

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81870013.0

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 5/38**

(22) Date de dépôt: 16.02.81

C 25 D 21/12, C 25 C 1/20
C 25 C 7/06, G 03 D 3/06

(30) Priorité: 21.02.80 LU 82188

(43) Date de publication de la demande:
02.09.81 Bulletin 81/35

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

(71) Demandeur: **ESTEROL A.G.**
Gellertstrasse 24
CH-4052 Bâle(CH)

(72) Inventeur: **Vandenput, Pierre F.**
60 Rue de Beaumont
B-1338 Lasne(BE)

(72) Inventeur: **De Meester, Philippe A.**
Avenue des Grenadiers
B-1330 Rixensart(BE)

(72) Inventeur: **Heraly, Jean-Pierre J.**
Route de L'Etat 20
B-1338 Lasne(BE)

(74) Mandataire: **Vanderperre, Robert**
Bureau **VANDER HAEGHEN** 63 Avenue de la Toison d'Or
B-1060 Bruxelles(BE)

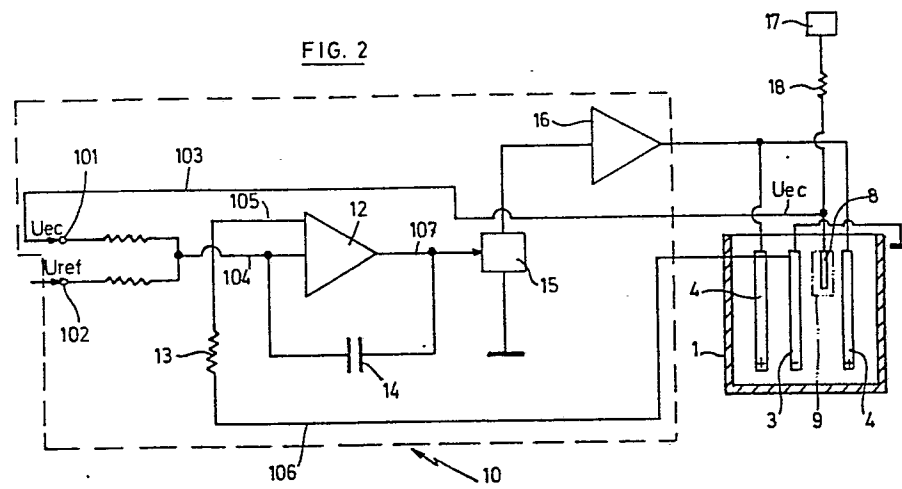
(54) **Procédé et appareil de traitement de bains photographiques.**

(57) Dans une cellule électrolytique comportant au moins une cathode (3), des anodes (4) et une électrode de contrôle (8) plongée dans le bain électrolytique au voisinage de la cathode servant d'électrode de travail, on règle l'intensité du courant d'électrolyse en mesurant la différence de potentiel entre la cathode (3) et l'électrode de contrôle (8). La régulation se fait à l'aide d'un dispositif de régulation (10) connecté à l'électrode de contrôle (8) et à ladite cathode (3). Avantageusement, le dispositif de régulation maintient le potentiel de l'électrode de contrôle constant par rapport au potentiel de la cathode.

EP 0 035 008 A2

./...

FIG. 2



Procédé et appareil de traitement de bains
photographiques.

La présente invention est relative à un procédé et
à un appareil pour le traitement d'un bain de fixateur
photographique, en vue d'en extraire l'argent sous
forme d'argent métallique par électrolyse dans un
5 bain comportant des électrodes, c'est-à-dire au moins
une cathode et des anodes.

On connaît un procédé et un appareil dans lesquels
on soumet un bain de fixateur à une électrolyse en
10 vue de récupérer l'argent sous forme métallique sur
au moins une cathode. Dans ce procédé et cet appareil
connus, le courant électrique d'électrolyse doit
présenter une intensité suffisamment faible pour
que l'on évite la sulfuration de l'argent. En raison
15 du fait que le courant d'électrolyse doit être faible,
la récupération de l'argent est loin d'être complète
et il arrive parfois que plus de 2 grammes/litre
d'argent soient perdus dans les bains de fixage
envoyés à l'égoût après leur électrolyse. Ceci se
20 traduit évidemment par une perte d'argent importante
sur le plan économique.

De plus, les législations des pays industrialisés
ne tolèrent plus l'évacuation à l'égoût de bains de
25 fixateurs photographiques contenant des sels d'argent.
Bien que les législations diffèrent d'un pays à
l'autre, on peut affirmer que la quantité maximale
que peuvent contenir les bains de fixateurs photo-
graphiques est de l'ordre de 0,1 mg d'argent par
30 litre d'eaux usées. En pratique, on se trouve donc
dans l'obligation de n'envoyer à l'égoût que des
bains sensiblement exempts d'argent, la mesure de la
teneur en argent de ces bains devant s'effectuer à

la sortie de l'appareil de développement photographique.

5 Dans un procédé connu de traitement d'un bain de
fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent
sous forme métallique, on soumet le bain de fixateur
photographique contenant un excès d'un agent anti-
oxydant à une électrolyse de manière à assurer le
10 dépôt d'argent métallique sur au moins une cathode
disposée entre deux anodes dans le bain électrolytique,
soumis à une turbulence, le pH étant maintenu à
environ 3,5 à 4,5 et le courant d'électrolyse étant
soumis dans ce bain à une régulation en fonction de
sa teneur en argent, l'intensité du courant étant
15 amenée à diminuer à mesure que la teneur en argent du
bain décroît. Le bain électrolysé peut être utilisé
à nouveau comme bain de fixateur photographique.

20 La différence de potentiel à appliquer aux électrodes
au cours de l'électrolyse doit comprendre au moins
la différence de potentiel pour vaincre la résistance
ohmique de la cellule d'électrolyse, la polarisation
de concentration due aux gradients de concentration
dans l'électrolyte et la surtension inhérente à la
25 vitesse des réactions se produisant aux électrodes.

Si on applique une différence de potentiel trop élevée
aux électrodes lors de l'électrolyse, il se produit
à l'endroit des électrodes des réactions secondaires
30 qui nuisent à la pureté et à la qualité du dépôt
d'argent sur la cathode. Il peut éventuellement se
former un précipité indésirable de sulfure d'argent
dans le bain de fixateur photographique.

35 La vitesse d'électrolyse est liée au courant d'élec-
trolyse et par conséquent à la différence de potentiel
appliquée aux électrodes. Pour effectuer l'électrolyse

assez rapidement, tout en évitant des réactions secondaires dans le bain de fixateur photographique à de faibles concentrations d'argent, on modifie le courant d'électrolyse au cours de l'opération.

5

On connaît des appareils de traitement de bains de fixateurs photographiques dans lesquels le courant électrique d'électrolyse est réglé au cours de l'électrolyse, soit en fonction de la concentration en argent du bain de fixateur photographique, soit en fonction de la résistivité de la cellule d'électrolyse, soit encore en fonction de la surtension à la cathode. Ces appareils connus ont les inconvénients suivants.

10

15

Les appareils connus basés sur la mesure de la concentration en argent sont coûteux et complexes.

20

Les appareils connus basés sur la mesure de la variation de la résistivité du bain au cours de l'électrolyse ne donnent qu'une mesure relative de l'épuisement du bain. La résistivité de la cellule d'électrolyse varie avec la composition du bain. Il est donc nécessaire de régler l'appareil avant chaque traitement en fonction de la quantité exacte d'antioxydant et autres produits ajoutés au bain de fixateur photographique. De plus, il est indispensable de maintenir le bain à une température constante, d'où la nécessité d'un thermostat.

25

30

Les appareils connus basés sur la mesure de la surtension à la cathode utilisent une électrode de référence reliée par un pont de nitrate d'argent placé au voisinage de la cathode et permettent de contrôler l'électrolyse jusqu'à des concentrations en argent très faibles. Ce système implique cependant l'obligation d'utiliser un ensemble de jonctions liquides d'électrolytes différents, tels que nitrate

35

d'argent et par exemple du chlorure de mercure, lorsqu'on fait usage d'une électrode de référence au calomel. La migration d'ions différents provoque, lors de l'électrolyse, des phénomènes irréversibles qui modifient la valeur de la surtension aux jonctions d'électrolytes.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients décrits ci-dessus par un procédé selon lequel on règle l'intensité du courant d'électrolyse en mesurant à la fois la résistivité de la cellule d'électrolyse et la surtension aux électrodes par la différence de potentiel entre une électrode de contrôle plongée dans le bain électrolytique et une cathode servant d'électrode de travail.

Suivant une particularité de l'invention, on règle avantageusement le courant d'électrolyse en fonction de la différence de potentiel entre une électrode de contrôle, composée de carbone pur et plongée dans le bain électrolytique, et une cathode servant d'électrode de travail, la tension de l'électrode de contrôle étant maintenue à une valeur de référence constante.

L'appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique suivant l'invention, qui comporte, en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, comme électrodes, au moins une cathode et des anodes, ainsi qu'une électrode de contrôle, est caractérisé essentiellement en ce que l'électrode de contrôle est composée de carbone pur et est plongée dans le bain électrolytique agité à proximité de ladite ou d'une cathode servant d'électrode de travail, et en ce qu'il comprend un dispositif de régulation connecté à l'électrode de contrôle et ladite cathode et agencé

pour régler le courant d'électrolyse en fonction de la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et ladite cathode.

- 5 En particulier, le dispositif de régulation du courant d'électrolyse comprend un montage additionneur connecté pour additionner le potentiel de l'électrode de contrôle et un potentiel de référence prédéterminé; un montage comparateur/intégrateur ayant une entrée
- 10 connectée à la sortie du montage additionneur et une seconde entrée connectée pour recevoir le potentiel de ladite cathode, ledit montage étant agencé pour intégrer la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et le potentiel de référence et pour comparer
- 15 la valeur intégrée au potentiel de la cathode en sorte de produire un signal de commande, et un générateur de courant connecté pour fournir le courant d'électrolyse en réponse audit signal de commande du montage comparateur/intégrateur.

20

Le procédé et l'appareil de traitement de bains de fixateurs photographiques suivant l'invention présentent les avantages suivants :

1. la différence de potentiel entre l'électrode de
- 25 contrôle et la cathode de travail est une mesure précise et continue à la fois de la résistivité du bain électrolytique, d'habitude assez faible, et de la surtension à la cathode de travail, ce qui n'est pas le cas dans les procédés qui font parfois intervenir deux électrodes de contrôle;
- 30 2. l'absence de jonctions liquides d'électrolytes supprime les réglages de l'appareil avant chaque traitement de bain de fixateur photographique en fonction des phénomènes irréversibles qui modifient la valeur de la surtension des jonctions;
- 35 3. L'appareil ne nécessite aucun réglage même si la composition des bains de fixateurs photographiques à traiter varie;

4. l'appareil ne nécessite pas le maintien d'une température constante au cours de l'électrolyse.

5 D'autres particularités et détails de l'invention ressortiront de la description qui suit dans laquelle il est fait référence aux dessins schématiques ci-annexés, dans lesquels :

- 10 - la figure 1 est une vue en perspective avec brisures partielles d'une cellule d'électrolyse utilisée suivant l'invention;
- la figure 2 est une vue schématique du dispositif régulation du courant d'électrolyse suivant l'invention.

15 Dans ces différentes figures, les mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

20 Le procédé et l'appareil suivant l'invention visent à extraire l'argent contenu dans un bain de fixateur photographique au fur et à mesure de la saturation de ce bain en argent, en vue de prolonger la durée d'utilisation de ce bain. L'appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique suivant l'invention, représenté à la figure 1, comprend, de manière
25 connue, une cellule d'électrolyse 1 montée en aval d'une enceinte (non représentée) dans laquelle s'effectue le fixage d'un film photographique et dont le trop plein est envoyé par une conduite 2 dans la cellule d'électrolyse 1.

30 Comme le montre la figure 1, la cellule d'électrolyse 1 suivant l'invention contient au moins une cathode 3 sous forme d'une plaque, par exemple en acier inoxydable, disposée entre deux anodes 4 constituées, par
35 exemple, par des plaques en graphite de densité élevée et de grande pureté. La cathode 3 et les anodes 4 sont maintenues en place et guidées dans la cellule

d'électrolyse 1 par des moyens connus (non montrés).

Dans chacun des intervalles entre la cathode 3 et les anodes 4 est prévu un dispositif d'agitation de l'électrolyte pouvant être constitué par un tube plongeant 5 dont l'extrémité supérieure est recourbée comme montré en 6. A ce tube plongeant dont l'extrémité inférieure est trouée pour permettre l'entrée d'électrolyte dans le tube, est relié un tuyau 7 alimentant ce tube 5 en air comprimé provenant d'une source d'air comprimé, non montrée. L'air comprimé amené à la partie inférieure du tube plongeant 5 est expulsé en mélange avec du fixateur liquide par l'extrémité libre 6, en créant une agitation ou turbulence permanente dans les intervalles entre la cathode 3 et les anodes 4, de telle sorte que les ions argent se trouvant dans le bain électrolytique soient amenés à proximité de la ou des cathodes 3 afin de s'y fixer. Entre la cathode 3 et une des anodes 4 est placée une électrode de contrôle 8 plongeant dans le bain électrolytique. Cette électrode qui a un potentiel déterminé par rapport à la cathode, joue un rôle qui sera expliqué plus loin.

La cathode 3, les deux anodes 4 et l'électrode de contrôle 8 sont reliées par des conducteurs électriques à un dispositif de commande monté dans un boîtier (non représenté) dans lequel est également monté le dispositif d'alimentation en air comprimé.

Le bain de fixateur photographique utilisé dans le procédé suivant l'invention est avantageusement une solution aqueuse contenant environ 100 à 200 g/l de thiosulfate d'ammonium ou de sodium et de 0 à 50 g/l de thiocyanate d'ammonium, ainsi qu'un excès de sulfite de sodium pouvant atteindre une concentration

de 60 g/l. Ce bain contient également un agent tannant connu, à une concentration de départ qui peut atteindre 15 g/litre, cette concentration étant habituellement comprise entre environ 5 et 15 g/litre. Le pH du bain
5 de fixage photographique est maintenu à une valeur d'environ 3,5 à 4,5 en y ajoutant, le cas échéant, une petite quantité d'un acide, tel que l'acide acétique.

11 est évident qu'au lieu de comporter une cathode 3
10 et deux anodes 4, la cellule d'électrolyse 1 pourrait contenir un plus grand nombre de cathodes et d'anodes, le nombre d'anodes étant toujours supérieur d'une unité au nombre de cathodes.

15 Comme on l'a signalé plus haut, le courant d'électrolyse dans la cellule d'électrolyse 1 est soumis à une régulation en fonction de la teneur en argent du bain électrolytique en sorte que le courant
20 diminue lorsque la teneur en argent du bain électrolytique devient inférieure à une valeur faible prédéterminée, par exemple 0,5-2 g/l. Cette régulation est assurée à partir du potentiel de l'électrode de contrôle 8 par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation 10 illustré schématiquement à la figure 2.
25 Ce dispositif est organisé pour maintenir le potentiel U_{ec} de l'électrode de contrôle 8 à une valeur de consigne prédéterminée et pour comparer ce potentiel au potentiel de la cathode 3 afin de régler le courant d'électrolyse. A cet effet, le potentiel U_{ec} de
30 l'électrode de contrôle 8 est appliqué par la ligne 103 à une borne 101 du dispositif de régulation 10. A une seconde borne 102 est appliqué le potentiel de référence ou de consigne prédéterminé U_{ref} . Les potentiels U_{ec} et U_{ref} sont de polarités opposées et
35 sont additionnés par un montage de résistances 11 : la somme de ces potentiels est appliquée à une

première entrée 104 d'un amplificateur opérationnel 12. Une seconde entrée 105 de cet amplificateur reçoit le potentiel U_c de la cathode 3 par la ligne 106 à travers la résistance 13. Un condensateur d'intégration 14 se trouve connecté en parallèle avec l'amplificateur 12.

Lorsque le potentiel U_{ec} est égal au potentiel de consigne U_{ref} en valeur absolue (ces potentiels sont de polarités opposés), le courant sur la ligne 104 est nul et la tension aux bornes du condensateur 14 se trouve à une valeur constante. La tension sur la ligne de sortie 107 de l'amplificateur 12 commande un générateur de courant 15 pour engendrer un courant qui, après amplification dans l'amplificateur 16, alimente les anodes 4 pour fournir le courant d'électrolyse.

Lorsque le potentiel U_{ec} devient inférieur en valeur absolue au potentiel de consigne U_{ref} , il apparaît sur la ligne 104 un courant qui charge le condensateur 14 et la tension de commande sur la ligne de sortie 107 varie; cette variation de tension a pour effet de faire varier le courant engendré par le générateur 15 et partant de réduire le courant d'électrolyse. Cette variation de courant tend à rétablir le potentiel de l'électrode de contrôle 8 et la différence de potentiel entre cette électrode et la cathode 3.

La loi qui régit la valeur de la différence de potentiel entre l'électrode de contrôle 8 et la ou les cathodes 3 revêtue(s) d'argent est exprimée par la relation suivante :

$$U_{ec} = U_{ec_0} - 59 \text{ mv} \times \log \frac{[Ag]}{[Ag]_{t_0}}$$

dans laquelle

- 5 U_{ec} est le potentiel de l'électrode de contrôle,
 U_{ec_0} est le potentiel de l'électrode de
contrôle au temps zéro,
 $[Ag]$ est la concentration en argent du bain au
10 temps considéré
 $[Ag]_{t_0}$ est la concentration en argent du bain
au temps zéro.

Avantageusement, le potentiel de référence U_{ref} est
15 choisi égal au potentiel que prendrait l'électrode
de contrôle 8 pour une concentration du bain électroly-
tique de l'ordre de 0,5 à 2g/l avec un courant d'
électrolyse nul. Le potentiel de référence U_{ref} est
par exemple de 300 à 600 millivolts.

20 L'électrode de contrôle 8 est avantageusement polarisée
par un faible courant, de 1 mA par exemple, pour
assurer une protection de cette électrode contre une
altération qui serait provoquée en surface. Cette
disposition avantageuse est illustrée à la figure 2
25 sur laquelle on voit que l'électrode 8 est connectée
à un générateur de tension 17 à travers une résistance
18.

L'électrode de contrôle 8 est protégée par une gaine 9,
30 par exemple en mousse, pour éviter une turbulence du
bain électrolytique au voisinage immédiat de cette
électrode, une telle turbulence pouvant avoir pour effet
de provoquer une variation indésirable du potentiel
de cette électrode.

35 Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux
détails décrits plus haut à titre d'exemple.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, dans lequel on soumet le bain de fixateur photographique agité contenant un antioxydant
5 à une électrolyse de manière à assurer le dépôt d'argent métallique sur au moins une cathode (3) disposée entre des anodes (4), une électrode de contrôle étant disposée à proximité de la cathode, caractérisé en ce qu'on règle l'intensité du courant d'électrolyse en mesurant à la fois
10 la résistivité de la cellule d'électrolyse et la surtension aux électrodes par la différence de potentiel entre une cathode servant d'électrode de travail (3) et l'électrode de contrôle (8).

2. Procédé suivant la revendication 1,
15 caractérisé en ce qu'on règle le courant d'électrolyse en fonction de la différence de potentiel entre une cathode servant d'électrode de travail (3) et l'électrode de contrôle (8), la tension de l'électrode de contrôle étant maintenue à une valeur de référence prédéterminée
20 (Uref).

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on maintient le potentiel de l'électrode de contrôle (8) à une valeur (Uref) égale à celle qu'elle prendrait dans le
25 cas où la teneur en argent du bain électrolytique serait descendue à environ 0,5 à 2g/l, lorsque le courant d'électrolyse est nul.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on maintient le potentiel de l'
30 électrode de contrôle (8) à une valeur de référence d'environ 300 à 600 millivolts.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on inhibe l'agitation du bain électrolytique au voisinage de
35 l'électrode de contrôle.

6. Appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique par le procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, cet appareil comprenant
5 une cellule d'électrolyse comportant, comme électrodes, au moins une cathode et des anodes ainsi qu'une électrode de contrôle, caractérisé en ce que l'électrode de contrôle (8) est composée de carbone pur et est plongée dans le bain électrolytique agité à proximité de ladite ou d'une
10 cathode (3) servant d'électrode de travail, et en ce qu'il comprend un dispositif de régulation (10) connecté à l'électrode de contrôle et à ladite cathode et agencé pour régler le courant d'électrolyse en réponse à la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle
15 et ladite cathode.

7. Appareil suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le dispositif de régulation (10) est agencé pour maintenir le potentiel de l'électrode de contrôle (8) pratiquement constant par rapport au
20 potentiel de ladite cathode (3).

8. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que le dispositif de régulation (10) comprend un montage additionneur (11) connecté pour additionner le potentiel (U_{ec}) de l'élec-
25 trode de contrôle (8) et un potentiel de référence prédéterminé (U_{ref}); un montage comparateur/intégrateur (12,14) ayant une entrée (104) connectée à la sortie du montage additionneur (11) et une seconde entrée (105) connectée pour recevoir le potentiel de ladite cathode
30 (3), ledit montage étant agencé pour intégrer la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et le potentiel de référence et pour comparer la valeur intégrée au potentiel de la cathode en sorte de produire un signal de commande, et un générateur de courant (15,16)
35 connecté pour fournir le courant d'électrolyse en réponse audit signal de commande du montage comparateur/intégrateur (12,14).

9. Appareil suivant l'une quelconque des

revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif (17, 18) pour polariser l'électrode de contrôle (8).

10. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'électrode de contrôle (8) est munie de moyens de protection (9) évitant l'agitation du bain électrolytique au voisinage de cette électrode.

1/2

FIG. 1