ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 24977 A1

(51) Cl. internationale :
C25D 3/18; B01J 19/10

(43) Date de publication :
01.04.2000

---

(21) N° Dépôt :
25770

(22) Date de Dépôt :
15.09.1999

(30) Données de Priorité :
21.09.1998 FR 98 11738

(71) Demandeur(s) :
CNAM-CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS, 292, Rue Saint-Martin 75003 PARIS (FR)

(72) Inventeur(s) :
SIMON PATRICE ; FAUVARQUE JEAN-FRANCOIS ; SARRAZIN CHRISTIAN

(74) Mandataire :
PATENTMARK

---

(54) Titre : **PROCEDE DE TRAITEMENT DE SUBSTANCES ORGANIQUES EN MILIEU AQUEUX, NOTAMMENT D'EFFLUENTS ET DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE POUR METTRE EN OEUVRE LE PROCEDE**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ DE TRAITEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION AQUEUSE COMPRENANT UNE OU PLUSIEURS SUBSTANCES ORGANIQUES, AU MOYEN D'UN RÉACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE COMPORTANT UN COMPARTIMENT ANODIQUE ET UN COMPARTIMENT CATHODIQUE, LESDITS COMPARTIEMENTS ÉTANT SÉPARÉS PAR UN SÉPARATEUR APPROPRIÉ, CARACTÉRISÉ EN CE QU'ON INTRODUIT LADITE COMPOSITION AQEUSE DANS LE COMPARTIMENT ANODIQUE DU RÉACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE, LEDIT COMPARTIMENT ANODIQUE CONTENANT UN SUPPORT LIQUIDE DANS LEQUEL SONT PRÉSENTES EN SUSPENSION DES PARTICULES ACTIVES ÉLECTRONIQUEMENT ET EN CE QUE SIMULTANÉMÉNT OU SECCESSIVEMENT ON SOUMET LE MILIEU RÉSULTANT DE L'INTRODUTION DE LADITE COMPOSITION AQUEUSE, À UN POTENTIEL D'OXYDATION ET À L'ACTION D'ULTRASONS. ELLE CONCERNE ÉGALEMENT UN DISPOSITIF ÉLECTROCHIMIQUE , NOTAMMENT POUR METTRE EN OEUVRE LEDIT PROCÉDÉ.

BREVET D'INVENTION

PROCEDE DE TRAITEMENT DE SUBSTANCES ORGANIQUES EN MILIEU AQUEUX, NOTAMMENT D'EFFLUENTS ET DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE POUR METTRE EN ŒUVRE LE PROCEDE

Inventeurs : Jean-François FAUVARQUE – Patrice SIMON
Christian SARRAZIN

CNAM – CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

ABREGE DESCRIPTIF

La présente invention concerne un procédé de traitement électrochimique d'une composition aqueuse comprenant une ou plusieurs substances organiques, au moyen d'un réacteur électrochimique comportant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, lesdits compartiments étant séparés par un séparateur approprié, caractérisé en ce qu'on introduit ladite composition aqueuse dans le compartiment anodique du réacteur électrochimique, ledit compartiment anodique contenant un support liquide dans lequel sont présentes en suspension des particules actives électrochimiquement et en ce que simultanément ou successivement on soumet le milieu résultant de l'introduction de ladite composition aqueuse, à un potentiel d'oxydation et à l'action d'ultrasons.

Elle concerne également un dispositif électrochimique, notamment pour mettre en œuvre ledit procédé.

BF 24977

PV 25770
du 15/9/99

La présente invention concerne un procédé de traitement électrochimique d'une composition aqueuse comprenant une ou plusieurs substances organiques, telles que celles présentes dans les effluents, au moyen d'un réacteur électrochimique comportant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, lesdits compartiments étant séparés par un séparateur approprié.

La présente invention concerne également le dispositif électrochimique à électrolyte liquide, notamment pour mettre en œuvre le procédé de traitement.

Il est déjà connu que l'on peut réaliser la dégradation des composés organiques en solution en utilisant différentes techniques telles que la génération d'ozone dans la solution à traiter (P. Kötz & S. Stucki - J. Electroanal, Chem. 228, 407 - 1987), l'utilisation de bactéries qui détruisent spécifiquement certains composés (S. W. Hooper, C.A. Pettigrew & G.S., SAILER Environ. Toxicol. Chem. vol. 9 – p 655-1990), l'utilisation de l'électrochimie qui permet d'éliminer quelques composés organiques facilement oxydables (J. O'M. Bockris – « Environmental Chemistry », Plenum Press, NY - 1977) ou l'utilisation d'ultrasons qui ont été utilisés pour casser certaines molécules comportant des cycles aromatiques (G.J. Price, P. Matthias & E.J. Lenz – Trans. IchemE., vol. 72 part B, Feb. 1994).

L'incinération électrochimique de la p-benzoquinone est par exemple proposée dans un article de J. Feng, L.L. Houk, D.C. Johnson, S.N. Lowery & J.J. Carey (J. Electrochem. Soc. Vol. 142, n°11 de novembre 1995-p3626/3631). Le réacteur double enveloppe utilisé comporte une cellule à un seul compartiment dans lequel sont placées une anode de titane recouverte d'un oxyde mixte fer/plomb maintenue à une température de 60°C par une circulation adaptée, et la cathode d'acier inox 316. Ce montage permet aux auteurs de dégrader électrochimiquement la p-benzoquinone en milieu acétate (pH 5), mais ceux-ci ont noté la formation de composés brunâtres à noirs, provenant de la formation supposée de composés humiques lors de la condensation/dégradation dans leurs conditions expérimentales.

BF 24977
1 - AVR 2000

La cinétique de dégradation observée dans ces conditions est lente puisqu'un traitement de 40 heures est proposé avant que la DCO (demande chimique en oxygène) ne décroisse à une valeur sensiblement nulle ; par ailleurs, une détérioration des électrodes est notée, même à des courants faibles (10 mA/cm^2).

Dans un autre article l'oxydation anodique du phénol en présence de NaCl est proposée lors du traitement des eaux saumâtres (Ch. Comninellis & A. Nerini dans Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995) pp23/28); le traitement proposé est effectué dans un réacteur de 4 litres en circuit fermé dans lequel une circulation de la solution est effectuée pendant le traitement sur des anodes de compositions variées : Pt, SnO_2/Ti, IrO_2/Ti, RuO_2/Ti, PbO_2/Ti. Le rôle catalytique du NaCl a été montré dans le cas de l'utilisation de l'oxyde d'iridium. Cependant, dans le meilleur des cas, le traitement proposé conduit à une dégradation complète du phénol (10^{-2}M) en trois à quatre heures pour un volume de 4 litres (soit une vitesse de dégradation de 5 10^{-4} moles/h) : les densités de courant utilisées sont dans la gamme 50-300 mA/cm^2 à la température de 50°C et à pH 12,2. La dégradation du phénol est donc obtenue à raison de 45 à 55 mAh/g du produit.

Dans un autre article, J.L. Boudenne, O. Cerclier, J. Galéa, E. Van der Vlist (Applied Catalysis A : General 143 (1996) 185-202 décrivent l'oxydation d'une solution aqueuse de phénol au moyen d'une électrode de noir de carbone en suspension.

Dans un autre article, Kl. Kawabata & Sl. Umemura (Ultrasonics Symposium (1992)) propose d'utiliser l'effet de réactions sonochimiques par focalisation d'ultrasons. Cependant leurs travaux ne portent que sur l'oxydation d'iodures et s'appuient sur d'autres travaux qui soutiennent la thèse que les ultrasons provoquent des hautes températures et hautes pressions locales, au voisinage des bulles formées (cavitations).

Dans un autre article, l'utilisation d'ultrasons de très forte puissance pour la destruction de composés aromatiques en solution aqueuse a été proposée par G.J. Price, P. Matthias & E.J. Lenz (Trans IChemE, Vol 72, Part B, February 1994 - pp27/31). Les composés visés étaient les PCB (polychlorinated biphenyls) ainsi que d'autres composés organiques

chlorés, mais aussi des composés fortement cancérigènes tels que certains hydrocarbures polyaromatiques. La stabilité de ces composés les rend difficiles à détruire, ce qui a conduit les auteurs à envisager l'utilisation des ultrasons à très forte puissance. Cette technique a été proposée dès les années 50, pour détruire des composés de type benzène, phénol, halogéno-benzènes,... à des concentrations faibles. Cependant, ce procédé n'aboutit qu'à des dégradations lentes des composés (au minimum une heure de traitement pour une puissance ultrasonique de 30 W/cm^2). Les puissances proposées pour la mise en oeuvre du procédé sont très élevées : 10 kW/litre. Cependant, les composés de dégradation éventuellement formés n'ont pour l'instant pas été analysés.

La recherche de techniques originales et bon marché pour la dégradation des composés organiques en solution s'est développée ces dernières années dans la mesure ou elles sont susceptibles d'apporter une solution aux contraintes de plus en plus sévères liées aux préoccupations écologiques actuelles ; ces techniques visent aussi à réaliser des économies de matières premières tout en réduisant les volumes de déchets liés aux activités industrielles actuellement polluantes.

L'objet de la présente invention est de proposer une méthode originale de dégradation de composés organiques notamment en solution aqueuse, consistant en l'association de deux techniques classiquement proposées ; cependant, contrairement aux techniques déjà connues, au moins pour la dégradation de tels composés, l'électrode mise en oeuvre est utilisée sous la forme dispersée et selon un protocole expérimental adapté qui permet de supprimer pratiquement toute passivation de l'électrode citée dans des conditions de concentration rencontrées dans l'industrie (en général jusqu'à $10^{-3}/10^{-2}$ M mais pouvant aller jusqu'à la saturation), et ainsi de pouvoir envisager un traitement éventuellement en continu d'une composition à traiter, notamment une solution, comportant de tels composés.

Un autre objet de la présente invention est de réduire la DCO (demande chimique en oxygène) ou la quantité de carbone organique total dans les effluents dans des proportions telles que ces effluents traités puissent être rejetés directement dans la rivière ou dans un bassin de traitement biologique. Ce traitement concerne notamment les phénols car les phénols sont très toxiques vis-à-vis des microorganismes détruisant les effluents dans les bassins de traitement biologique. Les dérivés osidiques augmentent quant à eux la DCO.

Selon l'invention, le procédé de traitement électrochimique est caractérisé en ce qu'on introduit ladite composition aqueuse dans le compartiment anodique du réacteur électrochimique, ledit compartiment anodique contenant un support liquide dans lequel sont présentes en suspension des particules actives électrochimiquement et de potentiel suffisamment élevé pour permettre l'oxydation des substances organiques et en ce que simultanément ou successivement on soumet le milieu résultant de l'introduction de ladite composition aqueuse à un potentiel d'oxydation et à l'action d'ultrasons.

Par l'expression « composition aqueuse », notamment les effluents, on entend la composition qui comprend les substances organiques et qui est introduite dans le réacteur électrochimique aux fins de traitement.

Par l'expression « support liquide », on entend un électrolyte liquide choisi judicieusement pour effectuer le traitement sans inconvénient majeur. On peut citer notamment les liquides aqueux contenant un tampon carbonate.

Par l'expression « milieu résultant », on entend le support liquide dans lequel a été introduit la composition aqueuse.

Cette composition aqueuse est en général une solution aqueuse de substances organiques. Néanmoins, la composition aqueuse peut également contenir des substances organiques en suspension.

Par « particules électrochimiquement actives en suspension », on entend que les particules solides sont maintenues en suspension par un moyen d'agitation bien connu : pales tournantes, flux d'air ou d'autres moyens équivalents.

On a trouvé en effet que la combinaison d'une électrode, sous la forme de particules électrochimiquement actives en suspension, avec l'action d'ultrasons permettait d'éviter la passivation desdites particules, du fait de la dégradation physique et éventuellement chimique provoquée par l'action desdits ultrasons.

Par l'expression « simultanément ou successivement », on entend que les ultrasons peuvent être appliqués en même temps que le potentiel d'oxydation, mais que ces ultrasons peuvent également être appliqués après la réaction d'oxydation. Il est également possible d'appliquer simultanément les deux moyens et de poursuivre ensuite l'application des ultrasons.

Les séparateurs utilisés sont bien connus et présentent en général la particularité d'être soit microporeux ou conducteurs cationiques afin d'éviter les transferts de composés polluants vers le compartiment cathodique.

Le collecteur de courant situé dans le compartiment anodique est en métal inattaquable, par exemple en titane platiné et la cathode située dans le compartiment cathodique est généralement constituée d'un déployé d'acier ou de nickel.

L'électrode dispersée est constituée d'une suspension de particules électrochimiquement actives de faible granulométrie dont on peut citer de préférence les oxydes métalliques conducteurs électroniques.

Parmi les oxydes métalliques, on cite de préférence MnO_2, PbO_2, SnO_2, Fe_3O_4, les perovskites, par exemple $LaNiO_3$, les spinelles, par exemple Fe_3O_4.

De préférence lesdites particules électrochimiquement actives sont présentes dans le milieu dans une proportion comprise entre 1 à 10 g/l.

Par particules électrochimiquement actives de faible granulométrie, on entend des particules dont la granulométrie moyenne n'excédera pas 1000 µm généralement 5 à 100 µm étant entendu que la taille peut varier au cours du traitement électrochimique.

Parmi les substances organiques, on cite notamment les substances oxydables, par exemple celles présentant des fonctions alcooliques ou phénoliques, y compris les dérivés osidiques bien que d'autres substances organiques puissent également être détruites dans le procédé de traitement selon l'invention.

Le procédé présente l'avantage de pouvoir traiter des milieux résultant de l'introduction des compositions aqueuses dont les concentrations peuvent aller jusqu'à 10^{-2}M environ ce qui permet d'envisager un traitement éventuellement en continu d'une solution à traiter comportant de tels composés. Comme indiqué précédemment, la concentration des différents solutés peut néanmoins aller jusqu'au seuil de solubilité.

Le milieu aqueux traité présente de préférence en début de réaction un pH élevé, notamment supérieur à 7, avantageusement entre pH 8 et pH 14, encore plus avantageusement entre 10 et 11 et plus précisément lorsque le tampon est un tampon carbonate, un pH légèrement inférieur à environ pH 11.

Lors de la réaction d'oxydation ce pH peut varier et peut descendre jusqu'à un pH voisin de 5.

Dans le cas d'un contrôle potentiostatique, le potentiel d'oxydation appliqué au milieu est compris de préférence entre 500 et 2000 mV/ECS. Avantageusement, le potentiel d'oxydation est voisin de 800 mV/ECS. Lors de l'application du potentiel d'oxydation, on observe un courant d'oxydation qui révèle un pic d'oxydation dont l'intensité décroît de façon ressemblant à une exponentielle.

Dans le cas d'une opération en mode galvanostatique, la densité de courant anodique est comprise de préférence entre 5 mA/cm^2 et 200 mA/cm^2 de surface apparente de collecteur anodique.

La fréquence des ultrasons appliquée au milieu est de préférence comprise entre 16 kHz et 500 kHz, notamment environ 22 kHz. Selon une variante préférée suite au cycle sono-électrochimique décrit ci-dessus, on

applique après un temps de traitement approprié un potentiel d'oxydation supérieur voisin de 1100 mV/ECS afin de provoquer le dégagement de l'oxygène et amplifier de façon importante l'effet des ultrasons sur la surface des grains de particules électrochimiquement actives pour éviter la passivation et/ou de détruire mécaniquement la couche de passivation très fine éventuellement formée sur la poudre de l'oxyde.

L'originalité de l'invention tient donc dans l'association de deux techniques, celle des ultrasons et celle de l'électrochimie et en définissant un cycle de dégradation spécifique ; ce protocole permet de détruire les composés sans passivation notable de l'électrode en suspension utilisée, dans la gamme des concentrations testées (jusqu'à environ 10^{-2} M).

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en continu par décantation, filtration, élimination des petites particules qui pourraient rester en suspension et recyclage d'une suspension.

L'invention concerne également un dispositif électrochimique à électrolyte liquide, notamment pour mettre en œuvre le procédé de traitement selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend un compartiment cathodique, un compartiment anodique, lesdits compartiments étant séparés par un séparateur, ledit compartiment cathodique pouvant comporter une électrode de référence et ledit compartiment anodique comportant un collecteur de courant, un générateur à ultrasons, un moyen d'agitation et un moyen d'introduction d'une composition aqueuse comprenant une ou plusieurs substances organiques, l'électrolyte liquide du compartiment anodique comprenant des particules électrochimiquement actives en suspension.

La figure 6 annexée décrit un tel dispositif. Cette figure est une vue en coupe longitudinale schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

On utilise un réacteur de Grignard 1 dans lequel est fixée une membrane séparatrice 4 définissant un compartiment anodique 2 et un

compartiment cathodique 3. Un collecteur de courant 5 en titane platiné est présente autour de cette membrane dans le compartiment anodique, le plus proche possible de sa surface afin de réduire la chute ohmique dans la cellule et une contre-électrode 6 inerte constituée d'un déployé de nickel est présente dans le compartiment cathodique également au plus près de la surface de la membrane pour les mêmes raisons. Ces deux électrodes 5 et 6 sont reliées à un générateur 7. Le réacteur électrochimique contient une solution tampon de carbonate de sodium dans les deux compartiments, laquelle sert de solution support pour les expériences de destruction des composés organiques de la composition aqueuse.

Le réacteur électrochimique comprend une ouverture 8 permettant d'introduire la composition aqueuse. Une sonde à ultrasons 9 est positionnée de façon à ce que l'embout de sonde 10 dont le diamètre est d'environ 19 mm plonge dans le liquide support du compartiment anodique.

La sonde à ultrasons est reliée à un générateur d'ultrasons (non figuré).

Le support liquide comprend des particules de PbO_2 de faible granulométrie (voisine de 5 à 10 µm) maintenues en suspension par un agitateur (non figuré) à raison de 1 g/ 250 ml.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter en aucune façon.

Afin de faire ressortir l'efficacité du procédé de traitement selon l'invention, plusieurs exemples sont fournis à titre comparatif (exemples 3, 4 et 5) avec le présent procédé, lequel est décrit dans les exemples 1 et 2.

• L'exemple 1 montre l'action associée de l'électrochimie et des ultrasons, en maintenant le potentiel de l'électrode en suspension d'oxyde de plomb où a lieu l'oxydation, à +800 mV/ECS,

• L'exemple 2 montre l'effet de la période de nettoyage proposée sur le comportement de l'électrode, par incursion périodique du potentiel de l'électrode de travail (suspension d'oxyde de plomb) à une valeur plus élevée : 1000 à 1200 mV/ECS pendant un temps défini visant à produire un dégagement d'oxygène et donc un nettoyage mécanique de l'électrode en suspension du fait de l'application des ultrasons.

• L'exemple 3 montre la dégradation électrochimique du phénol sur électrode de titane platiné seul, sans oxyde en suspension,

• L'exemple 4 montre la dégradation électrochimique seule (sans ultrasons) du composé modèle choisi : le phénol, sur électrode en suspension de poudre d'un oxyde métallique portée au potentiel de +800 mV/ECS,

• A l'exemple 5, afin de faire ressortir l'avantage de la technique selon l'invention, l'expérience est faite dans les même conditions que dans l'exemple 2, à l'exception de l'absence d'oxyde métallique en suspension dans le cas présent,

Dans tous les exemples ci-dessous, on a utilisé un réacteur de Grignard dans lequel on a fixé la membrane séparatrice des deux compartiments du réacteur ; on a placé ensuite le collecteur de courant en titane platiné autour de cette membrane dans le compartiment anodique, le plus proche possible de sa surface afin de réduire la chute ohmique dans la cellule, puis la contre électrode dans le compartiment cathodique, également au plus près de la surface de la membrane pour les mêmes raisons, et on a alors introduit la quantité nécessaire d'une solution tampon de carbonate de sodium dans les deux compartiments, laquelle qui va servir de solution support pour les expériences de destruction des composés organiques en solution.

Exemple 1

Selon cet exemple, la cellule utilisée est complétée par la mise en place d'un agitateur et ajout de la quantité d'oxyde métallique nécessaire dans le compartiment anodique. L'électrode de travail est portée en potentiel de + 800 mV/ECS et on procède alors à une injection de phénol conduisant à une concentration de l'ordre de 10^{-3} M dans la solution agitée du compartiment anodique (environ 250 ml), en présence d'ultrasons à la fréquence de 20 kHz et on enregistre le courant d'oxydation correspondant pour des injections de phénol à des concentrations croissantes.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous et sur la courbe de la figure 1 dans laquelle l'axe horizontal représente le temps écoulé depuis le début de l'expérience et l'axe vertical les courants d'oxydation mesurés.

TABLEAU 1

n° éch.	phénol (mg)	C éq. (M)	mAh (théoriques)	mAh (mesurés)	rendement (%)	$t_{ox.}$ (mn)
1	1,01	$0,11\ 10^{-3}$	8,09	0,93	11,5	20
2	5,07	$0,54\ 10^{-3}$	40,45	5,84	14,4	25
3	5,07	$0,54\ 10^{-3}$	40,45	6,32	15,6	30
4	8,11	$0,86\ 10^{-3}$	64,72	7,98	12,3	40
5	10,13	$1,08\ 10^{-3}$	80,89	9,02	11,2	45
6	10,13	$1,08\ 10^{-3}$	80,89	8	9,9	50

Exemple 2

On a utilisé les conditions expérimentales définies à l'exemple 1. L'électrode de travail est donc portée au potentiel de 800 mV/ECS et après chaque injection / oxydation du composé et retour du courant d'oxydation à une valeur proche de la valeur du courant de base, on procède à une phase dite de nettoyage 'in situ' en portant le potentiel de l'électrode à une valeur supérieure à 1000 mV/ECS afin de provoquer le dégagement de l'oxygène et faciliter la dégradation mécanique des produits passivants formés en surface de l'électrode de travail en suspension du fait de l'application des ultrasons qui provoquent des effets mécaniques très importants sur les bulles d'oxygène qui se dégagent.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-après.

L'allure des courbes représentant le courant d'oxydation du composé à détruire est reproduite dans la figure 2 annexée dans laquelle on remarque très peu d'évolution de sa forme au cours des injections successives du composé à détruire ; en effet, aucune déformation importante de l'allure des courbes du courant d'oxydation, ni apparition d'un second pic d'oxydation n'a été relevé, au moins jusqu'aux concentrations équivalentes atteintes, c'est à dire environ 10^{-2} M cumulé.

TABLEAU 2

n° éch.	phénol (mg)	C éq. (M)	mAh (théoriques)	mAh (mesurés)	rendement (%)	$t_{ox.}$ (mn)
1	7	$0,75\ 10^{-3}$	55,88	8,57	15,33	30
2	10	$1,06\ 10^{-3}$	79,83	10,46	13,1	30
3	12	$1,28\ 10^{-3}$	95,8	13,15	13,73	30
4	15	$1,6\ 10^{-3}$	119,74	15,05	12,57	20
5	18,75	$2,0\ 10^{-3}$	149,68	18,47	12,34	20
6	18,75	$2,0\ 10^{-3}$	149,68	18,47	12,43	20
7	5,02	$0,53\ 10^{-3}$	40,07	6,78	16,9	20
8	10,24	$1,09\ 10^{-3}$	81,75	12,81	15,67	20

Exemple 3

Dans cet exemple, la cellule est utilisée telle quelle, sans suspension d'oxyde métallique et sans ultrasons. L'électrode de travail est portée au potentiel de 800 mV/ECS et les courants d'oxydation mesurés sont enregistrés en fonction du temps au cours des injections successives ; les courants relevés sont reportés dans la figure 3 annexée dans laquelle l'axe horizontal représente le temps écoulé depuis le début de l'expérience et l'axe vertical les courants d'oxydation mesurés.

On peut remarquer que le courant d'oxydation mesuré est extrêmement faible dès la deuxième injection, signe d'une passivation importante de l'électrode de travail en titane-platiné qui devient alors inutilisable très rapidement.

Exemple 4

Dans les mêmes conditions que l'exemple 3, et après mise en place d'un agitateur et ajout de la quantité d'oxyde métallique nécessaire dans le compartiment anodique, l'électrode de travail est encore portée au potentiel de +800 mV/ECS ; on procède alors à une injection de phénol conduisant à une concentration de l'ordre de 10^{-3} M dans la solution agitée du compartiment anodique, et on enregistre le courant d'oxydation correspondant ; plusieurs injections de phénol à des concentrations croissantes sont effectuées.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

Comme on peut le remarquer dans la figure 4 annexée, si l'on procède à une série d'injections en ayant attendu après chacune que le courant d'oxydation soit revenu à une valeur proche du courant de base, on remarque que l'on aboutit quand même progressivement à un blocage de l'activité de l'électrode en suspension utilisée. Il est aussi intéressant de remarquer l'évolution de l'allure de la courbe représentant le courant d'oxydation ; au fur et à mesure des injections, elle présente un second pic d'oxydation plus étalé et à des temps de rétention bien supérieurs à celui du pic d'oxydation qui a lieu au moment de l'injection du produit ; cette évolution de la forme de la courbe du courant d'oxydation est représentative d'une passivation de l'électrode en suspension mais on voit que le blocage de l'électrode est bien plus lent que sans cet oxyde métallique en suspension.

TABLEAU 3

n° éch	phénol (mg)	C éq. (M)	mAh (théoriques)	mAh (mesurés)	rendement (%)	$t_{ox.}$ (mn)
1	9	$0,96\ 10^{-3}$	71,85	6	8,35	10
2	18	$1,91\ 10^{-3}$	143,7	14,3	9,97	20
3	36	$3,83\ 10^{-3}$	287,4	27,6	9,6	30
4	54	$5,75\ 10^{-3}$	431,1	40	9,42	45
5	72	$7,66\ 10^{-3}$	575	50,7	8,83	60
6	90	$9,57\ 10^{-3}$	718,5	11,85	1,65	90
7	9	$0,96\ 10^{-3}$	71,85	0	0	

Exemple 5

Dans cet exemple, on a utilisé les mêmes conditions expérimentales que l'exemple 2, excepté que l'on n'a pas introduit d'oxyde métallique en suspension. L'électrode de travail est donc portée au potentiel de 800 mV/ECS et après chaque injection / oxydation du composé et retour du courant d'oxydation à une valeur proche de la valeur du courant de base, on procède à une phase dite de nettoyage 'in situ' en portant le potentiel de

l'électrode à une valeur supérieure à 1000 mV/ECS afin de provoquer le dégagement de l'oxygène et faciliter la dégradation mécanique des produits passivants formés en surface de l'électrode de travail en suspension du fait de l'application des ultrasons qui provoquent des effets mécaniques très importants sur les bulles d'oxygène qui se dégagent.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

La figure 5 représente l'allure du courant d'oxydation du composé injecté au cours des deux premières injections ; dès la deuxième injection, le courant d'oxydation devient extrêmement faible montrant l'inefficacité du protocole dans ces conditions et ainsi le rôle catalyseur de dégradation joué par l'oxyde métallique en suspension utilisé.

TABLEAU 4

n° éch.	phénol (mg)	C éq. (M)	mAh (théoriques)	mAh (mesurés)	rendement (%)	$t_{ox.}$ (mn)
1	5,02	$0,53\ 10^{-3}$	40,07	1,66	4,14	50
2	10,04	$1,0\ 10^{-3}$	80,15	1,0	1,25	15

Aux figures 2 et 5 sur l'axe des abscisses, le symbole « SS » représente une rupture de continuité dans l'échelle.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement électrochimique d'une composition aqueuse comprenant une ou plusieurs substances organiques, au moyen d'un réacteur électrochimique comportant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, lesdits compartiments étant séparés par un séparateur approprié, caractérisé en ce qu'on introduit ladite composition aqueuse dans le compartiment anodique du réacteur électrochimique, ledit compartiment anodique contenant un support liquide dans lequel sont présentes en suspension des particules actives électrochimiquement et en ce que simultanément ou successivement on soumet le milieu résultant de l'introduction de ladite composition aqueuse, à un potentiel d'oxydation et à l'action d'ultrasons.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les substances organiques notamment oxydables présentent des fonctions alcooliques.

3. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que les substances organiques sont choisies parmi les dérivés alcooliques, les dérivés phénoliques, les dérivés osidiques.

4. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la ou les substances organiques sont présentes dans le milieu jusqu'à 10^{-2} M environ.

5. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules électrochimiquement actives sont choisies parmi les oxydes métalliques.

6. Procédé de traitement selon la revendication 5, caractérisé en ce que les oxydes métalliques conducteurs électroniques sont choisis parmi MnO_2, PbO_2, SnO_2, Fe_3O_4, les perovskites, les spinelles.

7. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites particules électrochimiquement actives sont présentes dans le milieu dans une proportion comprise entre 1 à 10 g.

8. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH du milieu est supérieur à environ 7 en début de réaction.

9. Procédé de traitement selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pH du milieu est compris entre 8 et 14 en début de réaction.

10. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le potentiel d'oxydation est compris entre 500 mv/ECS et 2000 mv/ECS dans le cas d'un contrôle potentiostatique et la densité de courant anodique est comprise entre 5 mA/cm^2 et 200 mA/cm^2 de surface apparente du collecteur anodique.

11. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fréquence des ultrasons est comprise entre 16 kHz et 500 kHz.

12. Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, suite à l'application du potentiel d'oxydation, on soumet le milieu à un second potentiel d'oxydation tel qu'il permet un dégagement d'oxygène, tout en continuant à appliquer les ultrasons.

13. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 12, utile notamment pour le traitement des effluents polluants.

14. Dispositif électrochimique à électrolyte liquide, notamment pour mettre en œuvre le procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend un compartiment cathodique (3), un compartiment anodique (2), lesdits compartiments étant séparés par un séparateur (4), ledit compartiment anodique comportant un collecteur de courant (5), un générateur à ultrasons (10), un moyen d'agitation et un moyen d'introduction (8) d'une composition aqueuse comprenant une ou plusieurs substances organiques, l'électrolyte liquide du compartiment anodique comprenant des particules électrochimiquement actives en suspension.

FIG_1

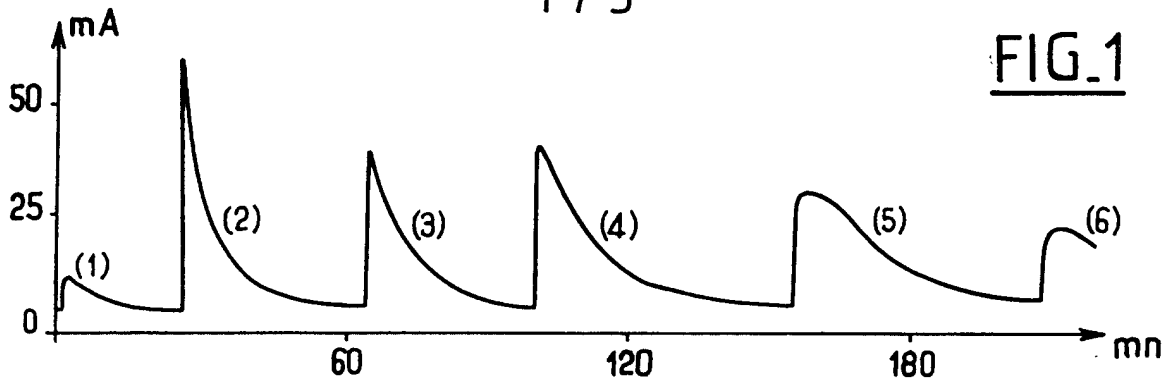


FIG_2

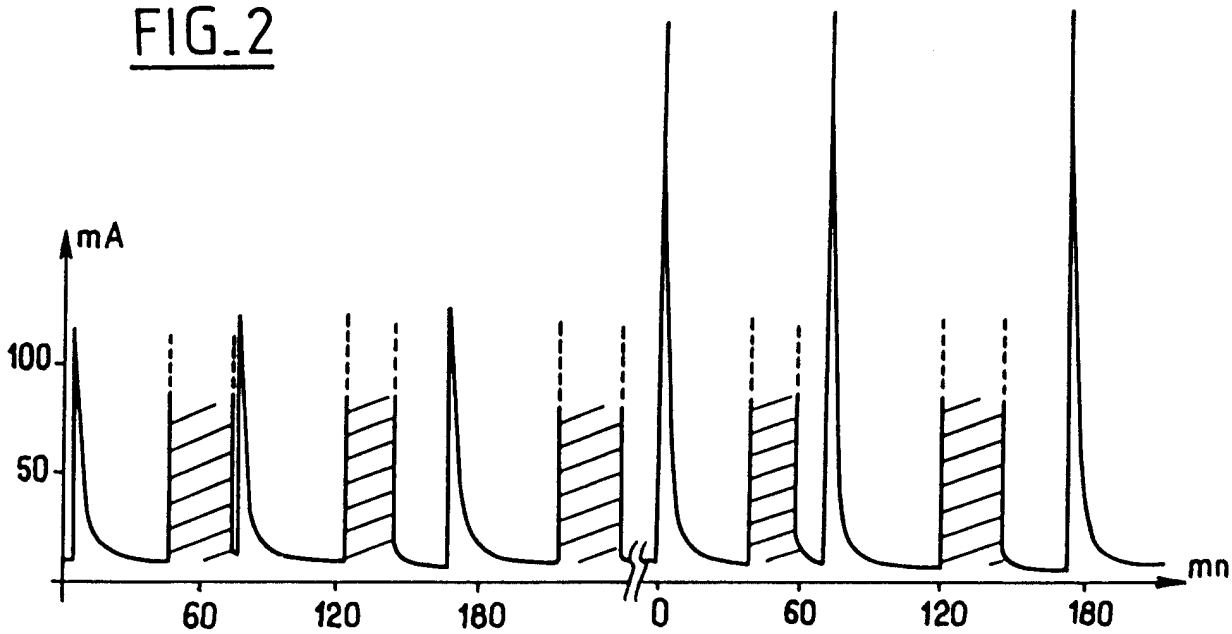
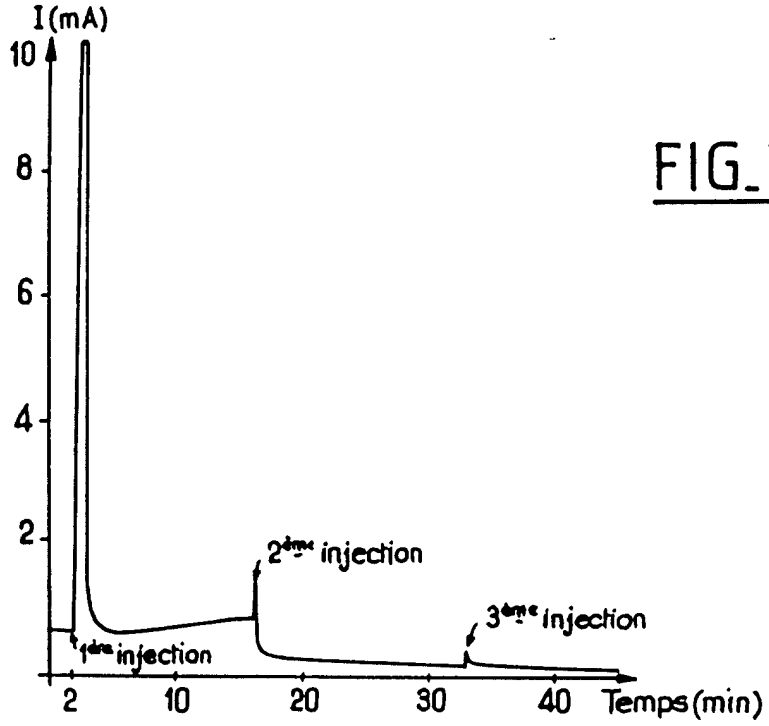


FIG_3



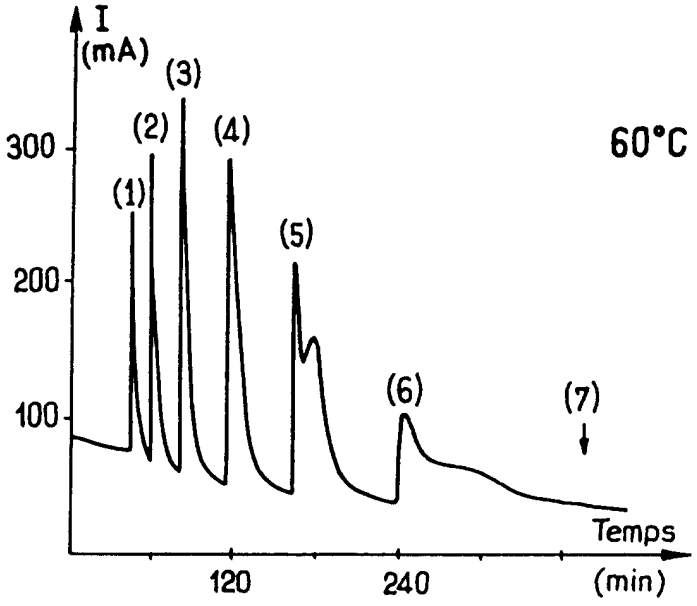

I
(mA)
300
200
100
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
60°C
Temps
120
240
(min)

FIG_4

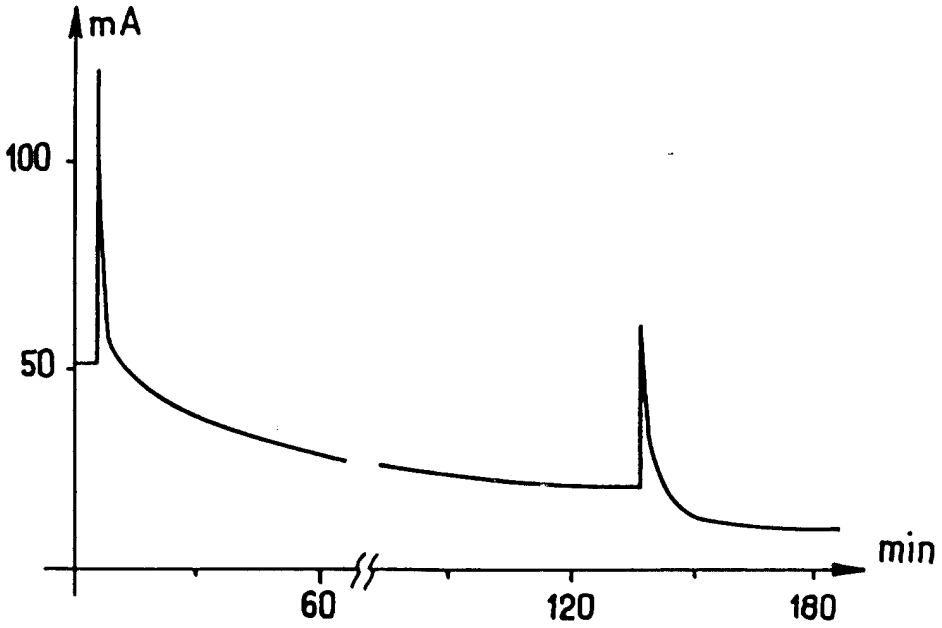

mA
100
50
min
60
120
180

FIG_5

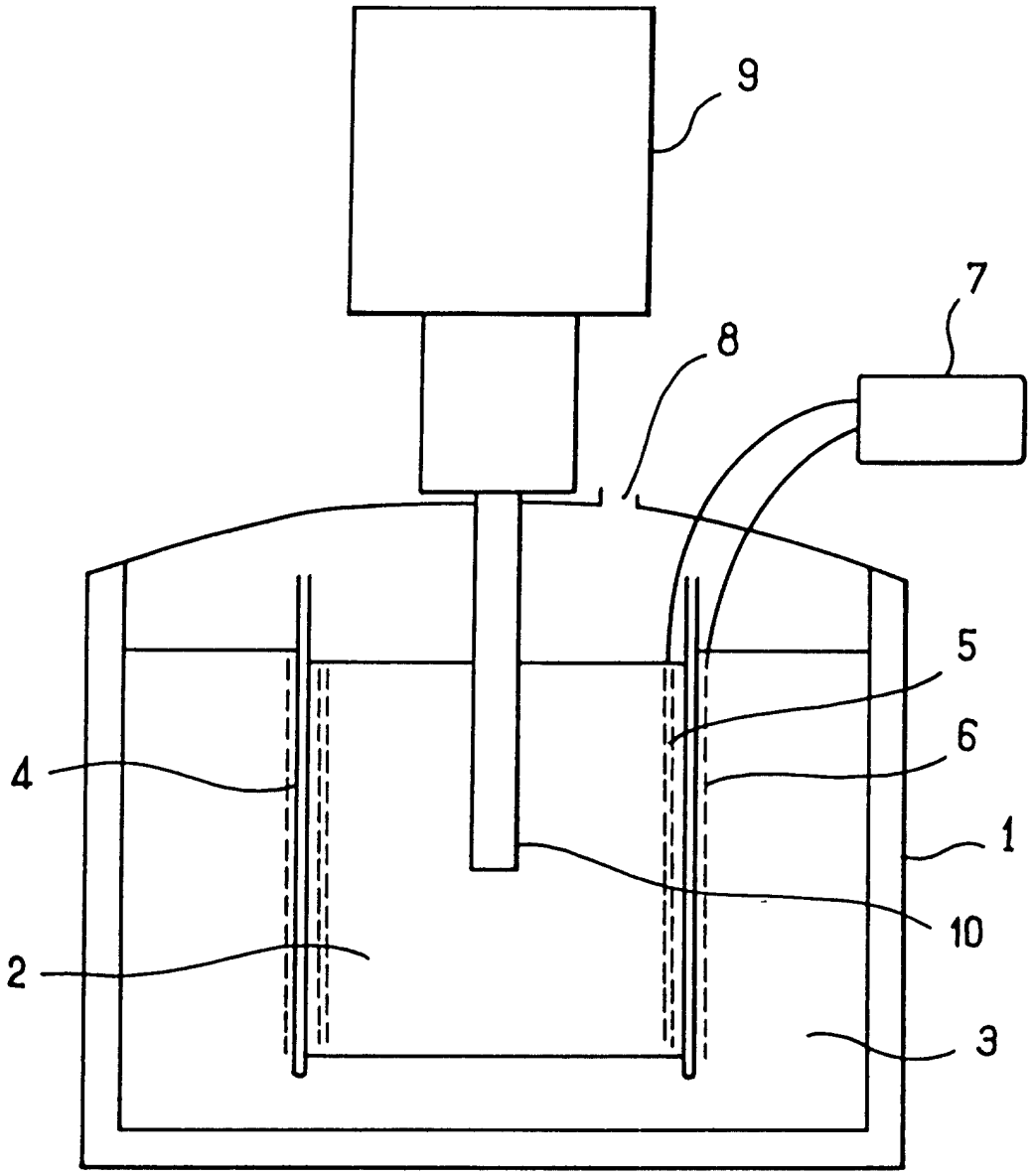


FIG.6