11 Numéro de publication:

0 183 602

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85402201.9

21) Numero de depot: 85402201.9

22 Date de dépôt: 14.11.85

(5) Int. Cl.4: C 25 C 1/20 C 25 C 7/00

(30) Priorité: 15.11.84 FR 8417453

43 Date de publication de la demande: 04.06.86 Bulletin 86/23

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

71 Demandeur: COMPTOIR LYON-ALEMAND - LOUYOT 13 rue de Montmorency F-75139 Paris Cédex 03(FR) 11, Rue Paul Bert F-75011 Paris(FR)

(72) Inventeur: Storck, Alain 4, Square A. Briand F-54500 Vandoeuvre-Les-Nancy(FR)

72 Inventeur: Valentin, Gérard 59, Rue Pasteur F-54220 Malzeville(FR)

(72) Inventeur: Giron, Mario 79, Rue Gambetta Résidence Les Charmettes Bat. C F-54130 Saint-Max(FR)

74 Mandataire: Combe, André et al, CABINET BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam F-75008 Paris(FR)

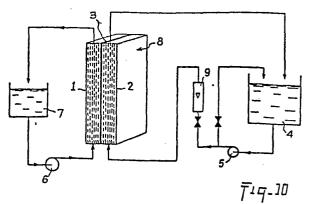
54 Procédé et dispositif pour la récupération de l'argent des bains de fixage.

(5) La présente invention concerne un procédé de récupération d l'argent contenu dans un bain de fixage par électrolyse de ladite solution dans un électrolyseur dont le compartiment cathodique contient une cathode volumique et est séparé du compartiment anodique par une membrane échangeuse d'ions; elle concerne aussi un dispositif pour la mise en oeuvre dudit procédé, ledit dispositif comportant:

un compartiment anodique (1) comportant de préférence une anode volumique et alimenté en électrolyte à partir d'un bac (7) et d'une pompe (6)

- un compartiment cathodique (2) comportant une cathode volumique et alimenté en bain de fixage à traiter à partir d'un bac (4) et d'une pompe (5)

- et un membrane échangeuse d'ions (3).



Procédé et dispositif pour la récupération de l'argent des bains de fixage.

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la récupération de l'argent contenu dans les bains de fixage. Dans les procédés photographiques noir et blanc, seule une fraction de l'argent contenu sur le film demeure sur le cliché après révélation et fixage.

En effet, au cours de l'opération de fixage, les cristaux d'halogénure d'argent non exposés à la lumière, donc non réduits, sont dissous dans une solution complexante, souvent constituée d'hyposulfite, appelée fixateur.

Cette solution à base d'hyposulfite se charge progressivement en argent et son activité va petit à petit en décroissant.

Quand la concentration argent atteint plusieurs g/l (par exemple 5 à 10 g/l), il convient soit d'éliminer le fixateur après avoir récupéré tout l'argent, soit d'éliminer seulement une partie de l'argent et cela sans altérer les propriétés du bain, ce qui autorise le recyclage et le réemploi du fixateur, donc conduit à une économie substantielle de produits chimiques.

Pour extraire l'argent d'un bain de fixateur usé, les techniques électrochimiques sont très largement utilisées, dans la mesure où elles permettent tout à la fois de traiter des solutions dont la concentration argent est de plusieurs g/l, de conserver toutes les propriétés fixatrices au bain régénéré et enfin de ne pas introduire d'ions étrangers comme les procédés de réduction chimique.

La récupération de l'argent par des techniques d'électrolyse à partir des bains de fixateur est utilisée couramment, mais
elle présente en général l'inconvénient de ne pouvoir conduire à
des récupérations totales de l'argent sans dégradation du fixateur
et sans apparition de produits sulfurés à la cathode, voire même
un dégagement de vapeurs sulfureuses.

Il a été trouvé, et c'est là l'objet de la présente invention, que l'on pouvait améliorer considérablement les procédés connus de récupération de l'argent contenu dans un bain de fixage des clichés par les techniques électrochimiques en utilisant un électrolyseur à configuration perpendiculaire comportant un compartiment cathodique alimenté à l'aide dudit bain de fixage comprenant une électrode

10

5

20

15

25

30

35

14

volumique fixe à forte porosité, ledit compartiment cathodique étant séparé du compartiment anodique voisin au moyen d'une membrane échangeuse d'ions.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par l'emploi des techniques suivantes :

5

10

15

. m.

- 1) ledit électrolyseur est séparé en deux compartiments par une membrane échangeuse d'ions; l'existence de cette
 membrane permet notamment de pouvoir obtenir, par traitement d'un
 bain donné, des concentrations résiduelles en argent très faibles
 (de l'ordre de quelques parties par million), et cela pour une
 durée de traitement compatible avec une exploitation industrielle,
 et évite toute pollution du bain par les produits d'oxydation
 anodiques qui sont normalement libérés lors du traitement. La nature
 exacte de la membrane échangeuse d'ions est peu importante et on
 peut utiliser des membranes de type anionique ou cationique.
- 2) Le compartiment cathodique de l'électrolyseur comporte - ou est constitué par - une électrode volumique fixe : on appelle électrode volumique une électrode dans le volume de laquelle le bain électrolyte circule ; une telle électrode s'oppose aux électrodes de surface dans lesquelles seule la surface extérieure 20 de l'électrode est en contact avec le bain. Cette électrode volumique est fixe. On sait qu'il existe des électrodes volumiques réalisées par un lit fluidisé d'un matériau conducteur dans le bain d'électrolyse ; ces électrodes à lit fluidisé présentent de grandes surfaces spécifiques (5 000 m²/m³), de bonnes proprié-25 tés de transfert de matière mais le mouvement continuel des grains nuit à la propagation du courant électrique dans la matrice métallique ; il en résulte une non-uniformité de la réactivité électrochimique locale liée aux distributions de potentiel au sein de la 30 matrice métallique ainsi que de l'électrolyte; or, de telles électrodes à lit fluidisé ne conviennent pas dans la présente invention et c'est pourquoi on a choisi des électrodes volumiques fixes.Ces électrodes volumiques fixes sont de préférence constituées d'un empilement de grilles métalliques en métal déployé. La porosité d'une électrode tridimensionnelle (fraction de volume occupée par la phase liquide) 35 joue un rôle essentiel à la fois sur les phénomènes de colmatage

- 10

15

20

25

30

35

¥ -

(lors de l'opération de dépôt cathodique ou/et en présence d'impuretés solides présentes au sein des bains) et sur la distribution du courant et donc la surtension électrochimique, dont la valeur impose la sélectivité du processus.

Les électrodes volumiques à forte porosité possèdent une capacité plus importante de récupération d'argent et les puissances mécaniques nécessaires au pompage de l'éléctrolyte s'en trouvent diminuées.

Il est bien connu que la conductibilité électrique équivalente γ d'un électrolyte présent dans une structure poreuse peut être reliée à la conductibilité vraie $\gamma_{\rm o}$ par l'intermédiaire de la porosité ϵ suivant la relation $\gamma = \gamma_{\rm o} \frac{2\epsilon}{3-\hat{\epsilon}}$.

Par conséquent, plus ε est élevée, plus γ est proche de γ_0 : une forte valeur de la porosité permet donc de limiter les chutes ohmiques de potentiel au sein de l'électrolyte et de réduire les écarts de surtension.

On utilisera donc des électrodes volumiques fixes à forte porosité.

- 3) Le compartiment anodique de l'électrolyseur peut être quelconque; mais il est de préférence constitué également d'une électrode volumique poreuse qui est parcourue par un électrolyte convenable contenant de préférence du thiosulfate de sodium et du bisulfite de sodium.
- 4) Lorsque l'on fait fonctionner l'électrolyseur tel que défini ci-dessus, il a été trouvé qu'il était très souhaitable que ledit électrolyseur soit de type perpendiculaire, c'est-à-dire que la direction de circulation des électrolytes soit alors perpendiculaire à la direction du courant électrique, ce qui permet, entre autres avantages, d'accroître le temps de séjour de l'électrolyte cathodique dans le réacteur, donc la conversion du réactif. Cette structure a par ailleurs l'avantage de limiter les variations de la surtension électrochimique, donc d'éviter l'apparition de réactions parasites sur la cathode, mais aussi d'augmenter les vitesses de transfert de matière, donc de diminuer le temps nécessaire au traitement électrochimique.
- Le procédé et le dispositif décrits ci-dessus peuvent être utilisés de deux manières, à savoir :

10

15

20

25

30

35

- soit récupérer l'argent des bains de fixage photographiques jusqu'à ce que la concentration en argent de ces bains atteigne 1 à 2 g/1; à ce stade, compte tenu de la non-pollution du bain, on peut recycler le bain traité et le réutiliser directement;
- soit traiter le bain de fixage photographique jusqu'à la récupération complète de l'argent.

La présente invention concerne également l'ensemble du dispositif utilisable pour la mise en oeuvre du procédé. Cet ensemble est représenté, de façon non limitative, sur les figures 10, 11 et 12.

La figure 10 représente un dispositif d'ensemble selon l'invention.

Les figures 11 et 12 représentent un agencement particulièrement souhaitable de l'électrolyseur et du dispositif d'ensemble (schéma 1).

L'électrolyseur comporte deux compartiments (1) et (2) où sont logées les électrodes qui sont constituées par une matière poreuse conductrice de très forte porosité. Les deux compartiments sont séparés par une membrane échangeuse d'ions (3). La solution de fixage contenant l'argent est stockée dans le bac (4). Une pompe (5) assure la circulation en continu de cette solution dans le compartiment cathodique (2). Dans le compartiment anodique (1) une seconde pompe (6) permet la circulation d'une autre solution à partir d'un second bac de stockage (7). En cours d'électrolyse l'argent métallique se dépose sur la structure poreuse réalisée par un empilement de grilles cathodiques (8). La direction de circulation des électrolytes est alors perpendiculaire à la direction du courant électrique. En (9), on a fait figurer un débitmètre.

Plus précisément, <u>un exemple</u> de construction d'électrolyseur peut être le suivant : les compartiments anodiques (1) et cathodiques (2) sont rectangulaires et ont une hauteur de 45 cm et une largeur de 15 cm, l'épaisseur de chacun des compartiments étant de 0,6 cm avec une vitesse ascendante de circulation des électrolytes de quelques centimètres par seconde. Le séparateur (3) est une

οŢ

membrane échangeuse d'ions laissant passer certains anions : c'est une membrane d'électrodialyse d'épaisseur 500 µm. Les électrodes (1) et (2) sont réalisées par un empilement de 8 grilles de métal déployé en mailles 6 x 50 x 40 en acier inoxydable assurant une porosité de 80 %.

Les amenées de courant sont placées sur les parois externes de la cellule et assurent le serrage de l'empilement. Au bas de l'empilement, la distribution uniforme de l'électrolyte est assurée par une plaque perforée. Lors de la réalisation de l'empilement, les grilles de métal déployé présentant une anisotropie sont placées perpendiculairement l'une sur l'autre. Une composition possible de l'anolyte peut être : thiosulfate de sodium 250 g/l, bisulfite de sodium 12,5 g/l et bromure de sodium 1.63 g/l.

La capacité de récupération d'un tel électrolyseur est d'environ 4 kg d'argent par litre de compartiment cathodique, ce qui correspond pour la configuration standard à une récupération de 1,9 kg d'argent en traitant 380 l de solution à 5 g/l, cela pour une consommation énergétique de 0,4 kWh/kg d'argent.

Un électrolyseur spécifique peut être agencé comme représenté sur la figure ll, et le schéma d'ensemble peut être du type représenté sur la figure 12.

Sur cesfigures, on a indiqué :

- 10 Cuve étanche en PVC contenant l'ensemble des appareils de fonctionnement.
- 11 Compartiment réservé aux parties électriques et aux pompes.
- 12 Plaque support recevant le grillage anodique avec les entrées.
- 13 Grillage anodique métallique.
- 14 Membrane séparant de façon étanche les compartiments anodique 30 et cathodique.
 - 15 Plaque support recevant le grillage cathodique avec les entrées et sorties du liquide cathodique.
 - 16 Grillage cathodique.

5

10

15

20

25

- 17 Alimentation électrique de la cathode.
- 35 18 Alimentation électrique de l'anode.
 - 19 Sortie du liquide anodique.

- 20 Sortie du liquide cathodique.
- 21 Tuyauterie d'arrivée du liquide cathodique entre la plaque support (15) et la pompe (25).
- 22 Tuyauterie d'arrivée du liquide anodique entre la plaque support (12) et la pompe (26).
- 23 Réservoir de liquide cathodique.
- 24 Réservoir de liquide anodique.

- 25 Pompe de circulation du liquide cathodique.
- 26 Pompe de circulation du liquide anodique.
- 27 Détecteur de niveau du liquide cathodique pour le remplissage par la pompe (30) du réservoir (23).
 - 28 Détecteur de niveau minimal du liquide cathodique donnant l'information d'arrêt de la pompe de vidange (35) et le remplissage par la pompe (30) du réservoir.
- 15 29 Réservoir tampon de volume supérieur au réservoir cathodique.
 - 30 Pompe de circulation sur réservoir tampon.
 - 31 Redresseur de courant.
 - 32 Vidange sur cuve anodique.
 - 33 Vidange sur réservoir tampon.
- 20 34 Vidange sur cuve cathodique.
 - 35 Pompe de vidange cathodique.
 - 36 Détecteur de niveau sur réservoir tampon.
 - 37 Poignée de grille cathodique.

La circulation des liquides est la suivante :

- a) La pompe de circulation du liquide cathodique (25) est alimentée par le réservoir (23). Le liquide traverse le grillage cathodique (16) par l'intermédiaire de la tuyauterie d'arrivée du liquide cathodique (21). Après son passage dans le grillage, le liquide cathodique se déverse dans le réservoir par la sortie (20).
 - b) La pompe de circulation du liquide anodique (26) est alimentée par le réservoir (24).

Le liquide traverse le grillage anodique (13) par l'intermédiaire de la tuyauterie d'arrivée du liquide anodique (22). Après son passage dans le grillage, le liquide anodique se déverse dans le réservoir par la sortie (19).

c) - Le débit de la pompe cathodique est de 30 1/min, celui de la pompe anodique est de 10 1/min.

La zone active de récupération est de 500 \times 250 mm. Le dispositif peut fonctionner de façon automatique en opérant comme suit :

Le liquide anodique est placé manuellement dans son compartiment. La solution à traiter en provenance du réservoir tampon (29) est transvasée dans le compartiment cathodique par l'intermédiaire de la pompe (30).

Lorsque le compartiment cathodique est plein, le détecteur de niveau (28) arrête la pompe (30).

5

. 10

15

20

25

30

¥.

L'appareil est alors prêt à fonctionner. Les pompes (25) et (26) ainsi que le redresseur (31) sont mis en service. Une temporisation permet de régler la durée du cycle de fonctionnement.

A la fin de ce cycle, le compartiment cathodique est vidangé par l'intermédiaire de la pompe (35), le compartiment cathodique peut alors recevoir une autre charge en attente dans le réservoir tampon.

Cette solution sera amenée automatiquement lorsque le niveau du liquide du réservoir sera plein, c'est-à-dire que le détecteur de niveau (36) sera sollicité.

Le réservoir (29) est plus grand que le réservoir (23).

La vidange du circuit anodique est faite manuellement. En fonction

de la richesse en argent des solutions traitées, le nombre des

cycles peut varier avant d'extraire les grilles cathodiques

pour récupérer les particules d'argent.

L'opération s'effectue en tirant sur la poignée (37) de la grille, après avoir déconnecté l'alimentation électrique (17).

Les grilles amovibles de cathode sont séparées et remises en place après récupération de l'argent, effectuée par secouage et brossage.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent les principales performances des procédé et dispositif selon l'invention. Exemple 1

35 Traitement de 10 1 de solution provenant d'un atelier d'art graphique.

La figure 1 représente l'évolution de la concentration en fonction du temps lors d'une électrolyse à différence de potentiel entre les électrodes constante, égale à 1,8 V, pour une solution de concentration initiale d'environ 1 500 mg/l. Après 30 min d'électrolyse, la concentration en argent est inférieure à 100 ppm, elle voisine les 10 ppm après 1 h d'électrolyse (figure 2).

Dans cette expérience, l'électrode cathodique est constituée par un empilement de 8 grilles de métal déployé, la vitesse de circulation de l'électrolyte dans le compartiment en présence de grilles est d'environ 11 cm/s.

Exemple 2

5

10

15

20

25

30

35

Traitement de 8 1 de solution provenant d'un laboratoire de radiographie.

Pour les mêmes conditions opératoires : grilles, tension entre électrodes : 1,8 V, vitesse de circulation de l'électrolyte = 11 cm/s, la décroissance de la concentration est encore plus rapide.

Après 60 min de traitement, la concentration est inférieure à 20 ppm alors que la concentration initiale de la solution était de 3,6 g/l.

La figure 3 représente l'évolution de la concentration en argent en fonction du temps d'électrolyse. Après 4 h d'électrolyse, à tension de cellule constante, la concentration résiduelle en argent est inférieure à 1 ppm.

Exemple 3

Traitement de 13,5 1 de solution synthétique, influence de l'intensité du courant.

Ces solutions de même composition que l'anolyte ont une concentration initiale voisine de 200 mg Ag/1.

La figure 4 représente l'évolution temporelle de la concentration pour des électrolyses dans la même configuration d'appareil (8 grilles cathodiques, membrane échangeuse d'anions, 8 grilles anodiques) pour une vitesse de circulation du catholyte plus faible = 4,4 cm/s et pour des électrolyses à intensité constante. Cette figure montre clairement qu'au tout début la concentration décroît linéairement en fonction du temps puis que, pour des temps de traitement suffisamment longs, l'amplitude des variations de concentration diminue progressivement.

On observe par ailleurs qu'un accroissement de l'intensité opératoire diminue le temps de traitement nécessaire pour obtenir une concentration donnée en argent.

Exemple 4

5

15

20

25

Traitement de 14 1 de solution synthétique, influence de la vitesse de circulation.

Cette fois, la concentration initiale de la solution est d'environ 120 mg/l, l'intensité du courant opératoire étant égale à 1,75 A. L'abaissement de concentration est d'autant plus rapide que la vitesse de circulation de l'électrolyte est grande (cf. figure 5).

Exemple 5

10 Influence de la vitesse de circulation du catholyte.

Cet exemple ainsi que les suivants correspondent à des opérations effectuées à intensité contrôlée, variable au cours du temps. A un instant quelconque, l'intensité est proportionnelle à l'intensité initiale, à la concentration en argent-mesurée par un capteur - et inversement porportionnelle à la concentration initiale.

L'ensemble des figures 6, 7 et 8 correspond à une configuration standard d'électrolyseur mais à trois vitesses de circulation de l'électrolyte dans le compartiment cathodique, respectivement 0,5 - 3,5 et 11,1 cm/s au sein des grilles.

L'examen de ces figures montre clairement que plus l'intensité opératoire est élevée, plus rapide est la baisse de concentration en argent.

Par ailleurs, l'évolution des rendements en courant correspondant à ces trois essais permet de déterminer pour chaque vitesse de circulation de l'électrolyte un ordre de grandeur de l'intensité du courant limite diffusionnel; on trouve

Vitesse interstitielle cm/s	Intensité limite A		
0,5	0,96 < I _L < 1,6		
3,5	3,6 < I _L < 4,93		
11,1	4,83 < I _L < 6,45		

30

Plus la vitesse de circulation de l'électrolyte est grande, plus l'intensité maximale admissible sans risque de sulfuration est élevée, donc plus rapide est le traitement électrochimique.

Exemple 6

Influence de l'épaisseur de l'électrode cathodique.

A partir des mêmes conditions initiales (volume de bain, concentration en argent), on a constaté que plus la surface de l'électrode est grande, plus l'intensité opératoire est élevée.

Toutefois, plus l'épaisseur de l'électrode dans le sens des lignes de courant est grande, plus mauvaise est la répartition de la surtension électrochimique.

10 Exemple 7

5

15

Influence de la nature de la membrane échangeuse d'ions.

La figure 9 représente les évolutions de la concentration en argent en fonction du temps d'électrolyse pour deux électrolyseurs qui diffèrent uniquement par la nature de la membrane échangeuse d'ions, l'une laisse passer les anions, l'autre les cations. Il n'y a pas alors de différence notable de la décroissance de la concentration en argent mais sur des expériences de longue durée l'une ou l'autre des membranes se révélera peut être plus efficace pour éviter la sulfuration du dépôt.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de récupération de l'argent contenu dans un bain de fixage des clichés utilisés notamment en photographie et en radiographie par des techniques électrochimiques utilisant un électrolyseur à configuration perpendiculaire caractérisé en ce que ledit électrolyseur comporte un compartiment cathodique, alimenté par ledit bain de fixage, comprenant une électrode volumique fixe à forte porosité, ledit compartiment cathodique étant séparé du compartiment anodique voisin au moyen d'une membrane échangeuse d'ions.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite électrode volumique est constituée par un empilement de grilles de métal déployé.

15

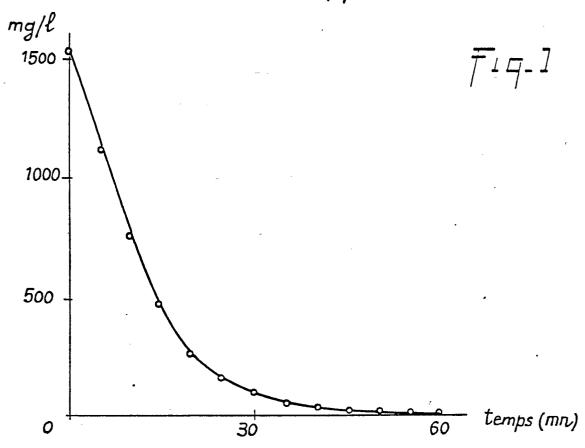
25

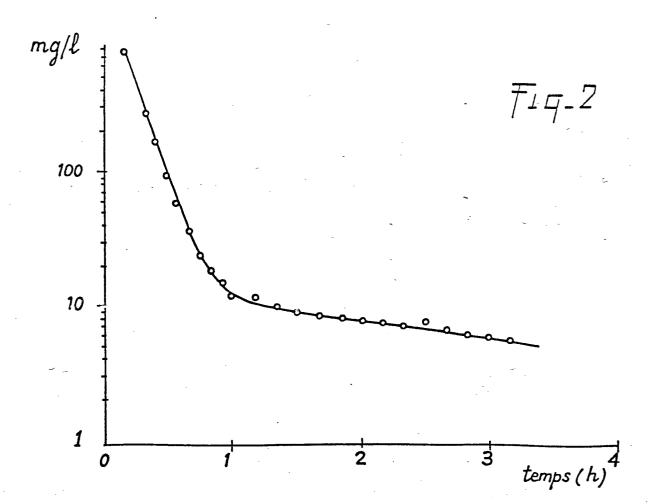
35

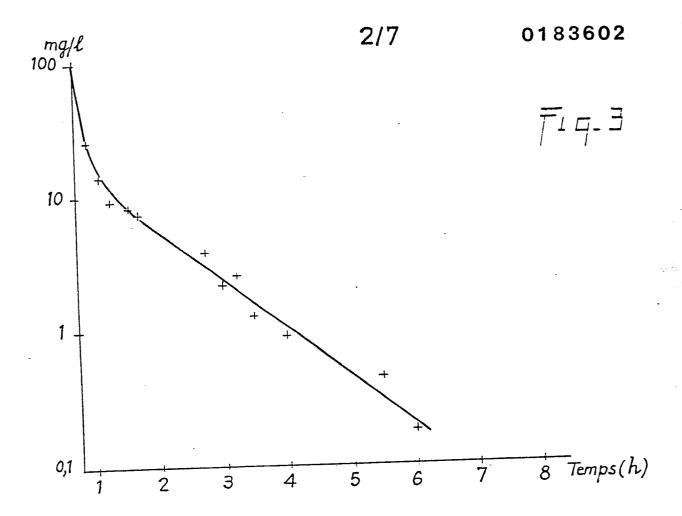
¥ -

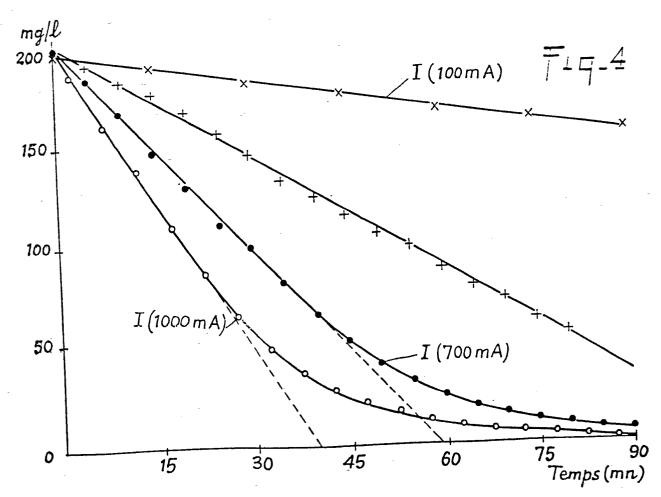
- 3. Procédé selon l'une des revendications let 2, caractérisé en ce que ledit bain de fixage est traité jusqu'à épuisement complet de l'argent qu'il contient.
- 4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caracrétisé en ce que ledit bain de fixage est traité de façon qu'il contienne une quantité suffisamment faible en argent pour pouvoir être recyclé.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liquide circulant à l'anode contient du thiosulfate de sodium, du bisulfite de sodium et du bromure de sodium.
 - 6. Dispositif d'électrolyse utilisable pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte :
 - un compartiment anodique (1) comportant de préférence une anode volumique et alimenté en électrolyte à partir d'un bac (7) et d'une pompe (6)
- un compartiment cathodique (2) comportant une cathode 30 volumique et alimenté en bain de fixage à traiter à partir d'un bac (4) et d'une pompe (5), et
 - une membrane échangeuse d'ions (3).
 - 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que la cathode volumique est réalisée par empilement de grilles en métal déployé.



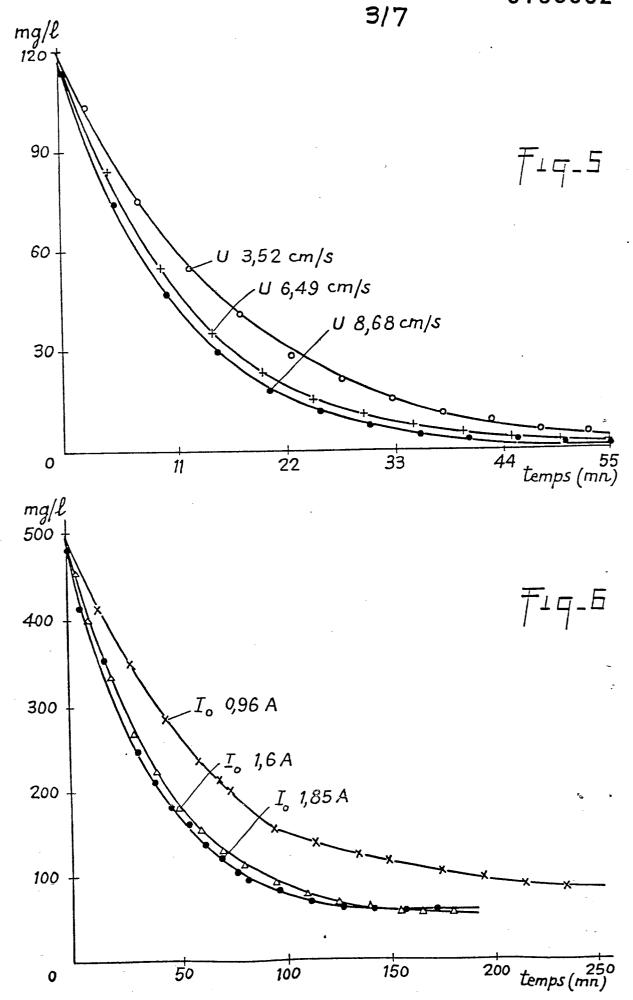


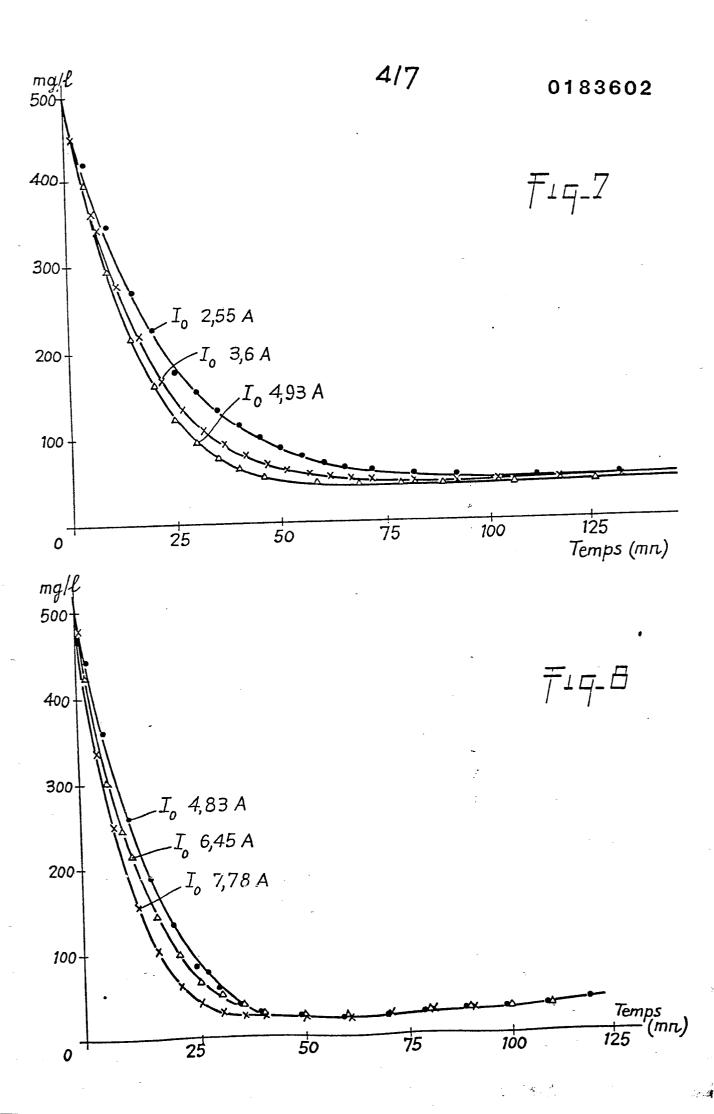


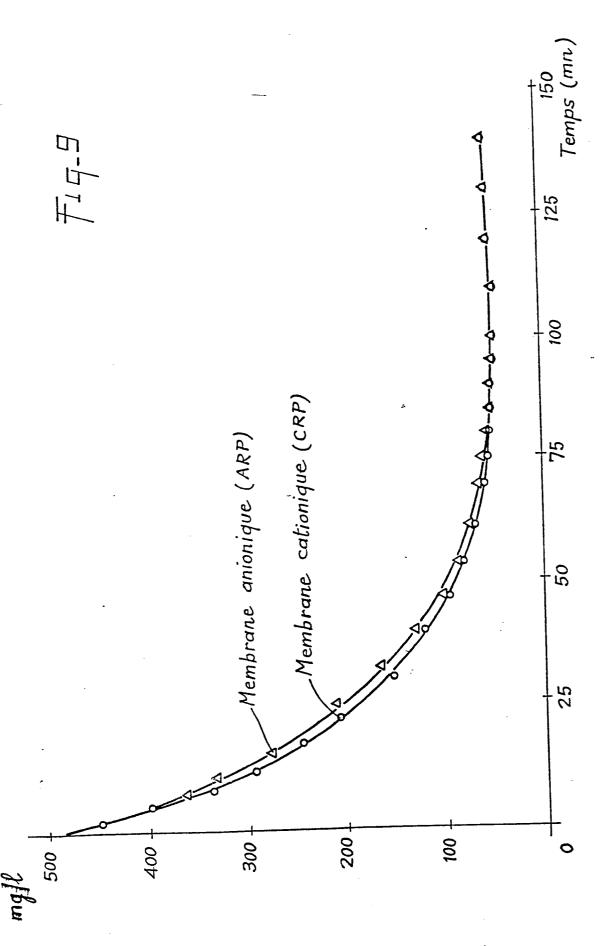


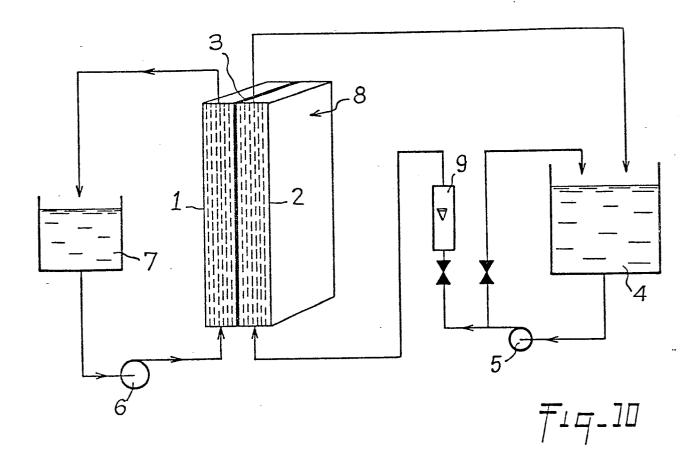


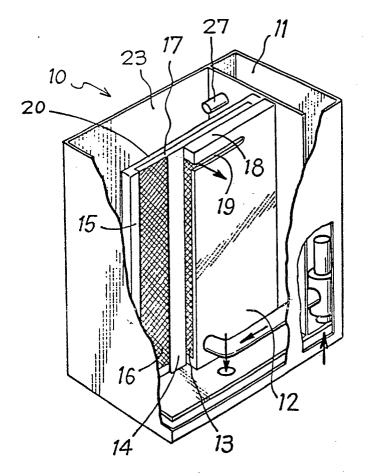






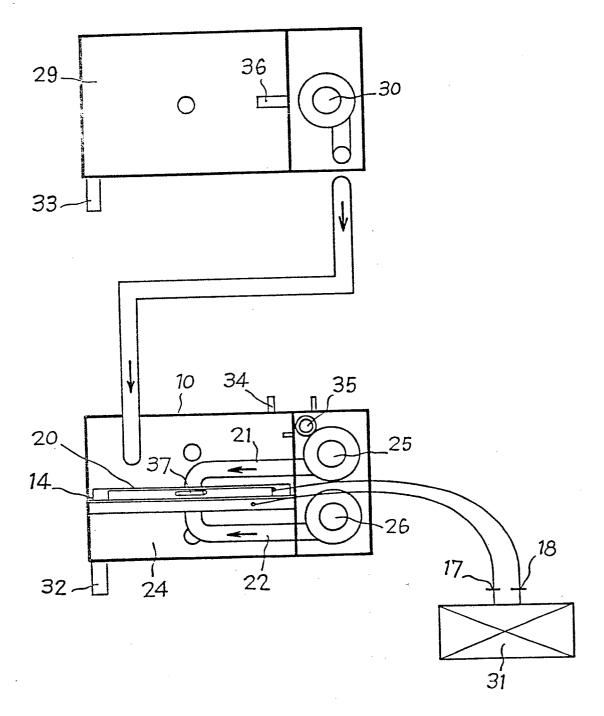






- m.

F19-11



F19-12



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 85 40 2201

atégorie		c indication, en cas de besoin, is pertinentes	Revendication concernee	CLASSEMENT D DEMANDE (Int. (
Y	electrode" * Page 1408, par	rgamon Press -1414, Oxford, GRANADOS et al.:		C 25 C C 25 C	1/20
Y	US-A-4 217 188 * Colonne 3, lig 1 *	- (TAKEZO ONO) mes 50-60; figure	1,6		
		· · · · ·			
	-			DOMAINES TECHN RECHERCHES (In	
		- :		C 25 C C 25 C	1 7
		·		~	
		•			
			-		
Le	présent rapport de recherche a été ét			Evanostro	
	Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recher 23-01-1986	GROSE	Examinateur ILLER PH.A	· •
Y; pa	CATEGORIE DES DOCUMENT articulièrement pertinent à lui seu articulièrement pertinent en comb atre document de la même catégo rière-plan technologique	E : docum ll date de Dinaison avec un D : cité da	ou principe à la ba ent de brevet antér e dépôt ou après ce ns la demande ur d'autres raisons	ieur, mais publie a l	a