

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.09.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 12.03.93 Bulletin 93/10.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : KODAK-PATHE — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bertorelli Claude Richard et Bernard Patrick Eugène Yvon.

⑦3 Titulaire(s) :

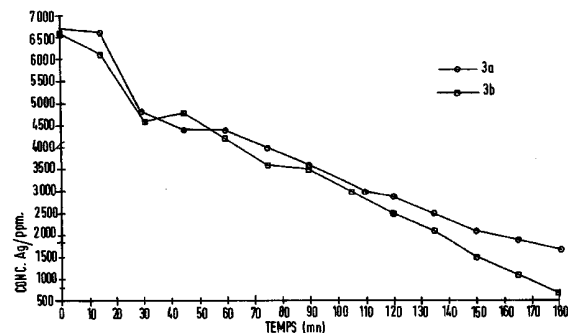
⑦4 Mandataire : Parent Yves Kodak-Pathé Département des Brevets et Licences CRT -.

⑤4 Dispositif et procédé d'électrolyse à électrode poreuse et agitée.

⑤7 La présente invention concerne un dispositif d'électrolyse.

Le dispositif d'électrolyse comprend au moins une électrode poreuse et agitée associée à au moins une contre-électrode, ainsi qu'un procédé pour traiter les effluents avec ce dispositif.

Ce dispositif et ce procédé d'électrolyse peuvent être appliqués par exemple, à la récupération, au recyclage, à la purification en solution concentrée ou diluée de composés ayant des propriétés oxydo-réductrices. L'efficacité du dispositif d'électrolyse apparait sur la figure 3 qui met en évidence la quantité d'argent récupérée avec l'électrode de l'invention (3b) et avec une électrode non agitée (3a).



DISPOSITIF ET PROCÉDE D'ELECTROLYSE A ELECTRODE POREUSE ET
AGITEE

La présente invention concerne un dispositif
d'électrolyse comprenant au moins une électrode poreuse et
5 agitée associée à au moins une contre-électrode, ainsi
qu'un procédé pour traiter les effluents avec ce
dispositif. Ce dispositif et ce procédé d'électrolyse
peuvent être appliqués par exemple, à la récupération, au
recyclage, à la purification en solution concentrée ou
10 diluée de composés ayant des propriétés oxydo-réductrices.

Dans le cas d'effluents contenant des ions métalliques,
la présente invention permet d'envisager le rejet de ces
effluents à l'égout après traitement par le dispositif de
l'invention sans poser de problèmes d'environnement. De
15 plus, le dispositif et le procédé de la présente invention
sont faciles à mettre en oeuvre techniquement et
économiques. Ce dispositif et ce procédé sont
particulièrement efficaces pour le traitement d'effluents
photographiques.

Il est connu qu'on peut améliorer l'efficacité des
20 dispositifs d'électrolyse en augmentant à la fois la
surface active d'électrolyse, qui est la surface réelle sur
laquelle le dépôt électrolytique s'effectue, et le
coefficient de transfert de matière, qui rend compte de
25 l'apport de matière déposé par électrolyse sur la surface
active de l'électrode, tout en conservant une bonne
conduction électrique entre l'électrolyte et l'électrode.
La technique antérieure propose diverses solutions pour
tenter de remédier à ces différents problèmes.

Les surfaces actives d'électrolyse ont été améliorées
30 en utilisant par exemple des cellules comprenant des
électrodes constituées de matériaux poreux ou fibreux, des
cellules à électrodes volumiques, constituées d'un lit de
particules conductrices. Le transfert de matière a été
35 augmenté par exemple, par agitation de l'électrolyte. Cette
agitation peut être obtenue au moyen d'électrodes mobiles

par percolation de l'électrolyte au travers du lit de particules conductrices dans le cas des électrodes volumiques ou par injection de gaz inerte dans la cellule.

Le brevet Européen 71 443 décrit un dispositif
5 d'électrolyse pour le traitement des eaux usées qui est constitué de cathodes poreuses associées à des anodes pleines perforées pour permettre le passage de l'électrolyte au travers de la cellule. Ces électrodes sont dites "mobiles", en ce que la fixation de ces électrodes
10 sur le dispositif d'électrolyse est réalisée de façon à pouvoir remplacer très facilement ces électrodes lorsqu'elles sont colmatées. Les cathodes utilisées dans le brevet Européen 71 443 sont en mousse de polyuréthane recouverte de nickel. Ce dispositif permet d'éliminer les
15 agents polluants métalliques contenus dans les eaux usées. Les exemples qui illustrent ce brevet européen montrent qu'avec le dispositif du brevet Européen 71 443 on peut traiter seulement des eaux usées qui contiennent avant traitement moins de 1 g/l d'agent polluant ; l'utilisation
20 d'une telle cellule avec des solutions plus concentrées telles que peuvent l'être les solutions usées de révélateur et de fixateur photographiques entraînerait un colmatage rapide de la cellule équipée de telles électrodes.

Le brevet Britannique 2 078 782 décrit un moyen
25 d'agitation de l'électrolyte qui consiste à communiquer à la cathode un mouvement pendulaire autour d'un axe horizontal fixe. Ce mouvement pendulaire est mis en oeuvre de façon à former des vortex dans le volume total de l'électrolyte, ce qui permet d'améliorer le coefficient de
30 transfert de matière. Dans le dispositif décrit dans le brevet Britannique 2 078 782, la cathode utilisée est plate et non poreuse et le mouvement pendulaire est inférieur à 60 rotations par minute (1 Hz) avec des amplitudes importantes pour permettre l'apparition de vortex dans le
35 volume total de la cellule d'électrolyse. On peut supposer que la fréquence du mouvement pendulaire est maintenue à

une valeur inférieure à 1 Hz afin de maintenir une conduction électrique suffisante entre la cathode et l'électrolyte.

Bien que ces méthodes visent à améliorer le coefficient de transfert de matière, elles entraînent toutefois
5 inévitablement une dégradation de la conduction de l'électricité au sein de l'électrolyte dans la cellule. En effet, l'agitation de l'électrolyte permet une augmentation du coefficient de transfert de matière qui est due à un
10 apport de matière plus important sur la surface active d'électrolyse mais, cette agitation entraîne aussi une dégradation du transfert électronique Electrolyte-Electrode.

Le brevet Français 2 599 758 décrit une cellule à
15 électrode volumique constituée d'un lit pulsé de particules conductrices. Ce dispositif permet d'obtenir une surface active d'électrolyse importante et, un transfert de matière et une conduction électrique améliorés. En effet, l'agitation intermittente qui résulte de la pulsation
20 permet de conserver une bonne conduction électrique.

Bien que ce dispositif soit électrochimiquement efficace, il présente divers inconvénients liés à la complexité et à l'encombrement du dispositif de pulsation ; outre le coût élevé de l'appareillage qui en résulte, les
25 difficultés de récupération du composé déposé sur les particules compliquent l'utilisation de ce dispositif sur le plan industriel.

Etant donné l'évolution des problèmes liés au rejet d'effluents industriels pollués, et l'apparition de
30 nouvelles normes plus sévères visant à protéger l'environnement, il est souhaitable de pouvoir disposer de dispositifs et de procédés toujours plus efficaces, économiques et faciles à mettre en oeuvre industriellement pour le traitement d'effluents industriels.

35 La présente invention concerne un dispositif et un procédé d'électrolyse pour le traitement d'effluents, et la

récupération, la purification, et le recyclage de composés oxydo-réducteurs en solution dans ces effluents.

5 Ce dispositif d'électrolyse comprend au moins une électrode associée à au moins une contre-électrode, cette électrode étant poreuse et agitée, et pourvue de moyens permettant de la mettre en mouvement, le mouvement de l'électrode entraînant l'agitation de l'électrolyte dans le volume de l'électrode poreuse.

10 Après traitement par le dispositif et le procédé de la présente invention, l'effluent peut être rejeté à l'égout sans poser de problèmes relatifs à la protection de l'environnement.

15 Ce dispositif et ce procédé sont particulièrement efficaces pour le traitement d'effluents photographiques tels que les bains usés de fixage ou les bains de blanchiment-fixage qui contiennent une quantité importante d'ions argent de l'ordre de 6 g/l qu'il est souhaitable de récupérer avant rejet à l'égout.

20 Après traitement des effluents photographiques au moyen du dispositif de la présente invention, l'argent récupéré est très facilement recyclable par exemple par combustion de l'électrode recouverte d'argent et, la quantité d'argent rejetée à l'égout avec l'effluent est inférieure à 50 ppm.

25 Les moyens de mise en mouvement de l'électrode poreuse et agitée selon l'invention peuvent être, par exemple, des moyens mécaniques, pneumatiques, ou électromécaniques.

Le mouvement de l'électrode poreuse et agitée est, de préférence, périodique tel que :

30 $A \cdot F \cdot D \geq 2$

où

A est l'amplitude du mouvement de l'électrode exprimée en centimètre,

F est la fréquence du mouvement de l'électrode exprimée en Hertz,

D est le diamètre moyen des pores de l'électrode exprimé en centimètre.

5 La fréquence de l'agitation est comprise entre 0,1 et 10 Hz, de préférence entre 1 et 5 Hz. Cette agitation n'est pas mise en oeuvre pour agiter le volume total de l'électrolyte, mais pour créer des vortex principalement dans le volume de l'électrode poreuse. Ces vortex
10 entraînent une augmentation du coefficient de transfert de matière à l'intérieur de l'électrode.

Le diamètre des pores pourra être choisi en fonction des caractéristiques de l'agent polluant et de sa concentration dans l'effluent à traiter avec le dispositif de l'invention, afin d'éviter un colmatage trop rapide de
15 la cellule. Il sera de préférence compris entre 2 et 10 mm. Le montage de l'électrode poreuse et agitée sur le dispositif de l'invention est tel que l'électrode est facilement remplaçable lorsqu'elle est colmatée par l'agent
20 polluant récupéré.

Selon un mode de réalisation préféré, l'électrode poreuse de la présente invention est en polymère expansé recouvert de métal pour le rendre conducteur. Le diamètre des pores de l'électrode est compris entre 2 et 3 mm.

25 Les contre-électrodes sont en graphite, ou en métal et réalisées de façon classique. On peut par exemple utiliser des barreaux ou des cylindres de graphite, des grilles ou des plaques métalliques ou des fils platinés, selon le type de cellule.

30 Selon un mode de réalisation préféré, la cellule d'électrolyse comprend, de façon classique, des compartiments anodiques et cathodiques et elle peut être équipée d'un système de recyclage de l'électrolyte. L'électrode poreuse et agitée et la contre-électrode
35 peuvent être séparées par une paroi ou une membrane permettant le passage des ions, mais pas de la solution ;

cette paroi est, par exemple, en alumine poreuse ou en matière plastique poreuse ou d'autres matières inertes du point de vue des réactions chimiques mises en jeu dans la cellule.

5 La régulation des potentiels d'électrodes aux extrémités du lit de particules peut être réalisée d'une façon connue au moyen d'un potentiostat qui fournit une tension continue aux bornes de la cellule et qui maintient constante la tension entre deux points de la cellule. Un
10 potentiel de "consigne", choisi sur la courbe intensité-potentiel de la réaction électrochimique envisagée, est affiché sur le potentiostat et comparé en permanence avec le potentiel mesuré par l'électrode de référence. En
15 fonction de l'écart enregistré entre ce potentiel et le potentiel de consigne, le régulateur du potentiostat provoque une variation du potentiel d'anode qui tend à annuler cet écart. Les perturbations ainsi compensées peuvent provenir des variations de concentrations, de vitesse d'écoulement, de température, etc.

20 Le dispositif de la présente invention peut être constitué de plusieurs électrodes et de plusieurs contre-électrodes. Dans ce cas, les électrodes peuvent avoir des porosités identiques ou différentes et les différentes électrodes peuvent être mises en mouvement de façon
25 synchrone ou asynchrone.

 Lorsqu'on utilise le dispositif de la présente invention pour la récupération des ions argent contenus dans des effluents photographiques, l'électrode poreuse et agitée est polarisée cathodiquement, la contre-électrode
30 anodiquement.

 Lorsqu'on récupère l'argent contenu dans les bains photographiques par électrolyse classique, l'argent est récupéré sous forme de dendrites ayant un aspect grisâtre et poudreux et il ne possède pas de bonnes propriétés
35 d'adhérence sur la cathode. L'argent récupéré par le procédé de la présente invention est de l'argent métallique

qui adhère très bien à la cathode poreuse et agitée, quel que soit le niveau d'agitation de la cathode. Le montage de la cathode dans le dispositif est réalisé de façon à pouvoir remplacer très facilement cette cathode poreuse lorsqu'elle est colmatée. Le recyclage de l'argent récupéré s'effectue alors par combustion de la cathode. Le polymère organique est détruit et l'argent récupéré est réutilisable.

La figure 1 est un graphique, qui pour différentes électrodes appliquées à la désargentation d'un fixateur photographique usagé, montre la variation de la quantité d'ions argent restant en solution :

1 a : utilisation d'une cathode non poreuse et non agitée

1 b : utilisation d'une cathode non poreuse et agitée

1 c : utilisation d'une cathode poreuse et non agitée

1 d : utilisation d'une cathode poreuse et agitée (invention)

20

La figure 2 est un agrandissement de la Fig 1.

La figure 3 montre le fonctionnement de la présente invention lorsque le fixateur usagé est recyclé dans le dispositif d'électrolyse

La figure 4 met en évidence la qualité de l'argent récupéré par le dispositif d'électrolyse.

Ces différentes courbes de désargentation mettent en évidence la différence de comportement des électrodes selon la technique antérieure et selon l'invention.

En effet, les électrodes de la technique antérieure montrent une diminution de la vitesse de désargentation lorsque la concentration en argent dans la solution diminue : l'activité de ces électrodes est liée à la concentration en argent dans l'électrolyte.

Avec l'électrode poreuse et agitée, la vitesse de désargentation ne diminue pas, même lorsque la

concentration en argent dans l'électrolyte devient très faible (200 ppm).

L'électrode de la présente invention réalise un bon compromis en fournissant une bonne conduction électrique entre la solution et l'électrode, et un bon transfert de matière à la surface de l'électrode. Le dispositif permet une désargentation presque totale avec un temps de fonctionnement nettement plus court qu'avec les électrodes de la technique antérieure. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'avec l'électrode de l'invention la diminution de la teneur en argent est moins rapide en début de désargentation qu'avec les électrodes selon la technique antérieure.

La quantité d'argent déposée en mettant en oeuvre l'agitation de l'électrode poreuse est au moins 20 % supérieure à la quantité d'argent déposée avec la même électrode poreuse mais non agitée. De plus, l'argent recueilli avec la cathode de l'invention est plus adhérent et de meilleure qualité.

EXEMPLES

Dans les exemples qui vont suivre, le dispositif d'électrolyse est constitué d'une cellule d'électrolyse classique comprenant un compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une membrane perméable aux ions et non-perméable à la solution.

Le volume de cette cellule est de 3 litres. Elle peut être équipée d'un dispositif de recyclage de l'électrolyte. Les électrodes non poreuses (A) utilisés dans les exemples comparatifs sont des plaques de Nickel de 100x100x5 mm.

Les électrodes poreuses (B) utilisés dans le dispositif de l'invention sont des mousses de polyuréthane expansé recouvertes de Ni (2g/cm^2), de dimension 100x100x5 mm, le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 3 mm, les contres électrodes sont des grilles en acier inox. Les électrodes sont agitées au moyen d'un système mécanique moteur-bielle. Dans les exemples suivants,

l'agitation est mise en oeuvre selon un mouvement ellipsoïdal avec une fréquence de 2 Hz et une amplitude égale à 5 cm.

Dans le cas de la désargentation d'un fixateur usagé, l'électrolyse est effectuée à potentiel constant égal à -1000 mv et l'intensité varie de 0,6 à 1,2 A, les électrodes décrites étant polarisées cathodiquement, les contres électrodes anodiquement.

Exemple 1.

Le dispositif décrit ci-dessus est utilisé pour la désargentation d'un fixateur usagé contenant 6 g/l d'argent. On effectue la désargentation du même fixateur au moyen :

- d'une électrode non poreuse (A) et non agitée (comp 1a)
- d'une électrode non poreuse (A) et agitée (comp 1b)
- d'une électrode poreuse (B) et non agitée (comp 1c)
- d'une électrode poreuse (B) et agitée (inv 1d).

Les figures 1 et 2 représentent la désargentation du fixateur usagé au cours du temps pour chaque type d'électrode, agitée ou non agitée. L'évolution de la concentration en argent dans l'électrolyte est suivie par prélèvement de l'électrolyte toutes les 10 minutes, la teneur en argent est déterminée par une méthode de dosage par absorption atomique (ICP : Inductively Coupled Plasma).

On a pu mettre en évidence l'efficacité du dispositif de la présente invention (Figs. 1d et 2d) qui permet d'obtenir en 135 minutes de fonctionnement un effluent ayant une teneur en argent de l'ordre de 200 ppm, alors qu'avec les autres électrodes mise en oeuvre, pour un même temps de fonctionnement, la teneur en argent dans l'électrolyte est supérieure à 1000 ppm.

Exemple n° 2.

On utilise le dispositif décrit ci-dessus avec l'électrode poreuse (B), avec recyclage de l'électrolyte. Le fixateur à désargenter contient 6,5 g/l d'argent. L'électrolyte est prélevé toutes les 10 minutes et la teneur en argent est

déterminée par ICP.

La figure 3 représente la désargentation de l'électrolyte au cours du temps avec l'électrode poreuse (B) et non agitée (3a) et avec l'électrode poreuse (B) et agitée (3b) de l'invention.

Après 180 minutes de fonctionnement, on obtient une différence de désargentation qui est de l'ordre de 1000 ppm, cette désargentation étant plus efficace avec l'électrode poreuse (B) et agitée.

Exemple 3.

On utilise le dispositif décrit ci-dessus avec l'électrode poreuse (B), avec apport en continu du fixateur usagé contenant 6 g/l d'argent avec un débit de 5 l/h. Le tableau ci-dessus montre la quantité d'argent recueillie avec l'électrode poreuse (B) et non agitée (comparaison) et l'électrode poreuse (B) et agitée pendant le même temps de fonctionnement (180 min).

	électrode poreuse (B) non agitée	électrode poreuse (B) agitée
Ex a	11,545 g	16,372 g
b	11,763	19,391
c	12,119	16,359

La quantité d'argent déposée sur l'électrode poreuse (B) et agitée est en moyenne de 30 % supérieure à la quantité déposée sur l'électrode poreuse (B) et non agitée.

La figure 4a est une photographie effectuée par microscopie électronique qui montre l'aspect de l'argent récupéré par le dispositif de la présente invention.

La figure 4b montre l'aspect de l'argent récupéré avec une électrode poreuse (B) et non agitée.

L'argent déposé sur l'électrode poreuse (B) et agitée est plus adhérent et de meilleure qualité.

On peut envisager d'utiliser cette cellule directement sur les cuves de fixateur usagés des machines de

5 développement.

REVENDICATIONS

- 1 - Dispositif d'électrolyse comprenant au moins une
électrode associée à au moins une contre-électrode,
caractérisé en ce que au moins une électrode du
5 dispositif d'électrolyse est poreuse et agitée, ladite
électrode étant pourvue de moyens permettant de mettre
cette électrode en mouvement, le mouvement de
l'électrode entraînant l'agitation de l'électrolyte
dans le volume de l'électrode poreuse.
- 10 2 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1 dans
lequel l'agitation est mise en oeuvre selon un
mouvement périodique tel que :
- A . F . D \geq 2
- 15 où
- A est l'amplitude du mouvement exprimée en
centimètre,
F est la fréquence du mouvement exprimée en
20 Hertz, et
D est le diamètre moyen des pores de l'électrode
poreuse exprimée en centimètre.
- 3 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1,
dans lequel l'électrode poreuse et agitée et la
25 contre-électrode sont séparées par une membrane
poreuse perméable aux ions mais non perméable à la
solution.
- 4 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1,
dans lequel l'électrode poreuse et agitée est
30 constituée d'un polymère organique expansé recouvert
de métal.
- 5 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 3 dans
lequel l'électrode est constituée d'une mousse de
polyuréthane expansé recouvert de nickel.
- 35 6 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1,
dans lequel la porosité de l'électrode est telle que

le diamètre des pores de l'électrode est compris entre 2 et 10 millimètres.

- 5 7 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1,
 dans lequel l'électrode poreuse est agitée de façon
 intermittente.
- 8 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 1,
 dans lequel l'électrode poreuse est agitée de façon
 continue.
- 10 9 - Dispositif d'électrolyse selon la revendication 8,
 dans lequel la fréquence de l'agitation de l'électrode
 poreuse est comprise entre 0,1 et 10 Hz.
- 10 10 - Procédé d'électrolyse pour la récupération des métaux
 contenus dans l'électrolyte et utilisant le dispositif
 d'électrolyse des revendications précédentes, dans
15 lequel l'électrode poreuse et agitée est polarisée
 cathodiquement et la contre-électrode est polarisée
 anodiquement, les ions métalliques contenus dans
 l'électrolyte sont réduits au contact de la cathode
 poreuse et agitée ; la cathode poreuse et agitée étant
20 recouverte par les ions métalliques réduits au cours
 de la réaction électrochimique.
- 11 - Procédé d'électrolyse selon la revendication 10 pour
 la récupération de l'argent contenu dans les bains
 photographiques.

1/4

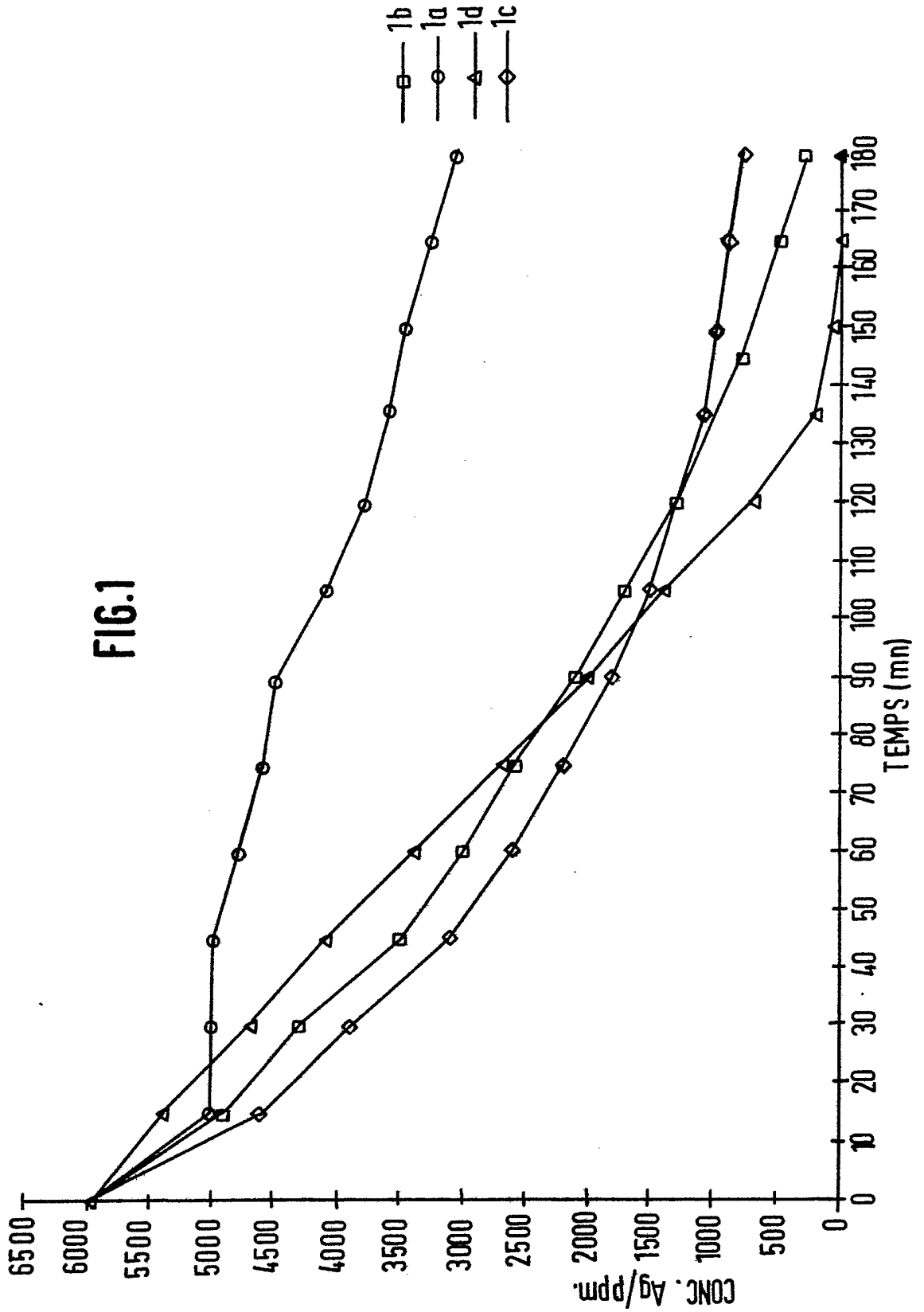


FIG. 1

ORIGINAL
Parent

2/4

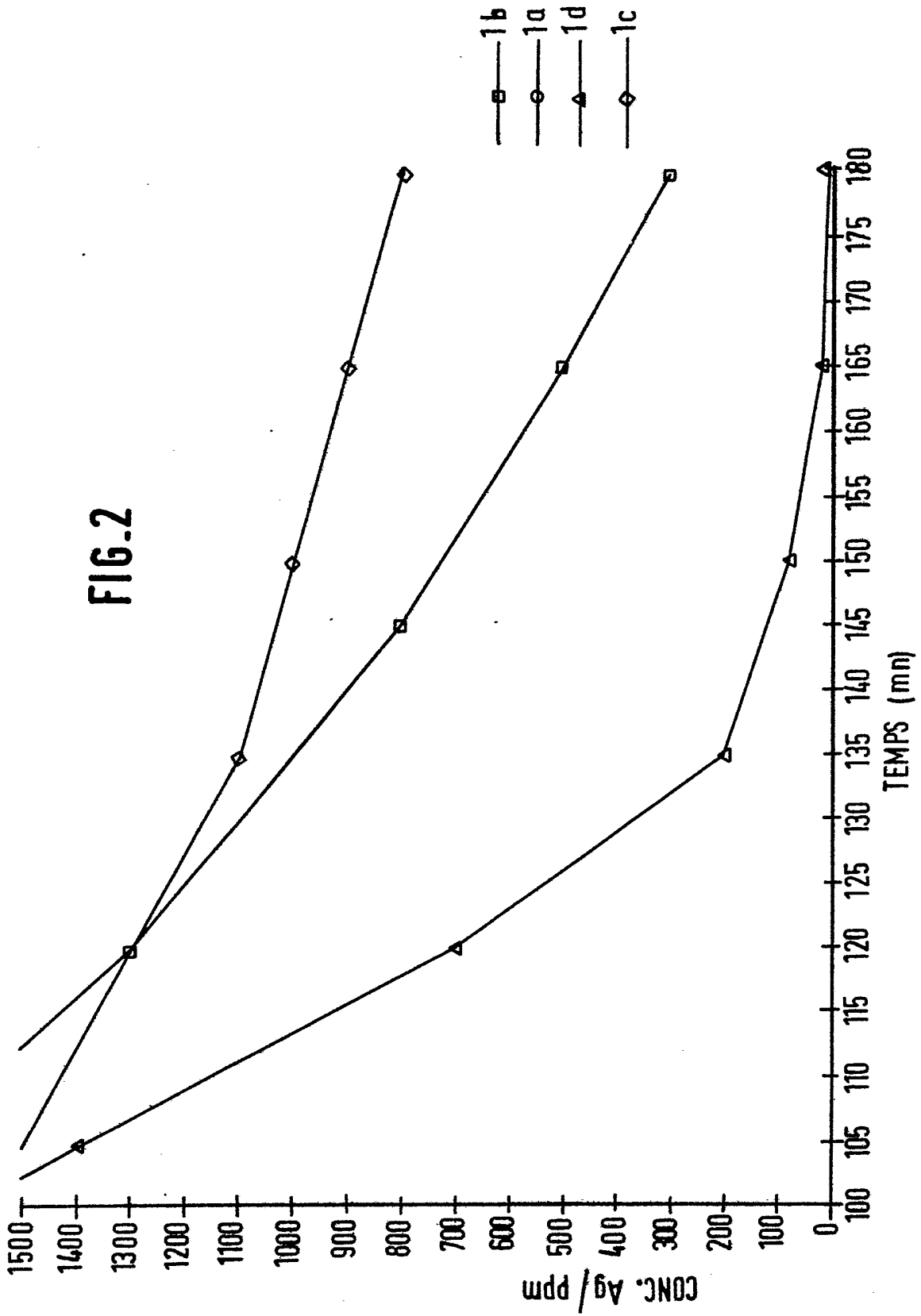


FIG. 2

3/4

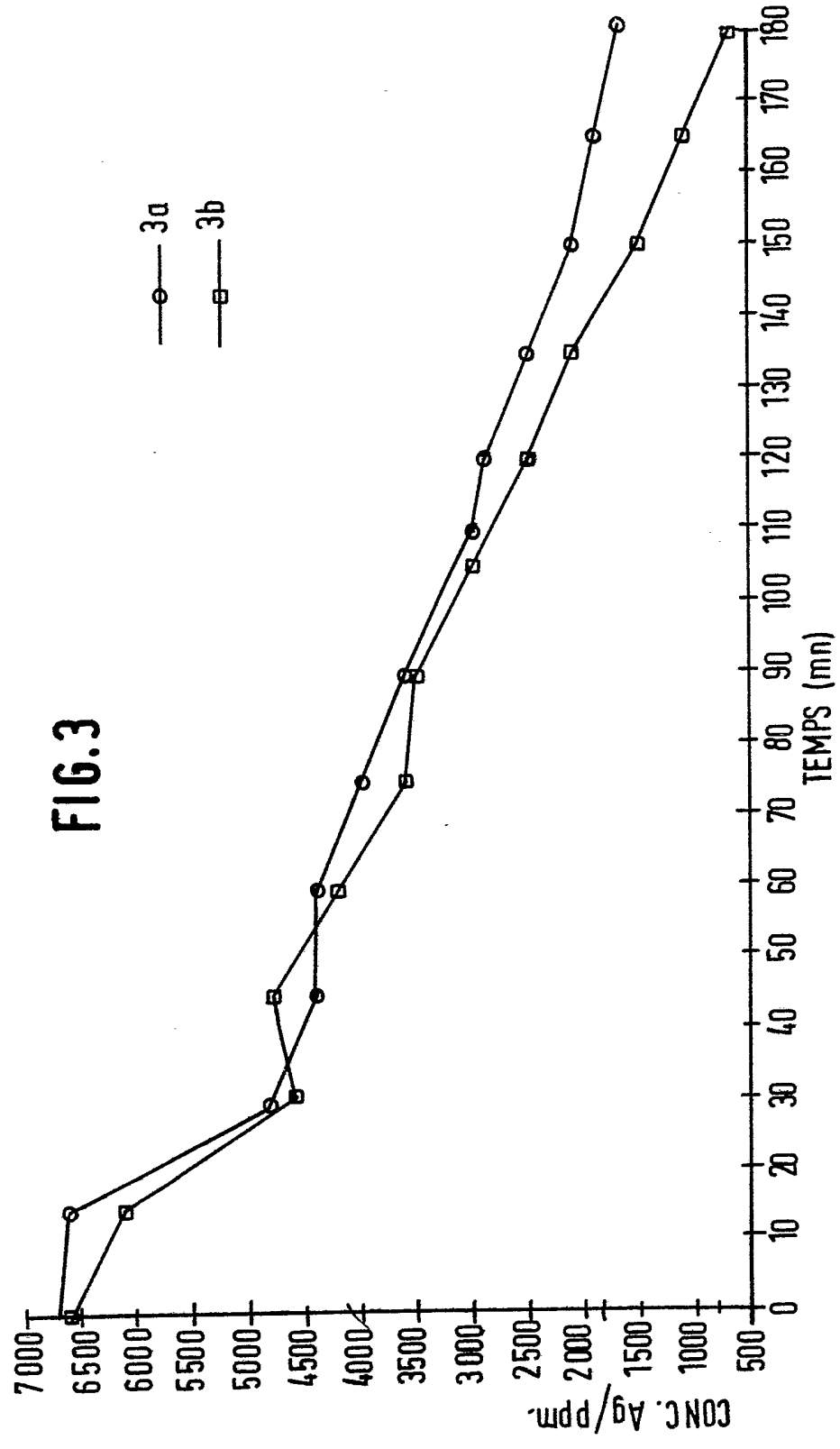
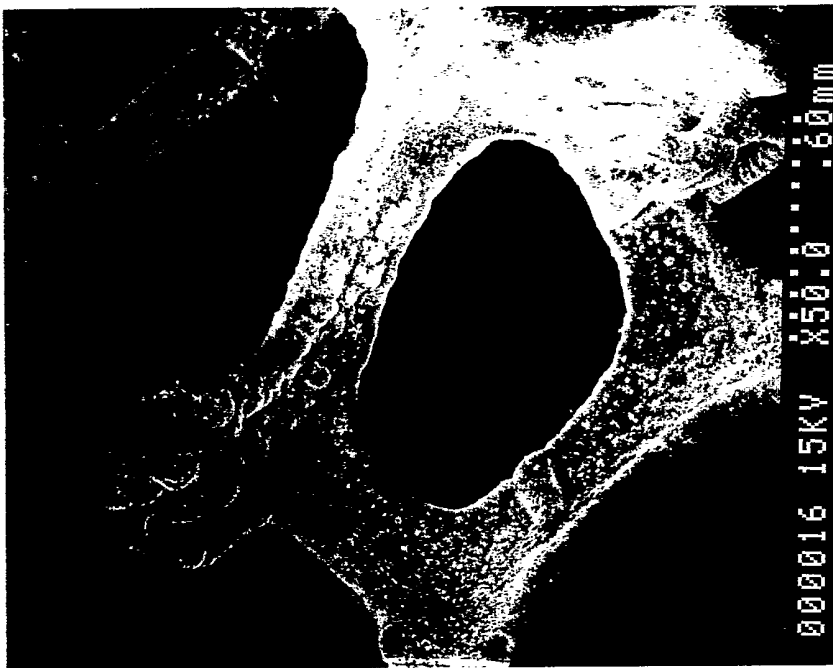
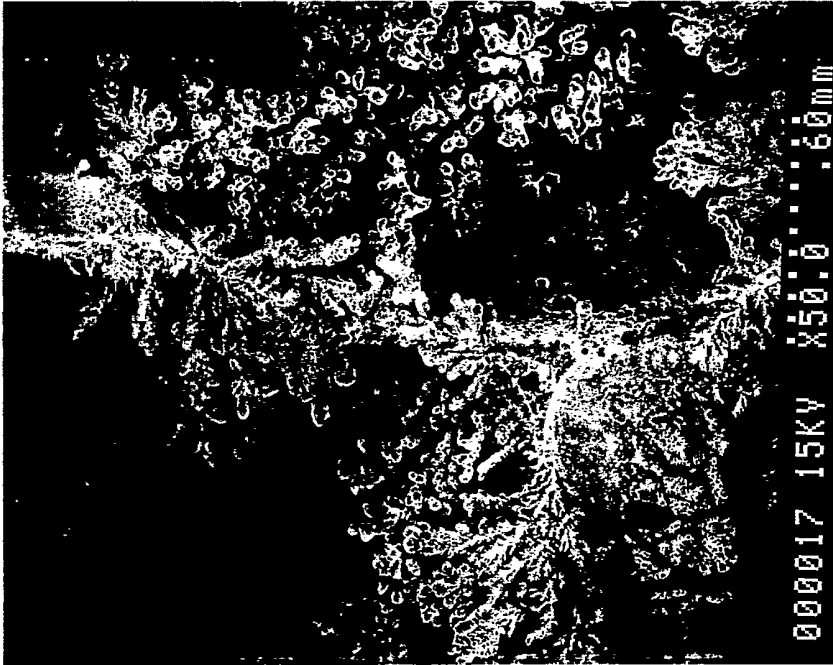


FIGURE 4



4a



4b

ORIGINAL

Laueset

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FR 9111233
FA 461974

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 252 172 (DEUTSCHE CARBONE AG) 13 Janvier 1988 * colonne 1, ligne 1 - ligne 12 * * colonne 1, ligne 28 - ligne 32 * * colonne 5, ligne 25 - ligne 31 * * revendication 8 *	1,8
Y	---	3,10,11
Y	EP-A-0 183 602 (COMPTOIR LYON-ALEMAND-LOUYOT) 4 Juin 1986 * page 11; revendications 1,2 *	3,10,11
A	EP-A-0 171 647 (DEUTSCHE CARBONE AG) 19 Février 1986 ---	
A	DE-A-3 347 100 (KLOCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG) 4 Juillet 1985 ---	
A	US-A-4 172 780 (R. KAMMEL) 30 Octobre 1979 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C25C
Date d'achèvement de la recherche 23 MAI 1992		Examineur GROSELLER P.A.
<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>		