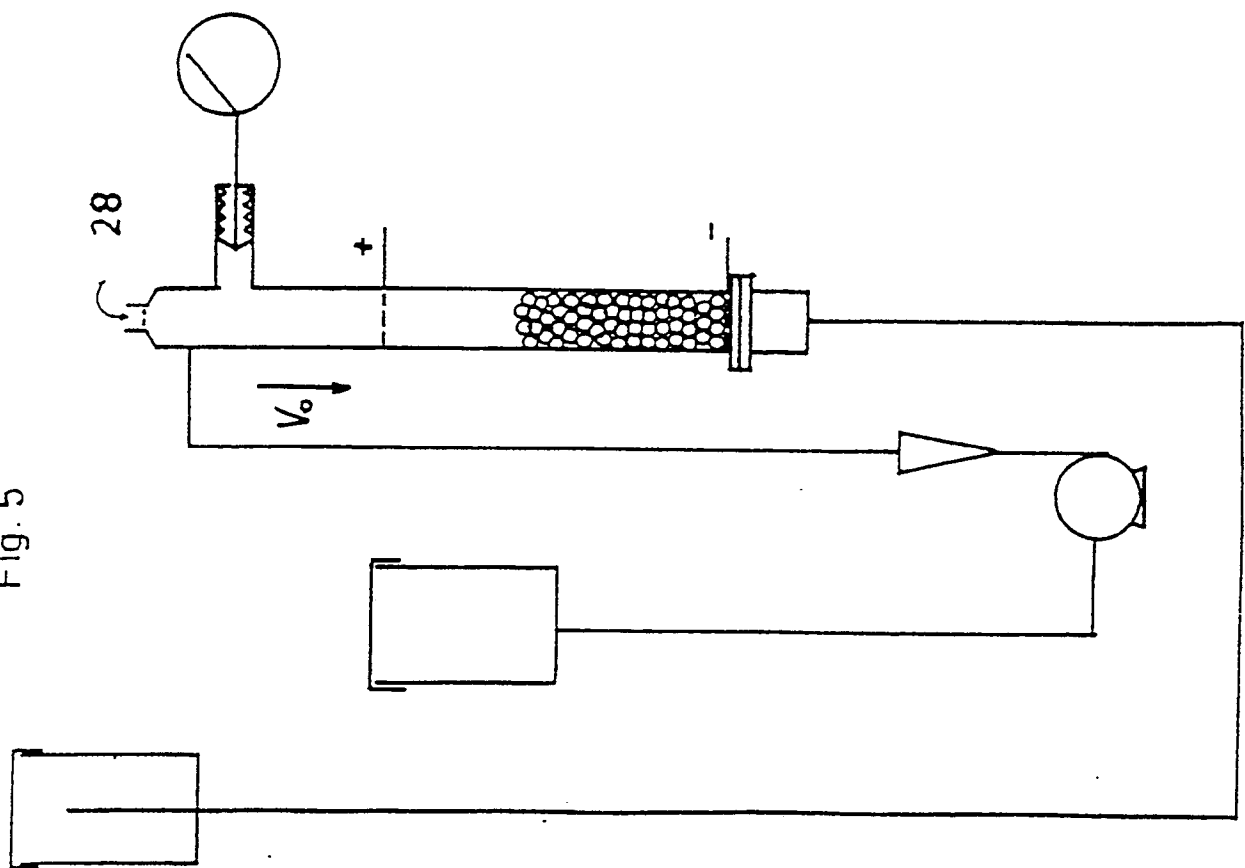


Fig. 6

