

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 579 998

(21) N° d'enregistrement national :
85 05079

(51) Int Cl⁴ : C 25 C 1/20.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 3 avril 1985.

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : COMPTOIR
LYON-ALEMAND LOUYOT. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Jean-Paul Guerlet, Maurice Devaux et
Jean-Robert Guignard.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 10 octobre 1986.

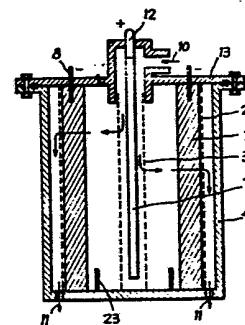
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Dispositif pour la désargmentation des bains contenant de l'argent.

(57) La présente invention concerne un appareillage pour la désargmentation électrolytique de bains contenant de l'argent caractérisé en ce qu'il comporte du centre vers la périphérie : 1. une anode cylindrique 12 en un matériau chimiquement inerte mais électriquement conducteur; 2. un promoteur de turbulence inerte 3 de forme cylindrique entourant ladite anode; 3. une cathode 1 cylindrique filtrante, entourant ledit promoteur de turbulence, constituée de feutre de carbone et des dispositifs d'amenée de courant au sein de ladite cathode; 4. une gaine de maintien 2 entourant ladite cathode; et 5. une cuve 4 en un matériau chimiquement inerte entourant ladite gaine de maintien; ladite cuve comportant à sa partie supérieure un couvercle percé d'une ouverture centrale pour le passage de ladite anode et pour l'alimentation en solution à désargenter et comportant à sa partie inférieure, au droit de l'espace situé entre ladite gaine de maintien et la paroi de la cuve, un certain nombre d'ouvertures permettant l'évacuation de la solution traitée; l'alimentation de ladite cuve étant assurée au moyen d'au moins une pompe.



FR 2 579 998 - A1

D

Dispositif pour la désargmentation des bains contenant de l'argent.

La présente invention concerne un dispositif pour la désargmentation des bains contenant de l'argent.

Dans le procédé photographique noir et blanc,

5 seule une fraction de l'argent contenu sur le film demeure sur le cliché après rélévation et fixage. Car au cours de l'opération de fixage, principalement, les cristaux d'halogénure d'argent non exposés à la lumière, c'est-à-dire non réduits, sont dissous dans une solution complexante constituée généralement et majoritairement

10 d'hyposulfite, appelée fixateur. Au cours de son utilisation, le fixateur se charge progressivement en argent ; la concentration en argent pouvant atteindre 10 g/l par exemple. A ce moment, il devient nécessaire d'éliminer ce fixateur après avoir récupéré l'argent en totalité ou en partie sans altérer les propriétés de

15 fixage si on envisage un recyclage, générateur d'économie de matières. Pour extraire l'argent, d'un bain de fixage usé par exemple, de nombreuses techniques sont utilisées mais les techniques d'électrolyse sont souvent préférées car elles permettent dans certains cas de conserver les propriétés de fixage au bain régénéré et par là même son recyclage. Dans les procédés déjà utilisés, une récupération totale de l'argent n'autorise pas toujours ce recyclage.

Cependant, l'invention ne se limite pas à un dispositif pour le traitement de ces bains de fixage ; le même dispositif peut être également utilisé pour le traitement des bains de blanchiment-fixage, pour le traitement des eaux de lavage photographique et plus généralement pour le traitement de toutes solutions aqueuses contenant de l'argent. Il est bien clair que, dans lesdites solutions, l'argent peut se trouver sous une forme quelconque (généralement sous forme de sels) du moment que ledit argent est récupérable selon un procédé électrolytique.

L'appareillage selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte, de son centre vers sa périphérie :

- une anode cylindrique en un matériau chimiquement inerte mais électriquement conducteur,
- 35 - un promoteur de turbulence inerte de forme cylindrique entourant ladite anode,

- une cathode cylindrique filtrante, entourant ledit promoteur de turbulence, constituée de feutre de carbone et des dispositif d'amenée de courant au sein de ladite cathode,

- une gaine de maintien entourant ladite

5 cathode, et

- une cuve en un matériau chimiquement inerte entourant ladite gaine de maintien, ladite cuve comportant à sa partie supérieure un couvercle percé d'une ouverture centrale pour le passage de ladite anode et pour l'alimentation en solution à 10 désargenter et comportant à sa partie inférieure, au droit de l'espace situé entre ladite gaine de maintien et la paroi de la cuve, un certain nombre d'ouvertures permettant l'évacuation de la solution traitée ; l'alimentation de ladite cuve étant assurée au moyen d'au moins une pompe.

15 L'anode a une forme cylindrique de section quelconque, de préférence régulière et de préférence circulaire. Elle peut être en tout matériau chimiquement inerte vis-à-vis de la solution et des espèces chimiques générées dans l'électrolyse. On utilisera par exemple un titane revêtu de platine ou de préférence du graphite.

20 Le promoteur de turbulence est un dispositif qui a pour fonction de créer une turbulence suffisante dans le liquide qui s'écoule de l'anode à la cathode. Ce dispositif est très généralement statique, c'est-à-dire est constitué d'une paroi en matériau inerte (matière plastique comme le polypropylène par exemple) percée d'un certain nombre de trous à travers lesquels le liquide traité s'écoule de manière turbulente. Cette turbulence du liquide doit être suffisante pour être sensible sur la face interne de la cathode cylindrique, c'est-à-dire que les trous pratiqués dans la paroi doivent être, dans une certaine mesure, adaptés à l'écoulement du liquide assuré par la pompe et à la distance entre ledit promoteur de turbulence et la face interne de la cathode cylindrique.

25 L'expérience a montré que, pour les appareils industriels, ce promoteur de turbulence pouvait être avantageusement constitué par un treillage en polypropylène.

Autour de ce promoteur de turbulence on dispose une cathode cylindrique constituée de feutres de carbone. Cette cathode a une double fonction ; d'une part elle a la fonction de cathode classique où vient se déposer l'argent, mais encore, par 5 le fait que l'on fait percoler l'électrolyte à travers, elle joue aussi le rôle d'un élément filtrant, ce qui constitue un deuxième aspect de la régénération du bain de fixage. Pour que le feutre puisse jouer son rôle de cathode, il convient qu'il soit alimenté en courant ; cela peut se faire de façon simple à l'aide 10 d'un certain nombre d'aiguilles conductrices qui, traversant le couvercle de la cuve, pénètrent dans ledit feutre. Bien entendu, la densité du feutre pourra être adaptée aux solutions à traiter, lesdites solutions pouvant contenir des impuretés solides de natures très différentes.

15 Autour de la cathode, on dispose d'une gaine de maintien qui a pour fonction de ménager un espace (même faible mais d'au moins environ 1 mm) entre la surface extérieure de la cathode et la face intérieure de la cuve. Cette gaine de maintien peut être en un matériau et avoir une structure analogue au promoteur de turbulence ; cependant ladite gaine ne devrait pas créer 20 de turbulence particulière, il y a intérêt à ce qu'elle soit aussi perméable que possible (minimum de pertes de charge).

Un des modes de réalisation de l'invention est indiqué sur les figures 1 et 2 ; la figure 1 représentant, 25 en coupe longitudinale, une cellule selon l'invention et la figure 2 schématisant la cellule positionnée dans une solution à traiter et reliée à la pompe de circulation.

Sur ces figures, on a représenté une cellule de forme générale cylindrique comportant :

30 - une anode en graphite $12 \text{ } \emptyset = 12 \text{ mm}$,
 L = 300 mm, chimiquement inerte ou autre matériau chimiquement inerte (par exemple treillage en titane revêtu de platine) mais conducteur électrique

- un promoteur de turbulence 3 en treillage 35 de polypropylène, ou tout matériau similaire chimiquement et électriquement inerte

$\phi = 30 \text{ mm}$, $L = 300 \text{ mm}$, maille de 3 mm par 6 mm

- un feutre de carbone (cathode) 1 dans lequel plongent des connecteurs 8 en acier inoxydable au nombre de 4

$e = 10 \text{ mm}$, $\phi = 100 \text{ mm}$, hauteur = 300 mm

5 - une gaine 2 idem 3

$\phi = 120 \text{ mm}$, $L = 300 \text{ mm}$, maille de 3 mm par 6 mm

- une cuve 4 en polychlorure de vinyle ou autre matériau chimiquement et électriquement inerte,

$\phi \approx 150 \text{ mm}$, $h \approx 350 \text{ mm}$

10 Le feutre 1 est plaqué à l'intérieur de sa gaine 2, elle-même distante de l'intérieur de la cuve 4 d'au moins 1 mm.

Cette cuve est équipée d'un couvercle 13 solidaire et étanche par l'intermédiaire d'un joint torique et de boulons en acier inoxydable.

15 Le liquide à électrolyser est mis en circulation forcée par l'intermédiaire d'une pompe 5 d'un débit de 2 000 l/h par exemple, de toute façon supérieur à 1 200 l/h, pénètre dans la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire de l'orifice anodique 10, passe à travers le promoteur de turbulences 3, le feutre de carbone 1, 20 la gaine 2, pour ressortir par les orifices 11.

Si la connexion électrique à une source de courant continu 9 a été établie, il y a dépôt d'argent sur et dans la cathode en feutre de carbone.

Sur cette figure 1, on a représenté en outre, 25 en 23, un écran situé entre le promoteur de turbulence et la face intérieure de la cathode ; cet écran a une certaine hauteur (par exemple entre 0,1 et 0,2 fois la hauteur de la cuve). Le rôle de cet écran est de faire en sorte qu'il ne se dépose pas d'argent, sur la cathode, en face dudit écran de façon à ménager une portion 30 de ladite cathode qui restera perméable et pourra faire fonction de filtre quel que soit l'état de ladite cathode.

La figure 2 présente un dispositif dans lequel une cellule d'électrolyse est montée. Le bain de fixage contenu dans la cuve 6 est pris au fond de cette cuve par l'intermédiaire 35 d'une pompe 5 et envoyé dans la cellule, la solution ressortant en fond de cellule directement dans le bain de fixage à électrolyser.

On a un fonctionnement en circuit fermé dit lot par lot : quand l'argent a été récupéré, ce fixateur régénéré est remplacé par un autre contenant Ag.

5 Lorsque la cathode a été "saturée" en argent déposé, l'appareil est démonté et ledit argent peut être récupéré par tout moyen connu. On peut par exemple, et de préférence, chauffer la cathode saturée à haute température (1 000 à 1 200°C) de façon à brûler le carbone et à récupérer l'argent sous forme fondue ; on obtient ainsi aisément un lingot d'argent titrant au moins 999 %..

10 Il est bien évidemment possible selon l'invention d'utiliser, pour traiter un bain, plusieurs dispositifs selon l'invention qui fonctionnent, en parallèle, simultanément ou successivement.

15 Des montages de plusieurs dispositifs sont illustrés de façon non limitative sur les figures 3 et 4.

16 La figure 3 présente un dispositif dans lequel deux cellules sont montées en fonctionnement séquentiel. Supposons en fonctionnement suivant description de la figure 2, 17 est isolé. La mesure de la différence de potentiel anode-cathode sur 16 par 17 l'intermédiaire d'un voltmètre 18 à valeur de consigne réglée à 0,8 V permet lorsque cette valeur est atteinte de couper l'alimentation électrique et hydraulique de 16 et d'établir les connexions hydraulique et électrique de 17, l'alimentation de la pompe 5 et la source de courant continu 9 étant communes. Dans ce cas, la cellule 17 peut être considérée comme une cellule de sécurité.

17 La figure 4 présente un dispositif dans lequel trois cellules 19, 20, 21 montées sur une même cuve 6 sont alimentées simultanément par trois pompes 22, 23, 24 ce qui améliore la capacité totale de transfert.

20 On notera que, lors de l'utilisation de plusieurs cellules, le critère de basculement d'une cellule sur l'autre est avantageusement constitué par la mesure de la différence de potentiel anode-cathode et la comparaison à une valeur de consigne réglable, par exemple 0,8 V, la cellule fonctionnant à intensité imposée mais réglable, par exemple 1 A/dm^2 de surface de cathode.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple n° 1

Un électrolyseur constitué d'une cellule d'électrolyse plongeant dans une cuve contenant 20 l de bain de fixage à 3,675 g/l d'argent est électrolyisé sous une intensité de courant de 1 A/dm² de surface de cathode. Après un temps d'électrolyse de 3h30 min la concentration en argent est de 5 mg/l.

Débit de la pompe 1 400 1/h

Exemple n° 2

Un électrolyseur constitué d'une cellule d'électrolyse plongeant dans une cuve contenant 20 l de bain de fixage à 4,7 g/l d'argent est électrolyisé sous une intensité de 1 A/dm² de surface de cathode.

Après un temps d'électrolyse de 3h15 min la concentration en argent est de 0,480 g/l, le bain de fixage est alors recyclé.

Débit de la pompe 1 400 1/h

Dans les exemples 1 et 2 l'anode était en graphite.

Exemple n° 3

Si l'anode est en titane revêtu de platine, dans les conditions de l'exemple 1 au bout d'un temps d'électrolyse de 3h30 min la concentration en argent est de 8 mg/l.

Débit de la pompe 1 400 1/h

Exemple n° 4

Un électrolyseur en fonctionnement séquentiel avec deux cellules après électrolyse de 27 lots de bain de fixage d'un volume unitaire de 20 l et d'une concentration en argent comprise entre 3,7 g/l et 4,7 g/l, la première cellule a été saturée, ce qui correspond à un poids d'argent déposé de 2 260 g.

Débit de la pompe 1 400 1/h

Dans chaque cas, la teneur en argent après électrolyse est restée inférieure à 17 mg/l.

Dans cet exemple, les turbidimétries suivantes

35 (exprimées en mg/l de matières en suspension) ont été enregistrées :

	<u>AVANT ELECTROLYSE</u>	<u>APRES ELECTROLYSE</u>
Bain de fixage n° 1	420	2
Bain de fixage n° 2	110	0,5
Bain de fixage n° 3	160	0,5
5 <u>Exemple n° 5</u>		

Un électrolyseur en fonctionnement simultané avec trois cellules d'électrolyse 60 l de fixage à 3,7 g/l en 3h30 min. La concentration finale en argent est de 8 mg/l (densité du courant 1 A/dm²).

10 Débit de la pompe 1 400 l/h.

Il est important de noter qu'en fonctionnement normal, l'appareillage selon l'invention permet de purifier les solutions jusqu'à ce que lesdites solutions contiennent moins de 5 mg/l d'argent ; on a même obtenu au bout de quatre heures 20 de fonctionnement dans le cas de l'exemple 1 une solution contenant 0,8 mg/l d'argent. De plus, les bains de fixage traités selon l'invention peuvent être directement recyclés, ce qui constitue un avantage important.

REVENDICATIONS

1. Appareillage pour la désargmentation électrolytique de bains contenant de l'argent caractérisé en ce qu'il comporte du centre vers la périphérie :

- 5 - une anode cylindrique (12) en un matériau chimiquement inerte mais électriquement conducteur,
- 10 - un promoteur de turbulence inerte (3) de forme cylindrique entourant ladite anode,
- 15 - une cathode (1) cylindrique filtrante, entourant ledit promoteur de turbulence, constituée de feutre de carbone et des dispositifs d'aménée de courant au sein de ladite cathode,
- 20 - une gaine de maintien (2) entourant ladite cathode, et
- 25 - une cuve (4) en un matériau chimiquement inerte entourant ladite gaine de maintien ; ladite cuve comportant à sa partie supérieure un couvercle percé d'une ouverture centrale pour le passage de ladite anode et pour l'alimentation en solution à désargenter et comportant à sa partie inférieure, au droit de l'espace situé entre ladite gaine de maintien et la paroi de la cuve, un certain nombre d'ouvertures permettant l'évacuation de la solution traitée ; l'alimentation de ladite cuve étant assurée au moyen d'au moins une pompe.

2. Appareillage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anode est en un matériau choisi parmi le graphite et le titane revêtu de platine.

3. Appareillage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le promoteur de turbulence est en matière plastique, comme le polypropylène, en forme de treillage.

4. Appareillage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, à partir du fond de ladite cuve, on a ménagé, dans l'espace situé entre l'anode et la cathode, un écran en matériau inerte sur une certaine hauteur.

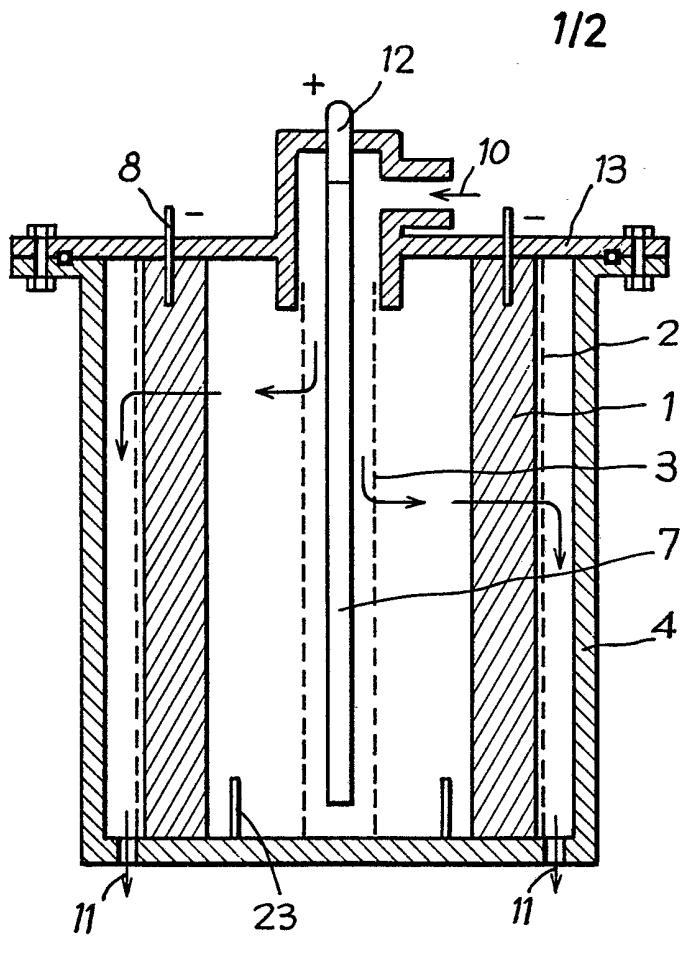


Fig-1

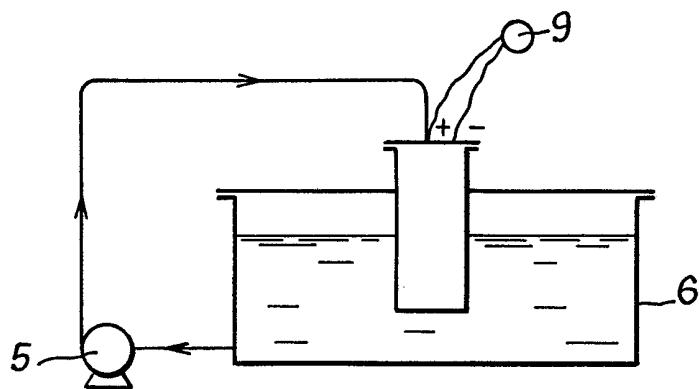


Fig-2

2/2

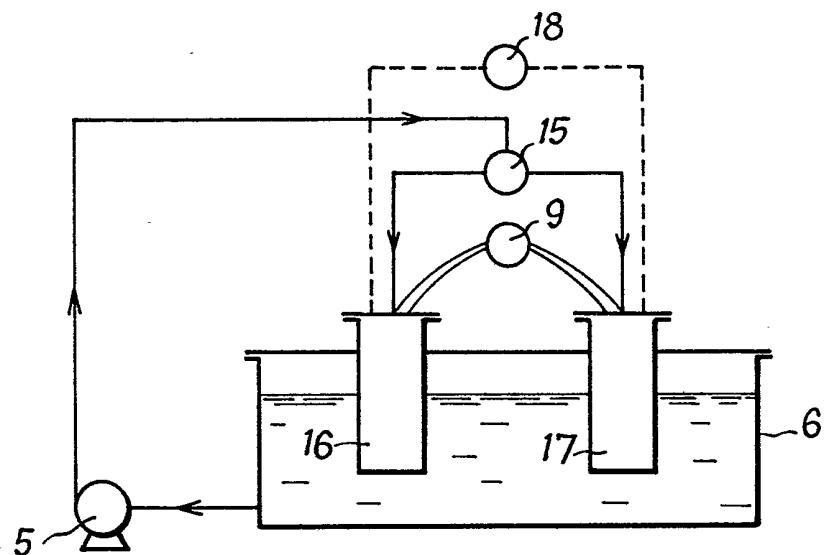


Fig. 3

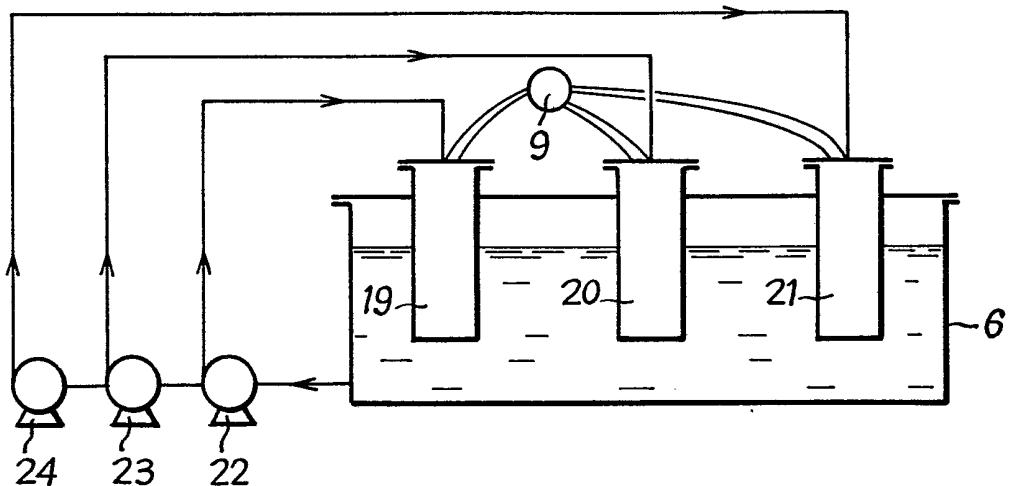


Fig. 4