

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 19.06.97.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.12.98 Bulletin 98/52.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : GASSER GERARD — FR.

72) Inventeur(s) : GASSER GERARD.

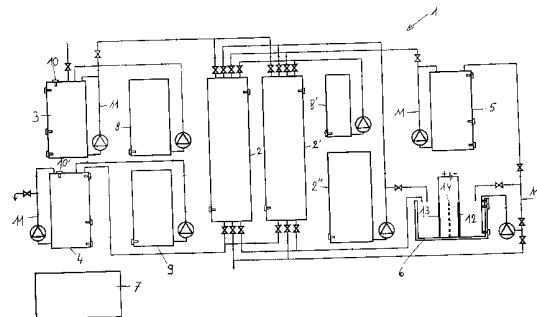
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : NUSS.

54) PROCÉDE DE SEPARATION D'IONS METALLIQUES ABSORBES SUR UNE RESINE ET PROCÉDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT ET DE RECYCLAGE D'EFFLUENTS PHOTOGRAPHIQUES.

57) La présente invention a pour objet un procédé de séparation d'ions métalliques absorbés sur une résine et un procédé et une installation de traitement et de recyclage d'effluents photographiques.

Procédé de séparation caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension ou à percoler la résine cationique chargée avec un solvant polaire contenant un agent d'élu-tion ou un mélange d'agents d'élu-tion renfermant au moins un ligand organique ou minéral apte à complexer les ions métalliques à séparer, à faire circuler un courant électrique continu, constant ou non, dans la solution éluante chargée formant électrolyte de manière à récupérer au moins un métal par dépôt et, enfin, à répéter, le cas échéant, la dernière étape en mettant en place une ou des cathode (s) en un autre métal et en réajustant le potentiel de la cathode et la différence de potentiel anode/ cathode à de nouvelles valeurs, fonction du type de nouveau métal à récupérer.



DESCRIPTION

La présente invention concerne les procédés de récupération de métaux absorbés sur un support du type résine, en particulier dans le domaine du traitement et du recyclage d'effluents industriels, notamment d'effluents résultant du développement photographique, et a pour objet un procédé de séparation et de
 5 récupération de métaux absorbés sur une résine échangeuse d'ions et un procédé et une installation de traitement et de recyclage d'au moins certains effluents du type précité, mettant en oeuvre le procédé de séparation précité.

Actuellement, les résines cationiques saturées par des ions métalliques ou un mélange d'ions métalliques sont généralement régénérées par
 10 l'un des procédés suivants :

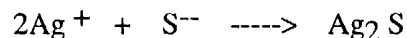
- élution par un acide ou un agent chélatant avec ou sans effet chromatographique,
- régénération dans une cellule d'électrolyse,
- pompage des ions au moyen de fibres de résines et sous l'action
 15 d'un champ électrostatique vers des compartiments recevant les solutions salines concentrées.

Or, tous les procédés décrits ci-dessus aboutissent à l'obtention de solutions de sels métalliques concentrés, généralement mélangés entre eux et avec d'autres constituants ou éventuellement monométalliques suite à un traitement
 20 coûteux et nécessitant un investissement important.

En outre, les procédés précités sont limités, en ce qui concerne l'obtention de métaux, à ceux dont le potentiel normal d'oxydo-réduction est supérieur ou égal à - 1,2 volts.

Par ailleurs, on connaît également actuellement diverses techniques
 25 pour traiter ces effluents parmi lesquelles les plus utilisées sont la précipitation, la cémentation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dont chacune est appliquée directement et indépendamment des autres techniques aux effluents à traiter, notamment aux bains de blanchiment-fixage chargés en argent.

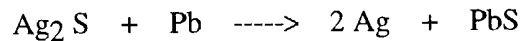
30 La technique de précipitation consiste à précipiter l'ion argent par un sulfure de sodium ou potassium selon :



Ce procédé détruit le bain définitivement et produit du sulfure d'argent qu'il faut recycler dans la métallurgie de l'argent. Pour ce faire, on procède

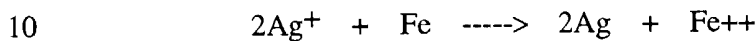
- 2 -

à la "coupellation" lors de laquelle on déplace l'Ag par le plomb fondu selon la réaction :



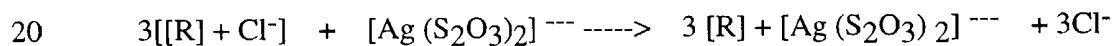
La récupération du plomb se fait par un procédé thermique
 5 extrêmement laborieux et complexe dénommé couramment "Pattinsonage". Cette technique est extrêmement toxique et problématique par rapport à la pollution de l'environnement qui en résulte.

La cémentation consiste, quant à elle, à déplacer l'argent en solution par le fer, qui est électropositif, selon



Ce procédé est réalisé par passage de la solution à désargenter dans une cartouche contenant des copeaux de fer ou d'acier et est surtout employé pour désargenter les eaux de lavage des films à faible teneur en argent. On aboutit à un argent de mauvaise qualité mélangé à du fer et on charge l'effluent traité avec des
 15 ions fer.

La technique par échange d'ions consiste à fixer le complexe dithiosulfate d'argent présent dans les bains sur une résine échangeuse d'ions du type fortement basique par échange des ions dithiosulfate d'argent contre des ions chlorure selon :



L'argent est ensuite élué par une solution de thiosulfate de sodium ou de chlorure de sodium, cet éluat pouvant être recyclé dans une unité de désargentage par électrolyse.

Ce procédé est surtout bien adapté au traitement des eaux de lavage
 25 des films ou pour finir le désargentage d'effluents déjà pré-désargentés par électrolyse et présentant de faibles teneurs en argent. Ce procédé tel qu'il est mis en oeuvre actuellement a pour principaux inconvénients que :

- la teneur rémanente en Ag des effluents traités présente souvent une grande dispersion en fonction du régime de travail des ateliers de développement,
 30 les seuils de concentration maximum dans les rejets fixés par les lois et règlements ne peuvent pas toujours être garantis ;

- les eaux effluentes sont chargées en chlorure au prorata de la teneur initiale en Ag ;

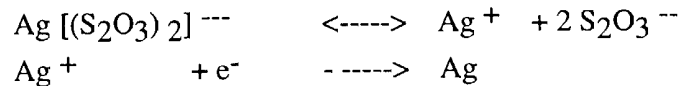
- pour les effluents provenant de procédés de photographies couleur
 35 contenant des complexes ferriques tels que Fer III - EDTA ou ferrocyanure, ceux-ci sont également fixés et empoisonnent progressivement la résine ;

- 3 -

- les résines anioniques utilisées ne peuvent pas être récupérées, ni réutilisées ;

- l'argent n'est pas décomplexé par rapport au thiosulfate et le bain traité ne retrouve pas du tout une composition permettant sa réutilisation.

5 La technique de l'électrolyse consiste à déposer l'Ag contenu dans les bains usés de fixage ou de blanchiment/fixage par électrolyse directe de ces bains selon :



10 Cette technique d'électrolyse peut être mise en oeuvre selon plusieurs variantes ou applications, mentionnées ci-après :

1) L'électrolyse de bains de fixage ou de blanchiment/fixage avec régénération de ceux-ci consiste à procéder à un désargentage partiel jusqu'à une teneur minimum de 1 g/l sous une tension limitée à 1,3 V. Dans ces conditions modérées d'électrolyse, l'Ag déposée est de bonne qualité, le rendement en courant est proche de 100 % et le bain n'est pas décomposé et est recyclé après addition de produits "régénérateurs" compensant la consommation des réactifs par les réactions irréversibles du procédé photographique.

20 De ce fait, le volume du bain augmente au fur et à mesure des régénérations et périodiquement on procède à une purge de bain partiellement désargenté qui doit être traité par un dépollueur.

Par ailleurs, dans le cas des bains de blanchiment-fixage et vu la présence du complexe Fe III - EDTA dans les procédés de photographie couleur, des réactions secondaires aux électrodes diminuent le rendement en courant.

25 Dans le meilleur des cas, le taux de récupération du bain ne peut excéder 60 % puisqu'il est donné par le rapport entre la teneur moyenne à l'entrée qui est en moyenne de 2,5 g/l d'Ag et celle à la sortie limitée par le procédé lui-même à 1 g/l.

30 Les dernières évolutions de cette technique d'électrolyse directe des bains permettent d'aboutir à un désargentage avec un taux résiduel minimal de 0,5 g/l (ce qui représente encore 20 % de la teneur initiale), produisent des déchets sous forme de billes en graphite et ne sont adaptés qu'au traitement des bains photographiques noir et blanc.

35 2) L'électrolyse de bains de fixage ou de blanchiment entraînant la destruction de ceux-ci aboutit à un désargentage poussé (1 à 10 mg/l) par une électrolyse énergique sous environ 1,8 V. Ces conditions énergiques provoquent la précipitation de sulfure d'Ag par décomposition du thiosulfate. Ag₂S précipité

doit être filtré après floculation, et la décomposition des thiosulfates génère aussi un dégagement de H_2S toxique et nauséabond. En outre, Ag_2S doit être à nouveau traité selon la technique de précipitation décrite ci-dessus.

3) Le désargentage électrolytique des eaux de lavage consiste à
5 réaliser l'électrolyse dans des appareils spéciaux comportant une cathode
constituée soit par une mousse en acier inoxydable, soit par un empilement de
billes de graphite vibrées présentant une très grande surface active, l'anode étant
en titane. Ces dispositifs permettant d'atteindre des teneurs d'argent $< 1mg/l$ dans
les eaux traitées sont aussi mis en oeuvre par les dépollueurs pour finir le
10 désargentage de bains de fixage ou de blanchiment/fixage préalablement traités
comme décrit ci-dessus (dans ce cas, pour des raisons économiques, le premier
désargentage par électrolyse classique est limité à une teneur de 100 mg/l).

Ce procédé présente l'inconvénient de générer des billes de graphite
recouvertes d'argent qu'il faut traiter à leur tour.

15 L'ultrafiltration et l'osmose inverses sont des procédés membranaires
mettant en oeuvre des modules contenant des membranes semi-perméables dont la
porosité est choisie selon les substances à éliminer. Elles exigent des pressions de
travail relativement élevées et ne conviennent que pour des eaux peu chargées
telles que les eaux de rinçage par exemple. En outre, leur mise en oeuvre demande
20 des moyens techniques très importants et onéreux.

Ainsi, le premier objet de la présente invention consiste à concevoir
un procédé de séparation et de récupération de métaux absorbés sur une résine
échangeuse d'ions, par exemple après traitement d'effluents chargés ou de bains de
galvanoplastie, ne présentant pas les inconvénients, ni les limitations, des
25 procédés connus actuels et permettant notamment d'éluer sélectivement et de
récupérer successivement différents métaux (par exemple : Au, Cu, Ag) saturant
une résine cationique, dans l'ordre croissant de leur électronégativité ou
électropositivité, tout en ne générant pas de résidus du type hydroxydes de métaux
lourds notamment.

30 L'invention a également pour objet de concevoir un procédé et une
installation de traitement et de recyclage d'au moins certains effluents résultant du
développement photographique, avec récupération de l'argent présent dans les
effluents, ne présentant pas les inconvénients, ni les limitations des procédés
actuels, pouvant traiter indifféremment les effluents peu chargés et très chargés,
35 fournissant des solutions régénérées réutilisables en développement
photographique en quantité équivalente aux effluents traités, permettant de

- 5 -

recupérer la quasi-totalité de l'argent et ne rejetant que des quantités minimales, voire quasi nulles, d'effluents finaux.

En outre, le procédé selon l'invention ne devra nécessiter que des investissements limités et permettre des réutilisations répétées des substances
5 actives intervenant dans le traitement.

A cet effet, l'invention concerne, en premier lieu, un procédé de séparation d'ions métalliques absorbés sur une résine échangeuse d'ions, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension ou à percoler la résine cationique chargée avec un solvant polaire contenant un agent d'élution ou un
10 mélange d'agents d'élution renfermant au moins un ligand organique ou minéral apte à complexer les ions métalliques à séparer, à faire circuler un courant électrique continu, constant ou non, dans la solution éluante chargée en complexes métalliques ou dans le mélange résine/solution éluante chargée formant électrolyte entre au moins une cathode en un métal identique à celui des ions métalliques à
15 récupérer par dépôt et au moins une anode en un matériau inerte dans les conditions physico-chimiques données, en maintenant la cathode à un potentiel électrique dont la valeur est légèrement inférieure au potentiel d'oxydo-réduction de l'ion métallique à déposer pendant les phases actives de dépôt et, enfin, à répéter, le cas échéant, la dernière étape en mettant en place une ou des cathode(s)
20 en un autre métal et en réajustant le potentiel de la cathode et la différence de potentiel anode/cathode à de nouvelles valeurs, fonction du type du nouveau métal à récupérer.

L'invention concerne, en second lieu, un procédé de traitement et de recyclage d'au moins certains effluents rejetés par les laboratoires et/ou ateliers de
25 développement photographique, notamment les bains photographiques usés par exemple de fixage ou de blanchiment/fixage, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer lesdits effluents, en particulier bains photographiques et/ou eaux de lavage des films, sur une résine cationique échangeuse d'ions, sélective par rapport à l'argent et apte à le fixer sous forme de nouveaux complexes différents de ceux
30 présents dans lesdits effluents, puis à régénérer ladite résine par élution de l'argent dans une solution régénérante renfermant un ligand apte à séparer l'argent de la résine et à le lier par complexage et, enfin, à réaliser, successivement à ou simultanément avec la régénération, une électrolyse de la solution régénérante chargée de manière à récupérer l'argent sous forme métallique.

35 Enfin, l'invention concerne également une installation pour le traitement et le recyclage des bains de fixage ou de blanchiment-fixage et, éventuellement, des eaux de lavage en photographie, destinée en particulier à la

mise en oeuvre du procédé de traitement et de recyclage mentionné ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle est principalement constituée d'au moins un échangeur relié, respectivement, à un réservoir pour bain usé à traiter, à un réservoir pour bain traité, à un réservoir de solution régénérante et à au moins un voltamètre, par
5 l'intermédiaire de conduits correspondants équipés d'organes de coupure et, le cas échéant, de moyens de transfert actif de liquides adaptés, l'ensemble desdits organes et moyens de transfert étant contrôlés et commandés par une unité centrale de gestion.

L'invention sera mieux comprise, grâce à la description ci-après, qui se rapporte à des modes de réalisation préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, et expliqués avec référence aux dessins schématiques annexés, dans
10 lesquels :

la figure 1 est une représentation synoptique d'une installation selon l'invention comprenant deux échangeurs d'ions ;

15 la figure 2 est une représentation synoptique d'une installation selon l'invention comprenant un échangeur d'ions, et,

la figure 3 représente une vue de dessus (après enlèvement de son couvercle) d'un voltamètre faisant partie de l'installation représentée aux figures 1 et 2.

20 Conformément à l'invention, le procédé de séparation d'ions métalliques absorbés sur une résine échangeuse d'ions consiste à mettre en suspension ou à percoler la résine cationique chargée avec un solvant polaire contenant un agent d'élution ou un mélange d'agents d'élution renfermant au moins un ligand organique ou minéral apte à complexer les ions métalliques à séparer, à
25 faire circuler un courant électrique continu, constant ou non, dans la solution éluante chargée en complexes métalliques ou dans le mélange résine/solution éluante chargée formant électrolyte entre au moins une cathode en un métal identique à celui des ions métalliques à récupérer par dépôt et au moins une anode en un matériau inerte dans les conditions physico-chimiques données, en
30 maintenant la cathode, pendant les phases actives de dépôt, à un potentiel électrique dont la valeur est légèrement inférieure au potentiel d'oxydo-réduction de l'ion métallique à déposer et, enfin, à répéter, le cas échéant, la dernière étape en mettant en place une ou des cathode(s) en un autre métal et en réajustant le potentiel de la cathode et la différence de potentiel anode/cathode à de nouvelles
35 valeurs, fonction du type de nouveau métal à récupérer.

Il est ainsi possible de récupérer successivement plusieurs métaux différents fixés sur une même résine utilisée pour le traitement de liquides chargés en ions et/ou en complexes métalliques.

5 La résine cationique traitée et régénérée pourra soit se présenter sous la forme d'une substance semi-liquide pouvant être mélangée avec la solution éluante régénératrice, soit sous la forme d'une substance fixée sur un substrat solide sur lequel on fait passer les effluents ou bains à traiter par percolation.

10 Selon une première caractéristique de l'invention, la différence de potentiel constante entre anode(s) et cathode(s), pendant les phases d'électrolyse active avec dépôt métallique, est proche, en valeur, de la valeur limite pour la conduction de l'électrolyte formé par la solution éluante chargée en complexes métalliques ou par le mélange résine/solution éluante chargée, le courant électrique appliqué étant de forme continue, redressée double alternance, carrée, triangulaire, rectangulaire ou pulsée.

15 Ces formes précitées de courants modulés permettent d'ajuster la vitesse de déroulement de l'électrolyse à la vitesse de déroulement des réactions liées à l'éluion, rendant ainsi le procédé plus économique et évitant la dégradation du complexant ou ligand durant l'électrolyse.

20 De manière avantageuse, le solvant polaire utilisé présente une constante diélectrique comprise entre 24 et 120, et la résine cationique consiste en une résine du type choisi dans le groupe formé par les résines à caractère faiblement ou fortement acide et les zéolithes, ledit procédé de séparation et de récupération étant conduit à une température comprise entre - 30° C et + 300° C, préférentiellement entre + 20° C et + 200° C et optimalement entre + 20° C et +
25 90° C.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le courant électrique appliqué aux électrodes est modulé en amplitude en fonction du temps et aboutit à une électrolyse discontinue comprenant des phases d'arrêt du dépôt métallique, pendant lesquelles le potentiel appliqué à la ou aux cathode(s) est tout
30 juste supérieur au potentiel d'équilibre du voltamètre renfermant l'électrolyte formé par le mélange résine/solution éluante, alternées avec des phases actives de dépôt, pendant lesquelles le potentiel de la ou des cathode(s) est porté à une valeur correspondant à celle du pallier de diffusion apparent des complexes à électrolyser et renfermant les ions métalliques à récupérer, préférentiellement à une valeur
35 située sensiblement au milieu ou à la fin dudit pallier, les durées et les rapports des durées des deux phases étant déterminées de telle manière que l'électrolyse soit synchronisée avec la réaction d'éluion.

Un tel mode opératoire de l'électrolyse, à savoir avec un courant modulé, permet d'aboutir à un très bon état de surface du dépôt métallique, à un bon rendement en courant et à une absence presque totale de toute décomposition de l'électrolyte.

5 Les opérations d'éluion/régénération et d'électrolyse peuvent être effectuées, soit de manière simultanée, moyennant notamment une électrolyse à courant modulé comme décrite précédemment, soit de manière successive, en ne débutant l'électrolyse qu'après achèvement de l'éluion.

10 L'invention a également pour objet un procédé de traitement et de recyclage d'au moins certains effluents rejetés par les laboratoires et/ou ateliers de développement photographique, notamment les bains photographiques usés par exemple de fixage ou de blanchiment/fixage, en particulier du type connu sous la désignation RA4 de la société KODAK.

15 Ce procédé de traitement et de recyclage, avec récupération de l'argent sous forme métallique, consiste essentiellement à faire passer lesdits effluents, en particulier bains photographiques et/ou eaux de lavage des films, sur une résine cationique échangeuse d'ions, sélective par rapport à l'argent et apte à le fixer sous forme de nouveaux complexes différents de ceux présents dans lesdits effluents, puis à régénérer ladite résine par éluion de l'argent dans une solution
20 régénérante renfermant un ligand apte à séparer l'argent de la résine et à le lier par complexage et, enfin, à réaliser, successivement à ou simultanément avec la régénération, une électrolyse de la solution régénérante de manière à récupérer l'argent sous forme métallique.

25 Afin d'optimiser, d'une part, la fixation des ions d'argent par la résine cationique lors de l'opération de désargentage, de telle manière que ladite résine opère dans des conditions favorables à une fixation massive et, d'autre part, la libération des ions d'argent de ladite résine et leur complexage par la solution éluante lors de l'opération de régénération de la résine, la fixation de l'argent par la résine est avantageusement réalisée en milieu basique et la régénération de ladite
30 résine est réalisée en milieu acide, le complexe résine-argent étant stable ou très stable en milieu alcalin et peu stable en milieu acide.

A cet effet, il peut être prévu que le pH du bain ou des eaux traité(es) soit ajusté, d'une part, avant passage sur la résine échangeuse d'ions, par ajout d'une base, par exemple NH_4OH , à une valeur comprise entre 8 et 10, préférentiellement d'environ 9 et, d'autre part, après passage sur la résine
35 échangeuse d'ions et avant recyclage, à sa valeur initiale avant traitement, par ajout d'un acide minéral ou organique n'altérant pas les composants des effluents

ou bains à recycler et ne réduisant pas le métal à récupérer, tel que par exemple H_2SO_4 , HCl ou $CH_3 COOH$.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la résine utilisée est une résine cationique, à caractère faiblement acide, formée d'un substrat polymère portant des fonctions thiols, des fonctions acides forts et/ou des fonctions comportant des atomes d'azote et de soufre comme donneurs d'électrons, tels que des groupements 1,3-diphényle - 2-thiourée, 2-mercaptobenzimidazole ou p-diméthylaminobenzylidenrhodamine.

Le substrat de base pourra présenter une structure macroporeuse et être formé de polystyrène réticulé par du divinylbenzène (DVB).

Ladite résine pourra en variante également être formée d'un substrat à base de polymères m-aminophénols portant des groupements dithiocarbamates.

En tout état de cause, la résine cationique utilisée devra fixer de manière très sélective uniquement les ions d'argent et ne devra pas réagir de manière notable avec les autres constituants des bains ou des eaux à traiter.

A titre d'exemples, la résine cationique utilisée pourra être du type connu sous la désignation Imac TMR ou Imac GT73 commercialisés par la société ROHM & HAAS.

Comme le montrent les figures 1 et 2 des dessins annexés, les opérations de désargentage du bain usé ou des eaux de lavage et de régénération de la résine par la solution régénérante sont réalisées par percolations successives sur ladite résine dans un même contenant 2, 2'.

En vue d'optimiser les performances de la résine cationique, celle-ci est avantageusement préneutralisée par une base forte à un pH compris entre 8 et 10, préférentiellement par NH_4OH à un pH d'environ 9, cette base servant également à l'ajustage du pH du bain usé avant passage sur la résine. Toutefois, la base utilisée peut plus généralement être constituée par une base minérale ou organique quelconque, telle que NaOH, KOH, les amines (par exemple : l'éthanolamine), les bases aminées substituées (par exemple : l'hydroxyde de tétrabutylammonium), les bases organiques fortes (par exemple : la lysine) ou encore les bases pyridiniques (par exemple : la pyridine).

Conformément à une caractéristique de l'invention, il peut être prévu que, durant la phase de régénération, le pH de la solution régénérante soit au plus égal à 4, cette dernière renfermant un acide ne réagissant pas avec le ligand ou complexant présent dans ladite solution régénérante et ne dissolvant pas le complexe argent / ligand, ni l'argent sous forme métallique.

On pourra par exemple utiliser un acide minéral tel que HCl concentré (32 %) ou H₂SO₄ dilué (0,1 N) ou à 32 %. Néanmoins, il est également possible d'utiliser soit un acide organique ayant un pK_a suffisant (par exemple l'acide acétique), soit des mélanges d'acides minéraux et organiques définis en vue
5 de faciliter la solubilité des complexes formés.

Le complexant ou ligand contenu dans la solution régénérante peut être constitué par un ligand minéral ou organique quelconque, formant en milieu acide un ou plusieurs complexes avec l'argent, dont la structure est plus stable que celle du complexe argent/résine.

10 Le complexant ou ligand, ou mélange de complexants ou ligands, utilisé devra fixer sélectivement les ions d'argent et ne pas ou très peu réagir avec les autres composés ou substances présentes dans le ou les échangeurs durant la phase de régénération.

A titre préférentiel, le ligand ou complexant présent dans la solution régénérante est choisi dans le groupe formé par la thiourée, la thiamine et HCl, la concentration en molécules de ligand ou de complexant étant telle qu'on aboutit à un rapport (molécules de ligand/molécules d'argent) supérieur à environ 4.

On remarquera qu'en utilisant comme ligand HCl, ce dernier remplit simultanément le rôle de l'acide au cours de la régénération de la résine.

20 De manière générale, le ligand ou complexant doit être utilisé en grand excès par rapport au métal (argent) puisqu'il se forme d'abord des complexes comportant peu de ligands dans la molécule (par exemple deux par atome de métal) et que la pratique montre que la solubilité de ces entités chimiques est relativement faible dans les solutions régénérantes utilisées, alors
25 qu'elles se solubilisent aisément dans un excès de complexant du fait de la formation de complexes comportant un nombre plus grand de ligands dans la molécule (par exemple quatre ligands par atome de métal).

A titre d'exemple pratique de solution régénérante, il peut être prévu une solution régénérante comportant entre 30 et 35 %, préférentiellement environ
30 32 % (pondéral), de H₂SO₄ et entre 10 et 20 %, préférentiellement environ 15 % (% / poids / volume), de thiourée avec une valeur de rapport en volumes de 4/1 pour le rapport volume de régénérant / volume de résine.

Les opérations de régénération et d'électrolyse sont effectuées, en vue d'obtenir une vitesse de réaction maximale et un rendement optimisé, à des
35 températures comprises entre 30° C et 50° C, préférentiellement entre 30° C et 40° C.

De plus, l'électrolyse est préférentiellement effectuée à un pH compris entre 0 et 5, préférentiellement entre 0 et 1, sous agitation énergétique en flux laminaire ou turbulent, sous atmosphère protectrice en cas d'utilisation d'un ligand ou complexant sensible à l'air et en surveillant la variation du courant d'électrolyse, de manière à repérer sa chute sous une valeur seuil prédéterminée entraînant l'arrêt de l'électrolyse (méthode dite de "chronoampérométrie").

Afin de tendre vers un rejet quasi nul ou au moins des rejets non polluants, il peut être prévu que les eaux de lavage ou de rinçage résultant du désargentage, ainsi que les eaux de lavage des films ayant subi une opération de désargentage, soient traitées par augmentation de leur pH à 11 ou plus, puis filtrage et, enfin, rétablissement de leur pH à environ 7.

Les eaux usées résultant du désargentage sont donc dans un premier temps intégralement désargentées par passage sur la résine échangeuse d'ions en début du cycle de traitement suivant, pour ensuite être purgées à l'égout après avoir été mises à un pH supérieur à 12 par ajout de NaOH (pour précipiter le fer présent sous forme d'hydroxyde ferrique), filtrées et remises à un pH d'environ 7 par ajout de HCl. Le complexe Fer - EDTA est ainsi détruit et on élimine simultanément une partie des sulfates et des acétates, susceptibles de s'accumuler avec la répétition du procédé.

Les eaux de lavage des films sont, quant à elles, soumises à une opération de désargentage après ajustement de leur pH et préneutralisation de la résine.

La presque totalité de l'argent présent dans ces eaux est fixée et la teneur de ce dernier tombe en-dessous de 0,04 ppm, ce qui autorise la mise à l'égout de ladite eau.

Si l'on veut éviter de rejeter une eau présentant une DCO importante et contenant le complexe Fer - EDTA non biodégradable, on peut faire suivre l'opération de désargentage précitée par le traitement complémentaire décrit ci-dessus pour les eaux de lavage et de rinçage résultant du désargentage, en additionnant, avant la précipitation du fer, un oxydant tel que de l'eau oxygénée ou du peroxodisulfate de sodium en quantité stoechiométrique par rapport à la DCO et en chauffant ladite eau à une température comprise entre 30 °C et 90 °C.

Il est également possible, pour éviter tout rejet d'eaux de lavage de films et pour recycler intégralement celles-ci, de faire suivre les traitements ci-dessus par un passage desdites eaux traitées sur un échangeur anionique, puis sur un échangeur cationique, avant leur réutilisation pour le lavage de films.

- 12 -

Pour maintenir la minéralisation requise, il est souhaitable de procéder à une addition dosée d'eau potable non traitée du réseau. En outre, en isolant les contenants formant échangeurs anionique et cationique, il est également possible de récupérer une grande partie des calories véhiculées par lesdites eaux de lavage (environ 70 % par la mise en place d'un échangeur de chaleur sur un circuit de recirculation).

De même, les eaux de rinçage ou de lavage des résines et des contenants correspondants après régénération sont traitées par évaporation sous vide de manière à obtenir une solution restante ayant une concentration en argent sensiblement équivalente à celle de la solution régénérante renfermant l'argent à l'état élué après passage sur la résine chargée, ladite solution restante étant ensuite traitée par électrolyse et l'eau distillée obtenue lors de la phase de concentration par évaporation étant réinjectée dans un réservoir de stockage des eaux de rinçage et de lavage, pour resservir au lavage desdits contenants (échangeur 2, 2' et cuve à électrolyse 6).

Enfin, l'invention a également pour objet une installation pour le traitement et le recyclage des bains de fixage ou de blanchiment-fixage et, éventuellement, des eaux de lavage en photographie, destinée en particulier à la mise en oeuvre des procédés tels que décrits précédemment et représentés aux figures 1 et 2 des dessins annexés.

Cette installation 1 est caractérisée en ce qu'elle est principalement constituée d'au moins un échangeur 2, 2' en colonne relié, respectivement, à un réservoir 3 pour bain usé à traiter, à un réservoir 4 pour bain traité, à un réservoir 5 de solution régénérante et à au moins un voltamètre 6, par l'intermédiaire de conduits correspondants équipés d'organes de coupure et, le cas échéant, de moyens de transfert actif de liquides adaptés, l'ensemble desdits organes et moyens de transfert étant contrôlés et commandés par une unité centrale de gestion 7.

On notera sur les figures annexées que les différents contenants 2, 2', 2", 3, 4, 5, 6, 8, 8' et 9 sont pourvus chacun de détecteurs de niveaux bas et haut, ainsi qu'éventuellement de détecteurs de niveaux intermédiaires permettant une gestion fiable du remplissage desdits contenants, ainsi que des transferts des liquides entre ces derniers.

Conformément à une caractéristique de l'invention, représentée aux figures 1 et 2 des dessins annexés, le réservoir 3 à bain usé est alimenté en base à partir d'un contenant 8 correspondant et le réservoir 4 à bain traité est alimenté en acide à partir d'un contenant 9 correspondant, les actionnements des organes de

coupure et, le cas échéant, des moyens de transfert contrôlant l'alimentation en base ou en acide desdits réservoirs 3 et 4 étant commandés par un ou des modules respectifs de régulation du pH respectifs 10, 10' relevant en permanence les pH desdits réservoirs 3 et 4.

5 Comme le montrent également les figures 1 et 2 des dessins annexés, l'échangeur ou les échangeurs 2, 2' sont également reliés à un réservoir 2" à eau de rinçage ou de lavage, les réservoirs 3, 4 et 5 à bain usé, à bain traité et à solution régénérante, ainsi que le voltamètre 6, étant pourvus de circuits 11 de recirculation en boucles fermées.

10 De plus, il peut également être prévu un réservoir supplémentaire 8' de stockage de la base utilisé pour la préneutralisation de la résine.

 Lorsque la régénération de la résine et l'électrolyse sont réalisées en deux étapes séparées et successives, il peut être prévu de rajouter un réservoir de stockage supplémentaire pour la solution régénérante saturée en argent (non
15 représenté). Au cours de l'électrolyse on établit alors un circuit en boucle fermée entre ce réservoir supplémentaire et le voltamètre 6 jusqu'à extraction de la totalité de l'argent dissout, la solution régénérante régénérée (c'est-à-dire débarrassée de l'argent) étant ensuite transférée vers le réservoir 5 de stockage de solution régénérante active.

20 En outre, l'ensemble de l'installation 1 pourra être disposé sur un bâti formant simultanément bac de rétention et intégrant un caisson de protection compartimenté renfermant les différentes composantes fonctionnelles de ladite installation.

 On décrira ci-après, de manière plus précise, et en référence aux
25 figures 1 ou 2 annexées, le déroulement des trois étapes du procédé de traitement et de recyclage conforme à l'invention.

 Le bain usé ou les eaux de lavage de films récupéré(es) est (sont) dans un premier temps stocké(es) dans un réservoir 3, dans lequel leur pH est ajusté à une valeur alcaline par addition de base provenant du contenant 8.

30 La réoxydation du complexe Fe III - EDTA se fait par contact avec l'air, favorisée par les turbulences générées dans les réservoirs 3 et 4 munis de circuits de recirculation 11.

 Lors du passage du bain usé ou des eaux à traiter sur la résine échangeuse d'ions dans le ou les échangeurs 2, 2', un capteur électrochimique
35 détecte l'apparition des premières traces d'argent à la sortie de la résine ou du ou des échangeurs, ce qui entraîne l'arrêt de la percolation de la résine et enclenche son lavage par de l'eau de rinçage issue du réservoir 2".

Ce rinçage n'entraîne pratiquement aucun rejet de substances non-biodégradables du fait du traitement des eaux décrit précédemment et permet au procédé de fonctionner à volume pratiquement constant, l'ajustage du pH en amont et en aval dudit procédé, ainsi que la compensation des pertes en sulfites et en thiosulfates, ne provoquant qu'une augmentation de volume d'environ 6 % du bain régénéré par rapport au bain usé.

Après rinçage de la résine, on réalise un transfert de solution régénérante et éluante dans le ou les échangeurs 2, 2', ladite solution libérant ladite résine des ions d'argent fixés sur elle, au cours de son passage par percolation à travers ladite résine.

Comme le montre la comparaison entre les figures 1 et 2 des dessins annexés, l'installation 1 pourra comporter soit un seul échangeur 2, soit deux échangeurs 2 et 2' en fonction du mode opératoire envisagé.

En présence d'un seul échangeur, la régénération de la résine est séparée dans le temps par rapport à l'électrolyse de la solution régénérante chargée en argent.

Dans ce cas, on fait circuler à travers l'échangeur 2 une solution régénérante très concentrée en acide et en complexant et en quantité suffisante pour éluer la totalité de l'argent fixé sur la résine contenue dans ledit échangeur 2.

Il se produit alors dans l'échangeur 2 une "chromatographie de front" dans laquelle le pic d'éluion est très raide puisque l'argent est chassé en ligne devant la vague d'éluant injectée dans ledit échangeur 2 (dans la pratique : observation d'un front Ag traversant progressivement toute la longueur de l'échangeur).

Lorsque la totalité de l'argent est élué, la solution régénérante est transférée dans un réservoir de stockage supplémentaire (non représenté) et on procède comme indiqué précédemment.

Puis, l'échangeur 2 est lavé à l'eau pour nettoyer la résine des restes de complexe d'argent, de l'acide et de l'excès de complexant, cette eau de lavage étant ensuite traitée comme indiqué précédemment et la résine pouvant être reconditionnée en vue d'une nouvelle opération de désargentage de bain usé ou d'eaux de lavage de films.

Ce mode opératoire permet d'assurer une remise en service très rapide de l'échangeur 2, de réaliser l'électrolyse séparément sans nécessiter de synchronisation et de pouvoir être effectué avec un investissement limité à un seul échangeur.

- 15 -

En présence de deux échangeurs 2 et 2' (figure 1), les opérations de régénération de la résine et de récupération de l'argent par électrolyse sont opérées simultanément, la solution régénérante circulant entre les échangeurs 2 et 2' et le voltamètre 6 dans lequel l'argent se dépose au fur et à mesure de son élution. Dès
5 la fin de ces opérations, déterminée par le contrôle des paramètres chronoampérométriques de l'électrolyse, les différents contenants sont lavés comme mentionné précédemment.

L'avantage de ce deuxième mode de réalisation à deux échangeurs est de pouvoir disposer d'une installation 1 travaillant en continu, l'un des
10 échangeurs pouvant toujours être en phase de désargentage, tandis que l'autre est en phase de régénération.

En outre, on dispose de plus de temps pour réaliser l'électrolyse et il n'est pas nécessaire de disposer d'une solution régénérante très concentrée en acide et en complexant.

15 Par ailleurs, l'électrolyse n'étant jamais interrompue, on obtient une meilleure qualité du métal déposé.

Le voltamètre 6 dans lequel est opérée l'électrolyse est constitué, par exemple, d'un bac en une matière résistant aux différents constituants de l'électrolyte, préférentiellement en une matière plastique chimiquement inerte,
20 dans lequel sont disposées de manière alternée des cathodes 12 et des anodes 13.

De manière avantageuse, lesdites cathodes 12 du voltamètre consistent en des tôles minces en argent, et les anodes 13 en des plaques de graphite, lesdites électrodes alternées étant mutuellement distantes d'environ 3 à
25 couple d'électrodes 12, 13 opposées, par un diaphragme 14 sous forme de membrane échangeuse d'ions du type cationique, le ou les compartiment(s) renfermant l'anode ou les anodes 13 étant rempli(s) d'une solution fortement acide.

Cette dernière disposition permet d'éviter la dégradation du complexant et du complexe dissous dans la solution régénérante formant
30 électrolyte (par migration électrostatique vers l'anode), et ainsi une consommation d'énergie excessive, un dépôt de métal de qualité médiocre, une surconsommation de complexant et un encrassement du voltamètre 6.

En ce qui concerne les conditions physiques de réalisation de l'électrolyse, il convient de noter que cette dernière est avantageusement conduite
35 à une température comprise entre 10° C et 60° C, préférentiellement entre 30° C et 40° C, avec une densité de courant en début d'électrolyse comprise entre 0,05 et 3 A/dm², préférentiellement entre 0,2 et 0,5 A/dm², avec un pH de l'électrolyte

compris entre 0 et 5, préférentiellement entre 0 et 1 et avec une agitation laminaire ou turbulente dudit électrolyte.

Les compartiments anodiques constitués par les diaphragmes 14 peuvent être préférentiellement remplis d'acide sulfurique à 32 %, alors que les
5 compartiments cathodiques comprennent la solution régénérante chargée en argent.

Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, il est possible de scinder l'installation 1 en deux parties localisées en des emplacements distincts, à savoir une première unité de désargentage à installer chez les
10 photographes ou les développeurs et une seconde unité de régénération et d'électrolyse installée dans une société sous-traitante spécialisée.

Une telle structure de l'installation limite les investissements, les manipulations et la maintenance au niveau des photographes et des développeurs et permet de réduire le coût de la régénération du fait d'un traitement en grands
15 volumes, cette opération de haute technicité nécessitant, en outre, un personnel très qualifié.

Grâce à l'invention, il est possible de réaliser un procédé et une installation de traitement et de recyclage de bain photographique et d'eaux de lavage de films générant très peu de rejets, dont les rendements sont nettement
20 plus élevés que ceux des procédés existants et permettant d'aboutir à des taux de récupération d'environ 100 % pour l'argent, d'environ 94 % pour les thiosulfates, d'environ 100 % pour les sulfites et d'environ 90 % pour le complexe Fe III - EDTA.

Ces résultats obtenus avec le procédé selon l'invention sont
25 notamment dus aux choix spécifiques des composés actifs (notamment résine et solution régénérante) et des modes opératoires utilisés, ainsi qu'à la sélectivité élevée existant à chaque étape opératoire du procédé (désargentage, régénération, électrolyse).

En outre, il a été constaté, au cours d'essais répétés, que la capacité
30 de fixation de la résine (capacité opérationnelle et capacité totale) utilisée n'est pratiquement pas affectée après dix cycles consécutifs de désargentage.

Par ailleurs, des tests photométriques effectués sur un bain de blanchiment/fixage du type RA4 ayant subi dix régénérations par l'intermédiaire
du procédé selon l'invention a permis de constater que ce bain répondait encore
35 aux normes et permettait des développements de photographies de bonne qualité et stables dans le temps.

- 17 -

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés aux dessins annexés. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

5

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de séparation d'ions métalliques absorbés sur une résine échangeuse d'ions, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension ou à percoler la résine cationique chargée avec un solvant polaire contenant un agent d'élu-
5 tion ou un mélange d'agents d'élu-
tion renfermant au moins un ligand organique ou minéral apte à complexer les ions métalliques à séparer, à faire circuler un courant électrique continu, constant ou non, dans la solution éluante chargée en complexes métalliques ou dans le mélange résine/solution éluante chargée formant électrolyte entre au moins une cathode en un métal identique à celui des ions métalliques à récupérer par dépôt et au moins une anode en un
10 matériau inerte dans les conditions physico-chimiques données, en maintenant la cathode à un potentiel électrique dont la valeur est légèrement inférieure au potentiel d'oxydo-réduction de l'ion métallique à déposer pendant les phases actives de dépôt et, enfin, à répéter, le cas échéant, la dernière étape en mettant en place une ou des cathode(s) en un autre métal et en réajustant le potentiel de la
15 cathode et la différence de potentiel anode/cathode à de nouvelles valeurs, fonction du type de nouveau métal à récupérer.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la différence de potentiel constante entre anode(s) et cathode(s) est proche, en valeur, de la valeur limite pour la conduction de l'électrolyte formé par la solution éluante chargée en complexes métalliques ou par le mélange résine/solution éluante chargée et en ce que le courant électrique appliqué est de forme continue, redressée double alternance, carrée, triangulaire, rectangulaire ou pulsée.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le solvant polaire utilisé présente une constante diélectrique comprise entre 24 et 120, en ce que la résine cationique est une résine du type choisie dans le groupe formé par les résines à caractère faiblement ou fortement acide et les zéolithes et en ce que ledit procédé est conduit à une température comprise entre - 30° C et + 300° C, préférentiellement entre + 20° C et + 200° C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que le courant électrique appliqué aux électrodes est modulé en amplitude en fonction du temps et aboutit à une électrolyse discontinue comprenant des phases d'arrêt du dépôt métallique, pendant lesquelles le potentiel appliqué à la ou aux cathode(s) est tout juste supérieur au potentiel d'équilibre du voltamètre renfermant l'électrolyte formé par le mélange résine/solution éluante,

alternées avec des phases actives de dépôt, pendant lesquelles le potentiel de la ou des cathode(s) est porté à une valeur correspondant à celle du pallier de diffusion apparent des complexes à électrolyser et renfermant les ions métalliques à récupérer, préférentiellement à une valeur située sensiblement au milieu ou à la fin
5 dudit pallier, les durées et les rapports des durées des deux phases étant déterminées de telle manière que l'électrolyse soit synchronisée avec la réaction d'élu-
tion.

5. Procédé de traitement et de recyclage d'au moins certains effluents rejetés par les laboratoires et/ou ateliers de développement photographique, notamment les bains photographiques usés par exemple de fixage ou de
10 blanchiment/fixage, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer lesdits effluents, en particulier bains photographiques et/ou eaux de lavage des films, sur une résine cationique échangeuse d'ions, sélective par rapport à l'argent et apte à le fixer sous forme de nouveaux complexes différents de ceux présents dans lesdits effluents,
15 puis à régénérer ladite résine par élu-
tion de l'argent dans une solution régénérante renfermant un ligand apte à séparer l'argent de la résine et à le lier par complexage et, enfin, à réaliser, successivement à ou simultanément avec la régénération, une électrolyse de la solution régénérante de manière à récupérer l'argent sous forme métallique.

20 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la fixation de l'argent par la résine est réalisée en milieu basique et en ce que la régénération de ladite résine est réalisée en milieu acide, le complexe résine-argent étant très stable en milieu alcalin et peu stable en milieu acide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le pH du bain ou des eaux traité(s) est ajusté, d'une part, avant passage sur la résine échangeuse d'ions, par ajout d'une base, par exemple
25 NH_4OH , à une valeur comprise entre 8 et 10, préférentiellement d'environ 9 et, d'autre part, après passage sur la résine échangeuse d'ions et avant recyclage, à sa valeur initiale avant traitement, par ajout d'un acide minéral ou organique
30 n'altérant pas les composants des effluents à recycler et ne réduisant pas le métal à récupérer, tel que par exemple H_2SO_4 , HCl ou CH_3COOH).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 7, caractérisé en ce que la résine utilisée est une résine cationique, à caractère faiblement acide, formée d'un substrat polymère portant des fonctions thiols, des
35 fonctions acides forts et/ou des fonctions comportant des atomes d'azote et de soufre comme donneurs d'électrons, tels que des groupements 1,3-diphényle - 2-thiourée, 2-mercaptopbenzimidazole ou p-diméthylaminobenzylidenrhodamine.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le substrat de base a une structure macroporeuse et est formé de polystyrène réticulé par du divinylbenzène (DVB).

5 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la résine est formée d'un substrat à base de polymères m-aminophénols portant des groupements dithiocarbamates.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que la résine est préneutralisée par une base forte à un pH compris entre 8 et 10, préférentiellement par NH_4OH à un pH d'environ 9.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que les opérations de désargentage du bain usé ou des eaux de lavage et de régénération de la résine par la solution régénérante sont réalisées par percolations successives sur ladite résine dans un même contenant.

15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que, durant la phase de régénération, le pH de la solution régénérante est au plus égal à 4, cette dernière renfermant un acide ne réagissant pas avec le ligand ou complexant présent dans ladite solution régénérante et ne dissolvant pas le complexe argent / ligand.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que le ligand ou complexant présent dans la solution régénérante est choisi dans le groupe formé par la thiourée, la thiamine et HCl, la concentration en molécules de ligand ou de complexant étant telle qu'on aboutit à un rapport (molécules de ligand/molécules d'argent) supérieur à environ 4.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que les opérations de régénération et d'électrolyse sont effectuées à des températures comprises entre 30° C et 50° C, préférentiellement entre 30° C et 40° C.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée à un pH compris entre 0 et 5, préférentiellement entre 0 et 1, sous agitation énergique en flux turbulent, sous atmosphère protectrice en cas d'utilisation d'un ligand ou complexant sensible à l'air et en surveillant la variation du courant d'électrolyse, de manière à repérer sa chute sous une valeur seuil prédéterminée entraînant l'arrêt de l'électrolyse.

35 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 16, caractérisé en ce que les eaux de lavage ou de rinçage résultant du désargentage, ainsi que les eaux de lavage des films ayant subi une opération de désargentage,

sont traitées par augmentation de leur pH à 11 ou plus, puis filtrage et, enfin, rétablissement de leur pH à environ 7.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 16, caractérisé en ce que les eaux de rinçage ou de lavage des résines et des contenants correspondants après régénération sont traitées par évaporation sous vide de manière à obtenir une solution restante ayant une concentration en argent sensiblement équivalente à celle de la solution régénérante renfermant l'argent à l'état élué, ladite solution restante étant ensuite traitée par électrolyse et l'eau distillée obtenue lors de la phase de concentration par évaporation étant réinjectée dans un réservoir de stockage des eaux de rinçage et de lavage.

19. Installation pour le traitement et le recyclage des bains de fixage ou de blanchiment-fixage et, éventuellement, des eaux de lavage en photographie, destinée en particulier à la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 18, caractérisée en ce qu'elle est principalement constituée d'au moins un échangeur (2, 2') relié, respectivement, à un réservoir (3) pour bain usé à traiter, à un réservoir (4) pour bain traité, à un réservoir (5) de solution régénérante et à au moins un voltamètre (6), par l'intermédiaire de conduits correspondants équipés d'organes de coupure et, le cas échéant, de moyens de transfert actif de liquides adaptés, l'ensemble desdits organes et moyens de transfert étant contrôlés et commandés par une unité centrale de gestion (7).

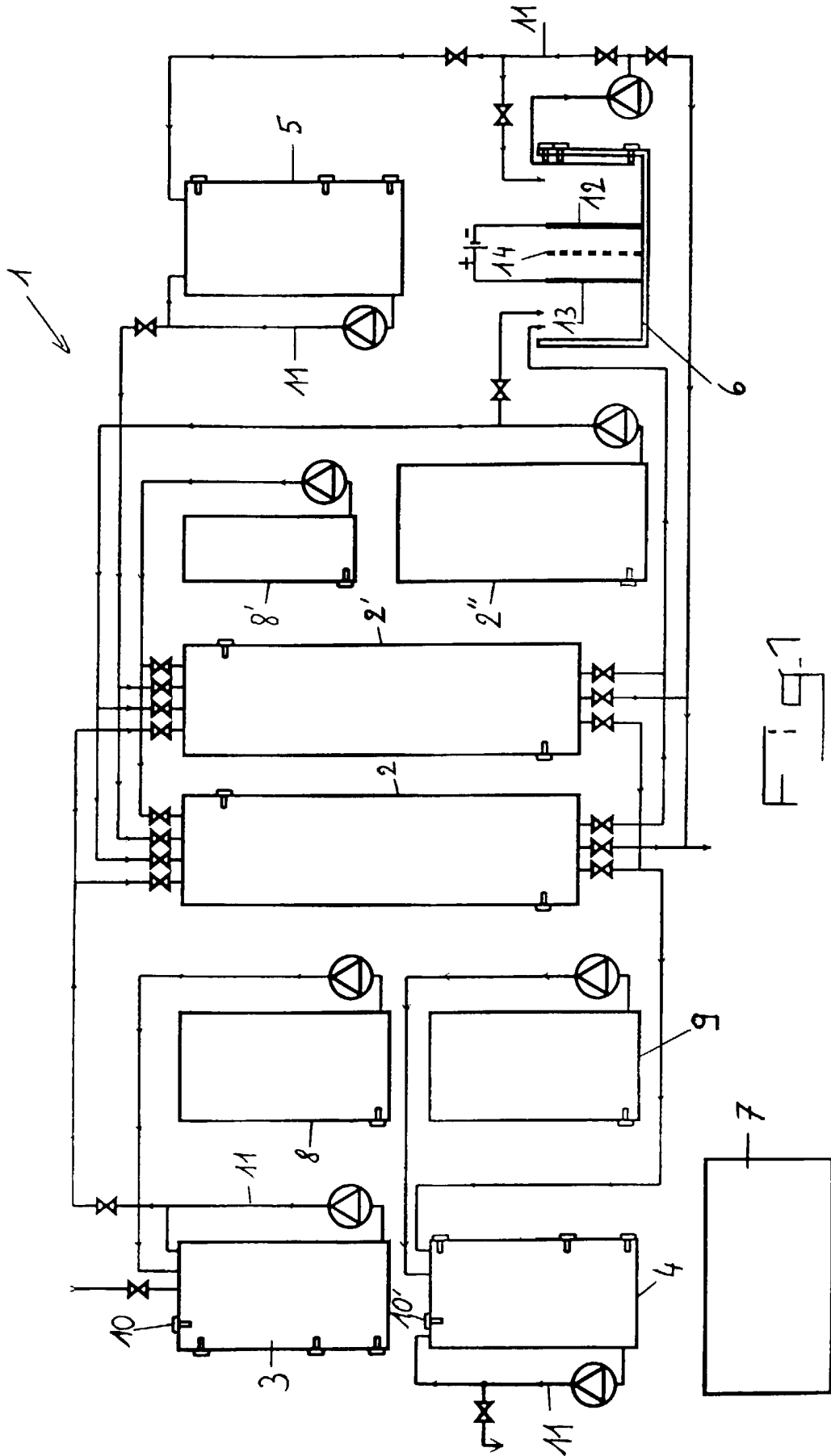
20. Installation selon la revendication 19, caractérisée en ce que le réservoir (3) à bain usé est alimenté en base à partir d'un contenant (8) correspondant et le réservoir (4) à bain traité est alimenté en acide à partir d'un contenant (9) correspondant, les actionnements des organes de coupure et, le cas échéant, des moyens de transfert contrôlant l'alimentation en base ou en acide desdits réservoirs (3 et 4) étant commandés par un ou des modules respectifs de régulation du pH respectifs (10, 10') relevant en permanence les pH desdits réservoirs (3 et 4).

21. Installation selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, caractérisée en ce que l'échangeur ou les échangeurs (2, 2') sont également reliés à un réservoir à eau de rinçage ou de lavage, les réservoirs (3, 4 et 5) à bain usé, à bain traité et à solution régénérante, ainsi que le voltamètre (6), étant pourvus de circuits (11) de recirculation en boucles fermées.

22. Installation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que les cathodes (12) du voltamètre consistent en des tôles minces en argent, et les anodes (13) en des plaques de graphite, lesdites électrodes alternées étant mutuellement distantes d'environ 3 à 15 mm, préférentiellement

- 22 -

d'environ 8 mm, et séparées, au niveau de chaque couple d'électrodes (12, 13) opposées, par un diaphragme (14) sous forme de membrane échangeuse d'ions du type cationique, le ou les compartiment(s) renfermant l'anode ou les anodes (13) étant rempli(s) d'une solution fortement acide.



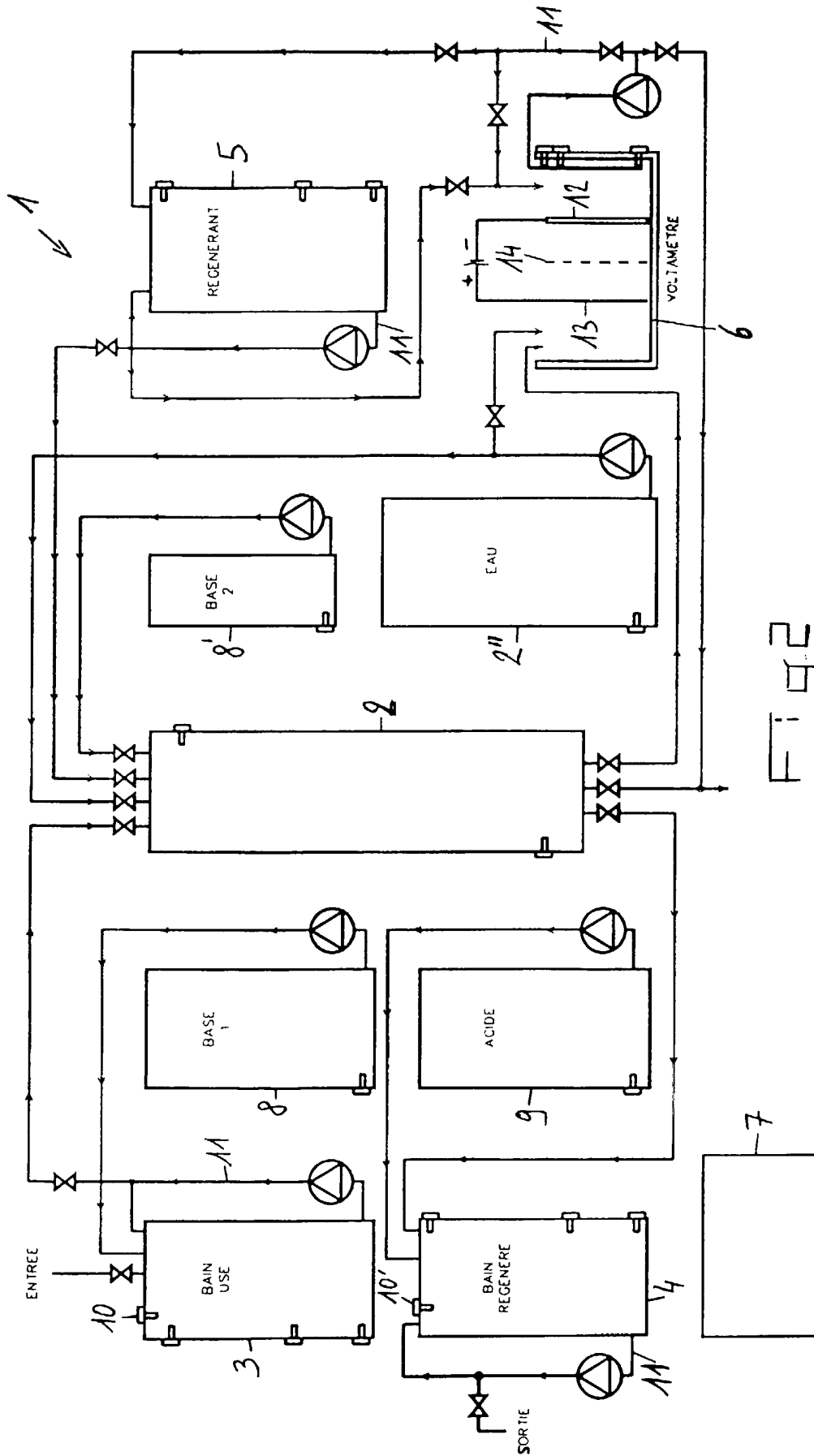


FIG 2

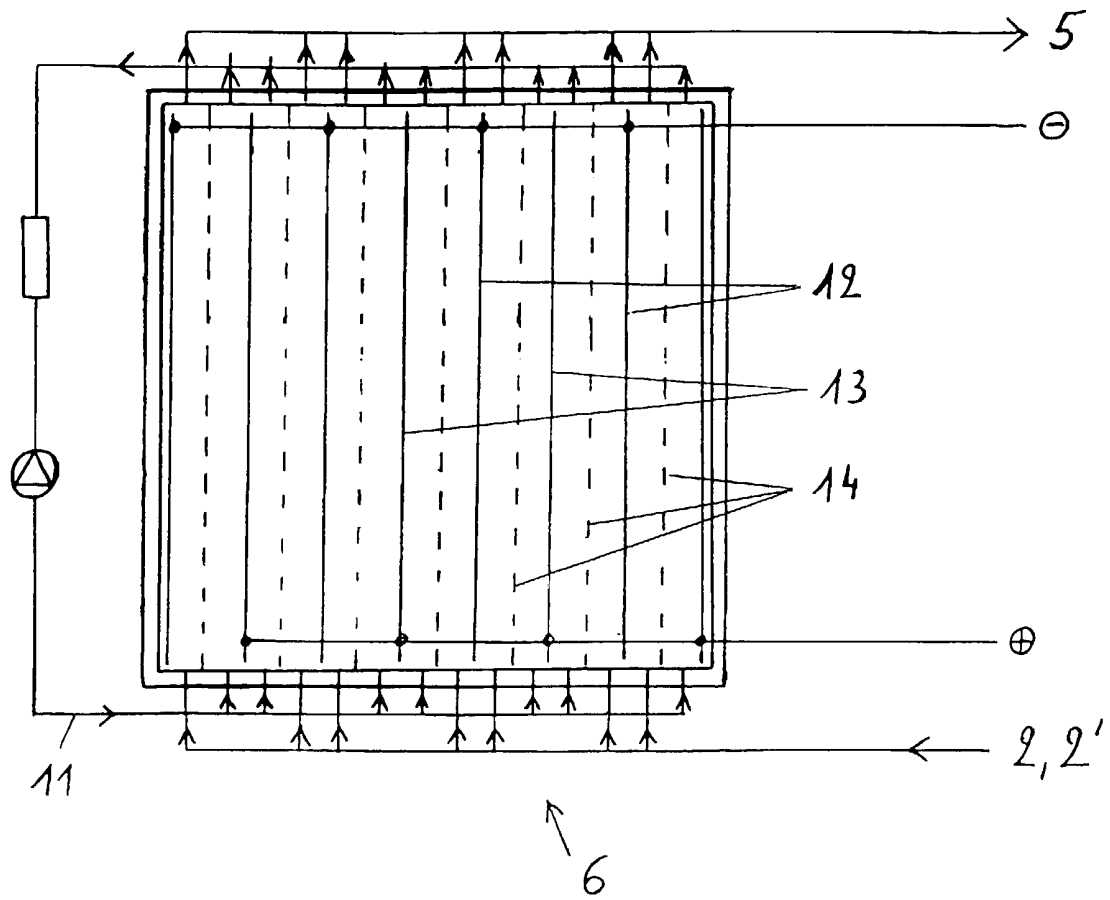


Fig. 3

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 543754
FR 9707812

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y X	FR 2 666 591 A (C.N.R.S.) 13 mars 1992 * revendications 1,5,6,8,10,16-19; figures 1-5; exemples 1-3,6 * ---	1-3,5-15 19-21
Y	DD 126 856 A (VEB FILMFABRIK WOLFEN) 17 août 1977 * page 3; exemples 1,2 * ---	1-3,5-15
Y	FR 2 621 051 A (CELI A.M.) 31 mars 1989 * page 7; revendications 1,7 * ---	1-3,5-15
Y	GB 2 054 182 A (KODAK LTD.) 11 février 1981 * page 1, ligne 80 - ligne 125; revendications 1,5 * ---	1,5,9
Y	US 4 159 930 A (DEGENKOLB D.J. ET AL.) 3 juillet 1979 * revendication 16; exemples 1,6,7 * ---	1-3,5-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 129 (P-361), 5 juin 1985 & JP 60 014240 A (TEIJIN ENGINEERING KK), 24 janvier 1985, * abrégé * ---	5,19-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 042 (C-005), 3 avril 1980 & JP 55 014849 A (TEIJIN ENG KK), 1 février 1980, * abrégé * ---	5,19-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 143 (C-172), 22 juin 1983 & JP 58 055542 A (DAIICHI SEIYAKU KK), 1 avril 1983, * abrégé * -----	1,5
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 février 1998		Bombeke, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)