



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

0 201 837
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86106133.1

(51) Int. Cl.⁴ C25C 7/06, C25B 15/02

(22) Date de dépôt: 05.05.86

(30) Priorité: 14.05.85 FR 8507269

(43) Date de publication de la demande:
20.11.86 Bulletin 86/47

(84) Etats contractants désignés:
DE GB

(71) Demandeur: KODAK-PATHE
8-26, rue Villiot
F-75580 Paris Cedex 12(FR)

(72) Inventeur: Kaufmann, René KODAK-PATHE
Zone Industrielle
F-71102 Chalon sur Saône(FR)
Inventeur: Mohier, François KODAK-PATHE
Zone Industrielle
F-71102 Chalon sur Saône(FR)

(73) Mandataire: Parent, Yves
Kodak-Pathé Département Brevets et
Licences Centre de Recherches et de
Technologie Zone Industrielle
F-71102 Chalon-sur-Saone Cédex(FR)

(54) Procédé et dispositif de régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse.

(57) L'invention concerne la régulation de réactions électrochimiques.

Le procédé de régulation suivant l'invention s'applique à une cellule où s'opère une électrolyse dont la caractéristique courant-tension présente un plateau sur lequel il est préféré de maintenir le point de fonctionnement de la cellule. Pour ce faire, on superpose à la tension continue établie entre les électrodes de la cellule, une tension périodique A de forme d'onde triangulaire. On prélève la composante périodique B du courant de cellule qui passe dans une résistance 7. Un signal de différence E formé en 13 commande une correction de la tension continue entre électrodes, de manière à maintenir le point de fonctionnement de la cellule sur le plateau de la caractéristique.

Application à la récupération de l'argent contenue dans des fixateurs photographiques usagés, à l'aide d'une cellule d'électrolyse à cathode poreuse.

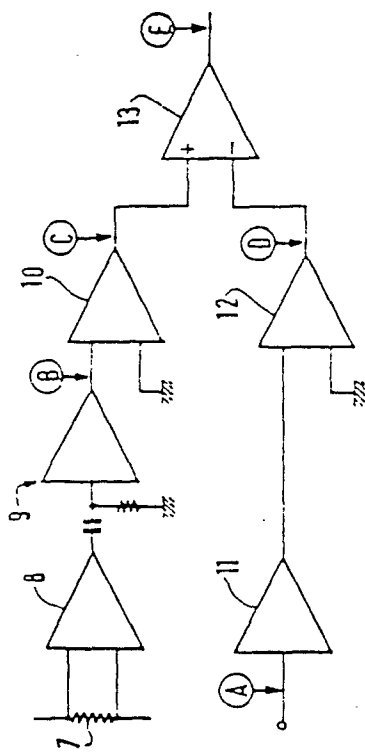


FIG.3

PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGULATION DE LA POSITION DU POINT DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE D'ELECTROLYSE

La présente invention est relative à un procédé et un dispositif de régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse et, plus particulièrement, à un tel procédé et un tel dispositif conçus pour maintenir ce point de fonctionnement sur un plateau d'une caractéristique courant-tension d'une telle cellule.

Dans beaucoup d'applications de l'électrolyse, il est nécessaire de contrôler presque en permanence le courant ou le potentiel d'électrolyse. C'est le cas, notamment, lorsqu'on récupère par électrolyse l'argent contenu dans les bains de traitement photographique usagés. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 018 658 et 4 263 108 décrivent, à titre d'exemple, divers moyens de réglage adaptés à des cellules équipées d'électrodes classiques.

La récupération de l'argent peut aussi s'opérer à l'aide de cellules à cathode poreuse, ou volumique, telles que celles décrites dans le brevet européen n° 37 325 délivré au nom d'Eastman Kodak Company. Dans cette application, la caractéristique courant-tension de l'électrolyse présente l'allure illustrée à la figure 1A du dessin annexé. Sur cette figure, il apparaît que cette caractéristique comprend une partie médiane approximativement rectiligne, de pente faible, ou "plateau". Si le point de fonctionnement se situe à gauche de ce plateau, le courant d'électrolyse est faible et l'électrolyse est lente. A droite du plateau, la forte intensité relative du courant provoque le dépôt sur les électrodes d'espèces indésirables telles que le sulfure d'argent. La zone de meilleur fonctionnement, du point de vue du rendement et de la pureté du dépôt cathodique, se situe donc sur le plateau du courant, l'intensité de ce dernier variant avec la concentration en argent du fixateur électrolysé.

Pour maintenir le point de fonctionnement de la cellule sur ce plateau, on peut penser à appliquer, à l'aide d'une alimentation électrique stabilisée, une tension choisie entre anode et cathode. Cependant la tension établie n'est connue avec certitude qu'aux bornes de l'alimentation. En effet, il est difficile de connaître les chutes de tension qui s'établissent dans la solution à traiter au sein de la cathode volumique elle-même. Le potentiel de fonctionnement n'est pas alors exactement connu. Pour pallier cet inconvénient, on a pensé à utiliser une électrode de référence plongée dans la cellule. Un potentiostat applique alors aux électrodes de la cellule une tension telle que la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail de cette cellule et l'électrode de référence reste constante.

On a observé cependant que les mesures de potentiel ainsi réalisées étaient peu reproductibles, dès que la cellule d'électrolyse est soumise à un champ électrique. En outre, les espèces chimiques contenues dans le fixateur photographique traité provoquent, à plus ou moins long terme, un empoisonnement irréversible de l'électrode de référence, notamment par sulfuration, ce qui entraîne une dérive du potentiel de travail. Le remplacement de cette électrode est relativement onéreux en coûts de matériel et de maintenance.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé et un dispositif de régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule où s'opère une électrolyse du type à plateau de courant décrit ci-dessus, qui permet de fixer ce point dans la zone de meilleur rendement, sans faire appel à une électrode de référence.

Le procédé de l'invention est un procédé de régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule où s'opère une électrolyse à caractéristique courant-tension présentant un plateau sur lequel ce point doit être maintenu, procédé suivant lequel on superpose à une tension continue d'électrolyse correspondant à un point du plateau, une tension périodique d'amplitude et de forme d'onde déterminées. On déduit d'une déformation éventuelle de la forme d'onde de la composante périodique du courant de sortie de cellule, une dérive du point de fonctionnement et on corrige la tension continue d'alimentation de la cellule de manière à réduire cette dérive et à maintenir le point de fonctionnement de la cellule sur le plateau.

L'invention permet aussi de réaliser un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, permettant la régulation d'au moins une tension anode-cathode dans une cellule où s'opère une électrolyse à caractéristique courant-tension présentant un plateau de courant, du type qui comprend a) une alimentation électrique pour établir entre l'anode et la cathode une tension continue stabilisée et b) un moyen de réglage de cette tension. Le dispositif comprend en outre c) une source de tension périodique auxiliaire pour superposer à la tension anode-cathode stabilisée une tension périodique d'amplitude et de forme d'onde déterminées et (d) un régulateur sensible au courant anode-cathode pour former un signal de sortie significatif d'une différence entre la forme d'onde de la composante périodique du courant anode-cathode et celle de la tension périodique

superposée à la tension continue, le signal de sortie du régulateur agissant sur le moyen de commande de l'alimentation (6) pour corriger la tension.

Au dessin annexé, donné seulement à titre d'exemple :

la figure 1 comprend trois graphes utiles à l'explication du fonctionnement du procédé suivant l'invention, pour la régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule à électrolyse.

la figure 2 est un schéma d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé illustré à la figure 1,

la figure 3 est un schéma du régulateur formant partie du dispositif de la figure 2,

la figure 4 représente un groupe de formes d'onde permettant d'expliquer le fonctionnement du régulateur de la figure 3, et

la figure 5 illustre un deuxième mode de réalisation de l'invention, destiné à une cellule d'électrolyse comprenant plusieurs anodes.

On se réfère à la figure 1 où l'on a représenté en A le graphe de la caractéristique courant-tension d'une cellule à cathode poreuse où s'opère une électrolyse de sels d'argent. Pour les raisons développées ci-dessus, il est souhaitable que le point de fonctionnement a de la cellule soit placé sur le plateau de cette caractéristique, dans sa région médiane. Au cours du fonctionnement de la cellule, on peut observer une dérive de la position de ce point, soit vers des intensités plus faibles, comme illustré en b à la figure 1B, soit vers des intensités plus fortes comme illustré en c à la figure 1C.

Suivant la présente invention, on tire parti de la non-linéarité de la caractéristique courant-tension pour détecter de telles dérives et en déduire une correction du potentiel de fonctionnement de la cellule, propre à replacer le point de fonctionnement de cette cellule dans sa position la plus favorable, à savoir la partie médiane du plateau.

Pour ce faire, suivant le procédé de réglage conforme à la présente invention, on superpose à la tension de fonctionnement de la cellule une tension périodique d'amplitude et de forme d'onde prédéterminées, on relève la forme d'onde de la composante périodique du courant de cellule et on corrige la tension d'alimentation de la cellule en fonction de la déformation mesurée de cette forme

d'onde par rapport à celle de la tension périodique appliquée, de manière à ramener l'ensemble de l'excursion périodique de tension sur le plateau de la caractéristique.

Pratiquement, on superpose à la tension continue E_a (voir figure 1) une tension périodique, par exemple de forme d'onde triangulaire e d'excursion $e_m - e_m$. On choisit cette excursion de manière qu'elle soit au maximum égale, en tension, à celle du plateau de la caractéristique courant-tension. Ainsi, lorsque le point de fonctionnement a de la cellule se trouve au voisinage de la partie centrale du plateau, la réponse en intensité de la variation périodique de tension présentera l'allure représentée à la figure 1A, pratiquement triangulaire et d'excursion totale $I_M - I_m$, du fait de la quasi-linéarité de la caractéristique courant-tension dans sa partie en plateau.

Par contre, si le point de fonctionnement se déplace sur ce plateau vers l'extrémité gauche de la caractéristique, pour venir par exemple dans la position b repérée sur la figure 1B, une partie de l'excursion totale $e_m - e_m$ de la tension périodique superposée s'effectuera sur une partie d'épaule non rectiligne de la caractéristique. La réponse en intensité à cette tension périodique présentera alors la forme d'onde représentée sur la figure 1B, qui s'écarte alors sensiblement de la forme triangulaire du signal de tension périodique d'entrée.

Il en est de même si le point de fonctionnement s'écarte du plateau vers la droite (figure 1C), la réponse en intensité au signal de tension périodique d'entrée triangulaire s'écartant aussi de la forme d'onde de ce dernier.

Ces déformations de la forme d'onde sont donc significatives d'une dérive du point de fonctionnement de la cellule. On a représenté aux figures 2, 3 et 4 les moyens mis en oeuvre, suivant la présente invention, pour détecter ces déformations et en déduire une correction de la tension de fonctionnement de la cellule.

La figure 2 illustre l'agencement général du dispositif de réglage suivant l'invention. Des électrodes 1,2 sont plongées dans un récipient 3 contenant la solution 4 à électrolyser. L'une de ces électrodes est une cathode poreuse. Les électrodes 1,2 sont connectées aux bornes d'une alimentation électrique stabilisée 5. Celle-ci délivre une tension continue réglable établie entre les électrodes, ainsi qu'une tension périodique ajustable présentant, par exemple, une forme d'onde triangulaire. Cette tension périodique est fournie à l'alimentation 5 par un générateur de fonctions 6. Un régulateur 7, sensible à une tension prélevée

aux bornes d'une résistance 8 placée dans le circuit anode-cathode de la cellule, commande la tension continue établie par l'alimentation 5 entre les électrodes 1.2.

Le schéma de principe du régulateur est représenté à la figure 3. Il comprend des premier et deuxième moyens (7, 8, 9, 10) et (11, 12) respectivement, de formation de signaux en créneaux. La tension prélevée aux bornes de la résistance 7, amplifiée en 8 et filtrée en 9, présente à la sortie du filtre l'une des formes d'onde représentée sur la ligne B de la figure 4. On retrouve en a, b, c les formes d'onde représentées à la figure 1, fonctions de la position du point de fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Ce signal B est ensuite transformé en un signal en créneaux C (figure 4), dans un comparateur 10 dont l'autre entrée est mise à la masse, par détection du passage du signal à zéro. Ce signal en créneaux a la même fréquence que le signal A de départ mais son rapport cyclique est fonction de la position du point de fonctionnement de la cellule par rapport au plateau de la caractéristique courant-tension.

Parallèlement, le signal de modulation fourni par le générateur de fonctions 6 est prélevé sous la forme d'un signal A qui est aussi amplifié en 11 et traité en 12 avec un comparateur à détection du passage du signal à zéro. Le signal en créneaux D obtenu a, par définition, un rapport cyclique égal à 50%. Son amplitude est rendue égale à celle du signal C par des moyens classiques appropriés.

Un comparateur 13 forme un signal E correspondant à la différence des signaux en créneaux C et D.

Si le point de fonctionnement de la cellule est situé dans la partie médiane du plateau, la différence des signaux est nulle (figure 4, a). La sortie E du régulateur 7 n'applique alors aucune correction à l'alimentation stabilisée 5. Le point de fonctionnement de la cellule ne bouge pas.

Si au contraire ce point de fonctionnement a dérivé vers l'une ou l'autre des extrémités du plateau, il apparaît dans le signal de différence E des séries d'impulsions dont la polarité est significative du sens de la correction à appliquer à l'alimentation 5 pour ramener le point de fonctionnement de la cellule dans la zone médiane du plateau de la caractéristique courant-tension.

Ces impulsions, correctement amplifiées, alimentent un moyen de réglage tel qu'un servomoteur couplé à un potentiomètre réglant le point de fonctionnement de l'alimentation stabilisée. La régulation est alors totalement automatique.

On a représenté à la figure 5 un autre mode de réalisation de l'invention adapté à la régulation d'une cellule multi-anodes à cathode volumique. Dans ce type de cellule plusieurs anodes 1', 1'', 1''', etc. sont associés à une cathode 2' commune. Un générateur de fonctions 6' et une alimentation stabilisée 5' communs alimentent les anodes par l'intermédiaire de régulateurs 7', 7'', 7''', etc. suivant l'invention, qui agissent chacun séparément sur une anode distincte, pour polariser celle-ci de manière optimale en fonction des conditions locales d'électrolyse.

La présente invention trouve aussi application dans d'autre type de cellules multi-électrodes et notamment dans celles décrites au brevet européen n° 37 325 précité.

On pourrait, sans sortir du cadre de l'invention, utiliser une tension périodique de forme d'onde autre que triangulaire, par exemple en dents de scie ou sinusoïdale. L'homme de métier adaptera aisément le procédé de détection décrit à la forme d'onde choisie pour cette tension périodique.

En outre, bien que conçue pour résoudre un des problèmes liés à l'électrolyse des bains de traitement photographique usagés dans une cellule à électrode volumique, la présente invention est applicable à chaque fois que la caractéristique courant-tension d'une cellule d'électrolyse présente un plateau de courant suffisamment étendu.

Revendications

1 -Procédé de régulation de la position du point de fonctionnement d'une cellule où s'opère une électrolyse à caractéristique courant-tension présentant un plateau, caractérisé en ce qu'on superpose à une tension continue d'électrolyse correspondant à un point du plateau, une tension périodique d'amplitude et de forme d'onde déterminées, on déduit d'une déformation éventuelle de la forme d'onde de la composante périodique du courant de cellule, une dérive du point de fonctionnement et on corrige la tension continue d'alimentation de la cellule de manière à réduire cette dérive et à maintenir le point de fonctionnement de la cellule sur le plateau.

2 -Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on forme un signal significatif de la déformation éventuelle de la composante périodique du courant de sortie en comparant les passages à zéro de cette composante avec ceux de la tension périodique superposée à la tension continue et en engendrant, à partir de cette comparaison, des trains de signaux en créneaux de

rapport cyclique et de polarité fonctions de la correction à appliquer à la tension continue d'électrolyse, pour annuler la dérive du point de fonctionnement de la cellule.

3 -Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on choisit une tension périodique de forme d'onde triangulaire, en dents de scie ou sinusoïdale.

4 -Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on choisit, pour l'excursion de la tension périodique, une valeur au plus égale à l'étendue, en tension, du plateau de la caractéristique courant-tension.

5 -Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé conforme à la revendication 1, pour la régulation d'au moins une tension anode-cathode dans une cellule où s'opère une électrolyse à caractéristique courant-tension présentant un plateau de courant, du type qui comprend a) une alimentation électrique pour établir entre l'anode et la cathode une tension continue stabilisée et b) un moyen de réglage de cette tension, caractérisé en ce qui comprend c) une source de tension périodique auxiliaire (6) pour superposer à la tension anode-cathode stabilisée une tension périodique d'amplitude et de forme d'onde déterminées et (d) un régulateur (7) sensible au courant anode-cathode pour former un signal de sortie significatif d'une différence entre la forme d'onde de la composante périodique du courant anode-cathode et celle de la tension périodique superposée à la tension continue, le signal de sortie du régulateur agissant sur le moyen de commande de l'alimentation(6) pour corriger la tension continue de manière à maintenir le point de fonctionnement de la cellule sur le plateau de la caractéristique courant-tension.

6 -Dispositif conforme à la revendication 5, caractérisée en ce que le régulateur (9) comprend un premier moyen (7, 8, 9, 10) de formation d'un signal en créneaux (C) dont les passages à zéro sont synchronisés à ceux de la composante périodique (B) du courant anode-cathode, un deuxième moyen (11, 12) de formation d'un signal en créneaux dont les passages à zéro sont synchronisés à ceux de la tension périodique (A) superposée à la tension continue anode-cathode et un comparateur (13) pour former un signal (E) significatif de la différence des signaux (C) et (D), le signal (E) constituant le signal de sortie du régulateur.

7 -Dispositif conforme à l'une quelconque des revendication 5 et 6, caractérisé en ce que la source de tension périodique auxiliaire (6) fournit une tension de forme d'onde triangulaire ou en dents de scie, d'amplitude au plus égale à l'étendue, en tension, du plateau de la caractéristique courant-tension.

8 -Dispositif conforme à l'une quelconque des revendications 5 à 7, pour cellule d'électrolyse comprenant plusieurs couples d'électrodes, caractérisé en ce qu'il comprend un régulateur (7) associé à chaque circuit anode-cathode.

9 -Dispositif conforme à l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel la cellule comprend au moins une cathode poreuse.

10 -Application du dispositif conforme à l'une quelconque des revendications 5 à 9, à une cellule d'électrolyse à cathode poreuse, pour la récupération de l'argent contenue dans une solution de sels d'argent.

40

45

50

55

5

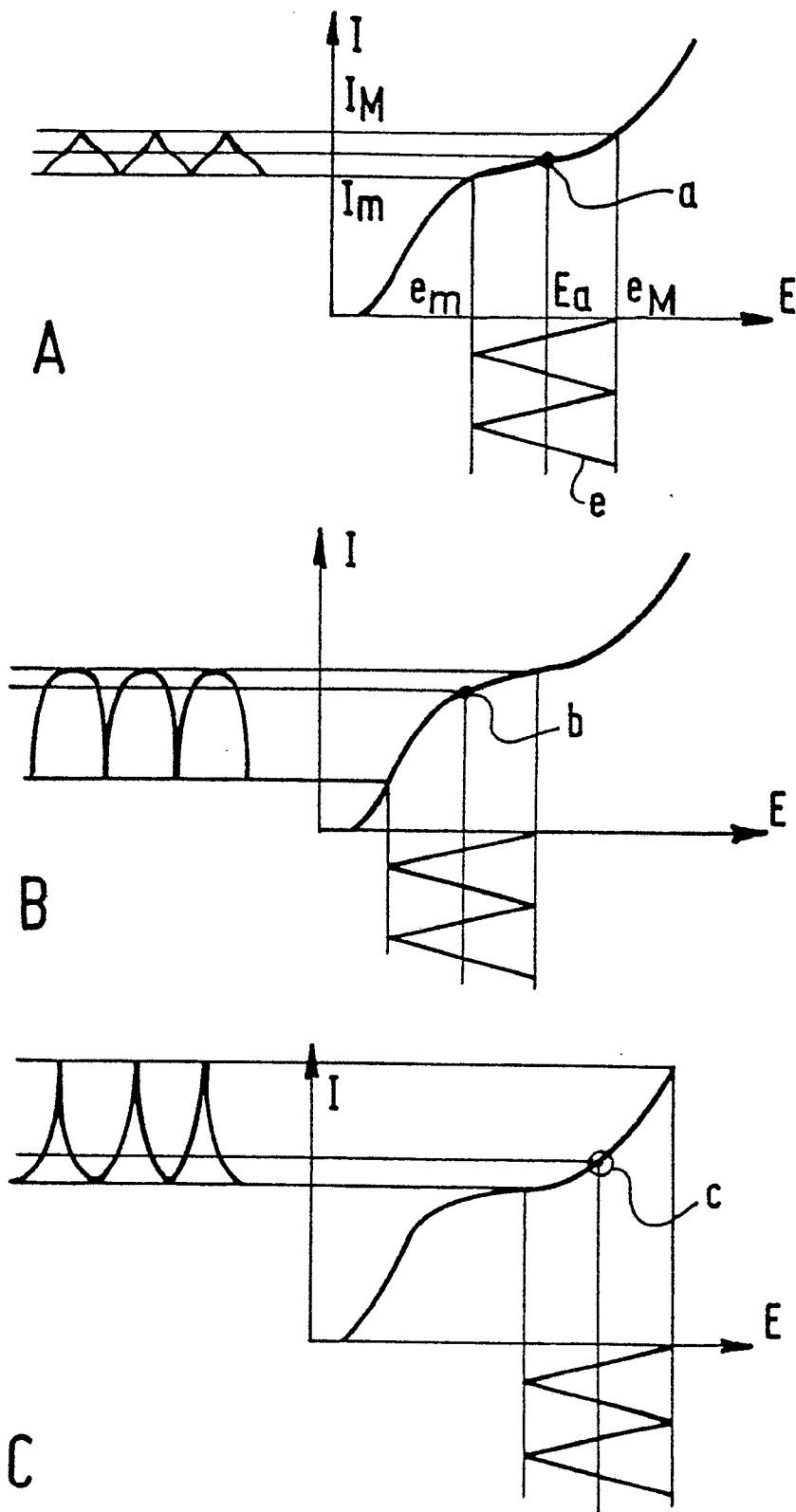


FIG.1

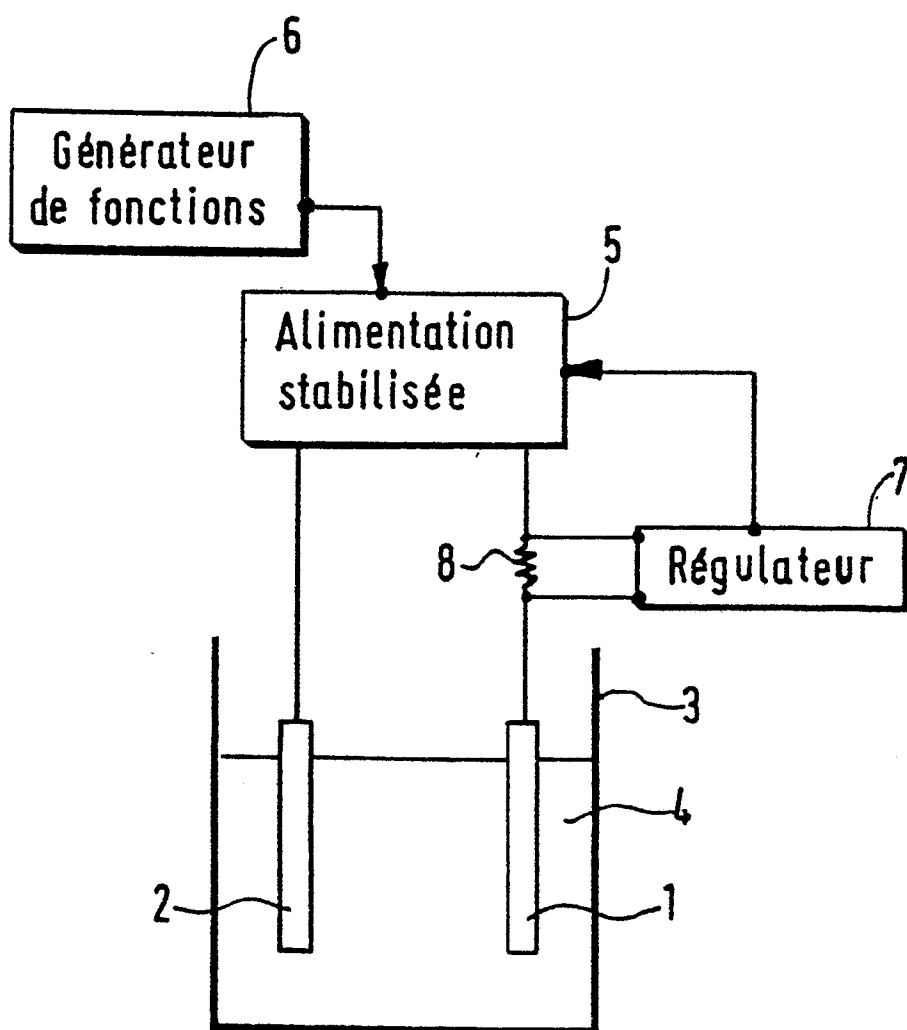


FIG.2

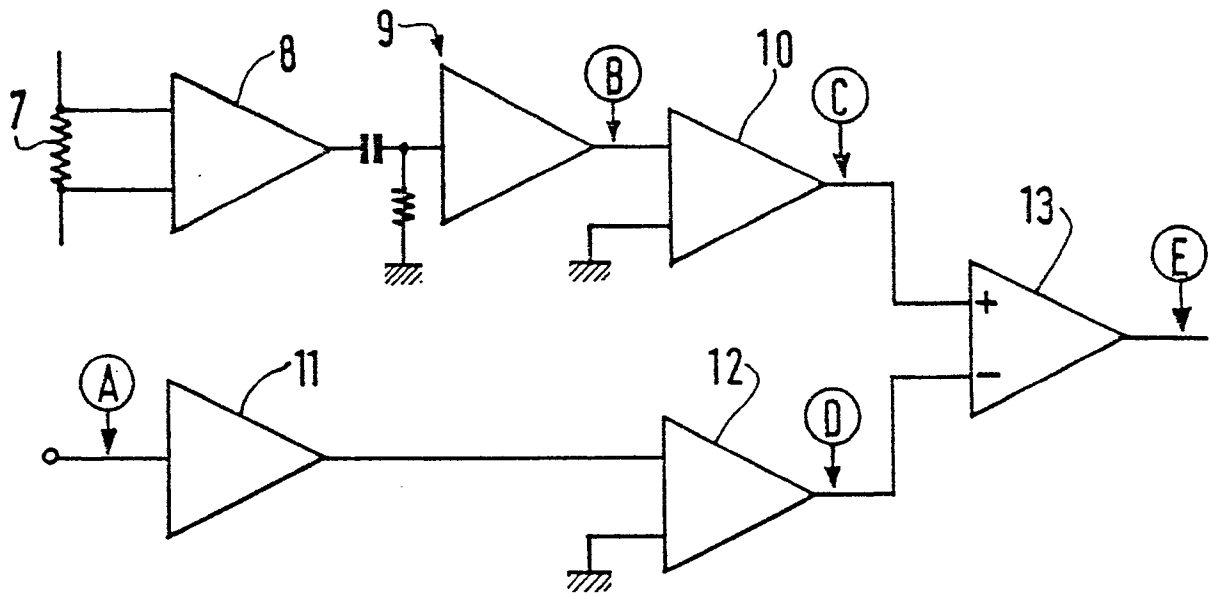


FIG. 3

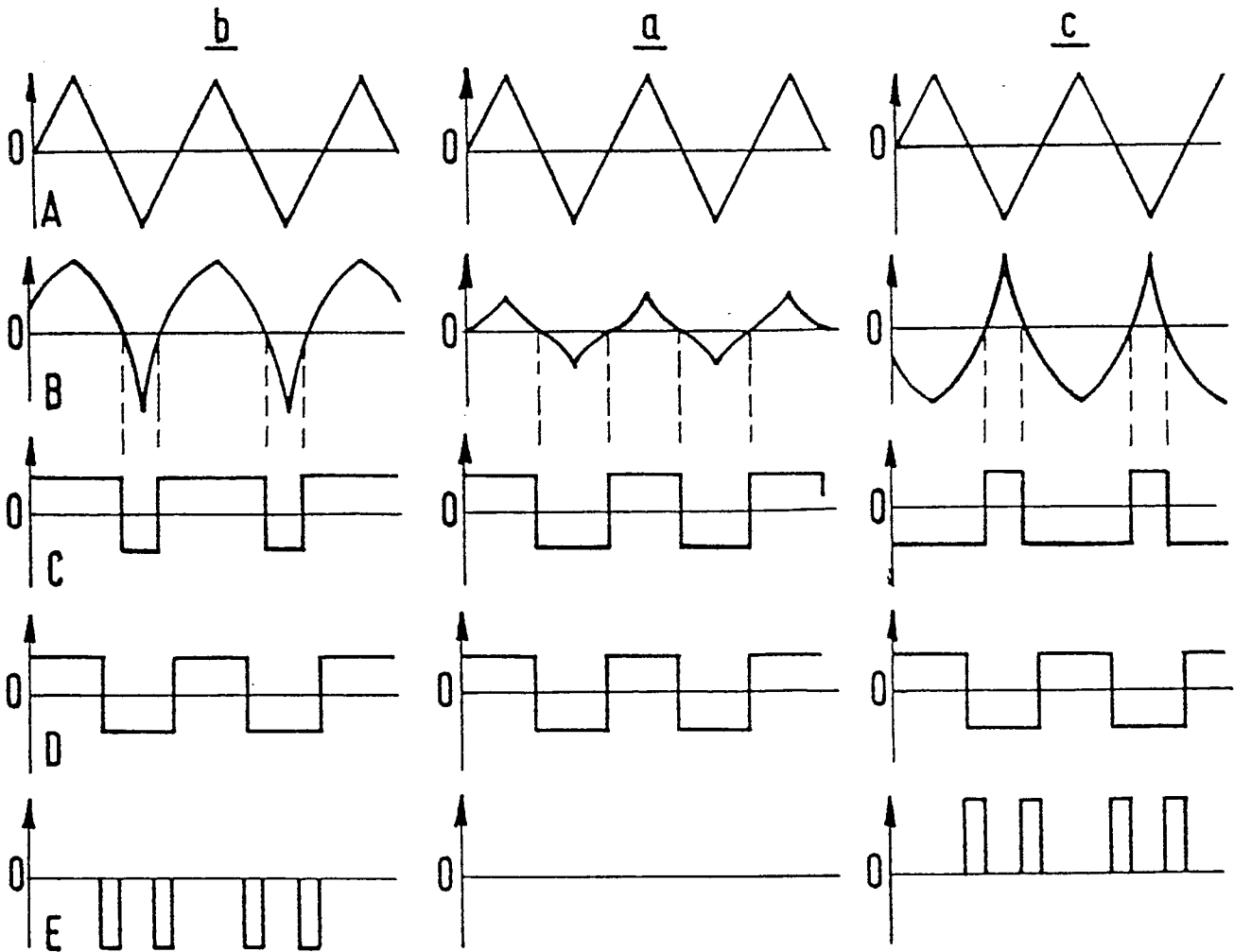


FIG. 4

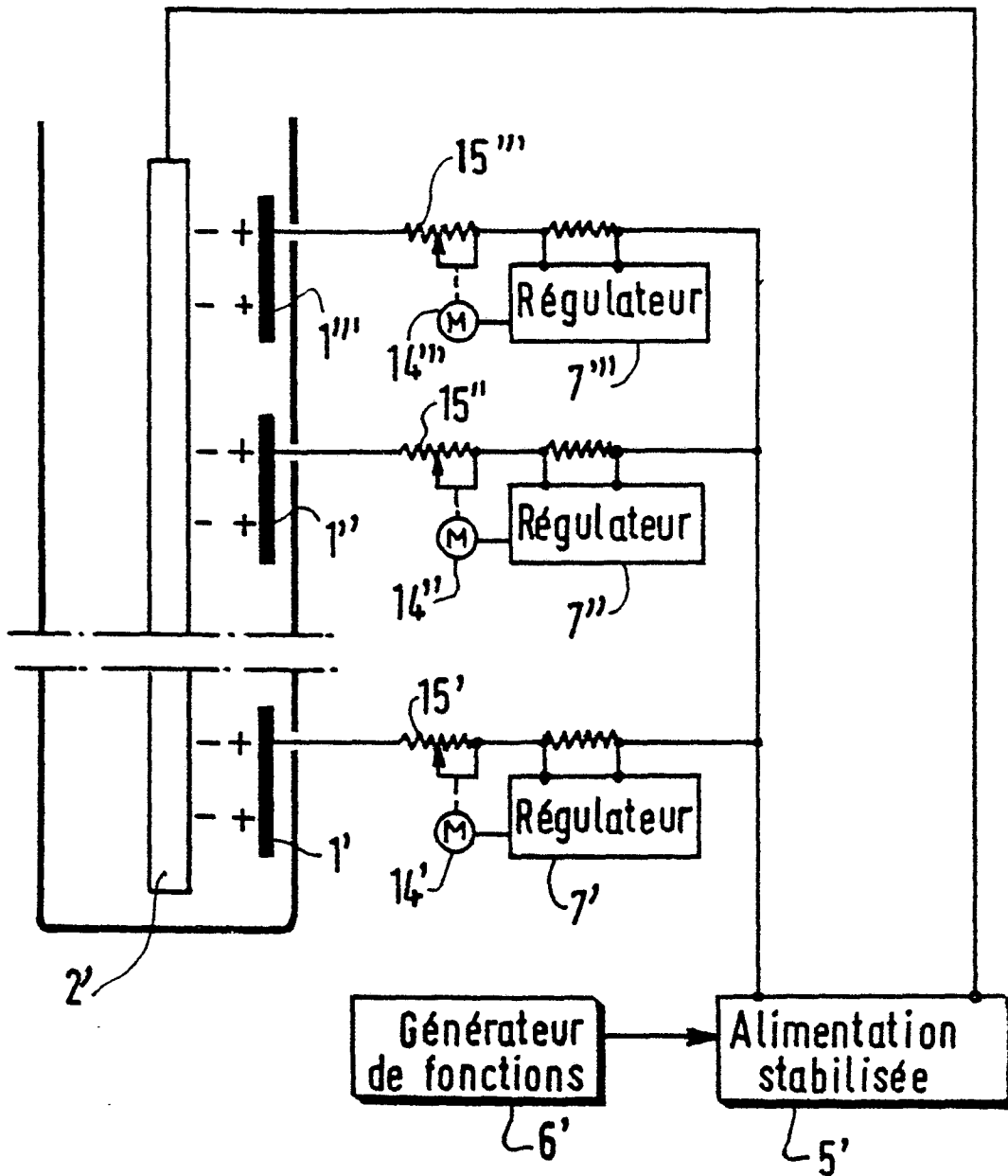


FIG.5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 86 10 6133

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	US-A-4 263 108 (B.J. BERG)		C 25 C 7/06 C 25 B 15/02

A	EP-A-0 035 008 (ESTEROL AG)		

A	FR-A-2 296 705 (SOLVAY)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 C 7 C 25 B 15
Le present rapport de recherche a ete etabli pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-08-1986	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X	particulièrement pertinent a lui seul		
Y	particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A	arrière-plan technologique		
O	divulgaration non-écrite		
P	document intercalaire		
T	théorie ou principe a la base de l'invention		
E	document de brevet antérieur, mais publié a la date de dépôt ou apres cette date		
D	cite dans la demande		
L	cite pour d'autres raisons		
&	membre de la même famille document correspondant		

018 Form 1501 w/10/82