



HAL
open science

Récupération de l'argent des bains photographiques usés et élimination du cadmium des effluents cyanurés de traitement de surface par électrolyse et par flottation ionique

Rachid Hakkou

► To cite this version:

Rachid Hakkou. Récupération de l'argent des bains photographiques usés et élimination du cadmium des effluents cyanurés de traitement de surface par électrolyse et par flottation ionique. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993. Français. ⟨NNT : 1993INPL157N⟩. ⟨tel-01751245⟩

HAL Id: tel-01751245

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751245v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

156 001 + 550

53 INPL 157N

[M] 1993 HAKKOU, R.

Institut National Polytechnique
de Lorraine

Laboratoire Environnement et Minéralurgie
C.N.R.S. - U.A. 235

Ecole Nationale Supérieure
de Géologie - Nancy

Centre de Recherche sur la Valorisation
des Minerais

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

"GEOSCIENCES, MATIERES PREMIERES ET ENVIRONNEMENT"

par

Rachid HAKKOU

RECUPERATION DE L'ARGENT DES BAINS PHOTOGRAPHIQUES
USES ET ELIMINATION DU CADMIUM DES EFFLUENTS
CYANURES DE TRAITEMENT DE SURFACE PAR ELECTROLYSE
ET PAR FLOTTATION IONIQUE

Soutenue publiquement le 21 Décembre 1993

Membres du Jury

MM.	P. BLAZY	Président
	F. ESPIELL	Rapporteur
	O. EVRARD	Rapporteur
	E. A. JDID	Examineur
	F. CLIN	Examineur
	F. MORIER	Examineur

*à mes parents
à mes frères et sœurs
à tous les miens*

AVANT PROPOS

Au terme de ce travail, il m'est agréable de témoigner ici ma reconnaissance et d'exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont aidé à sa réalisation.

Que Monsieur le professeur P. BLAZY, Professeur à l'I.N.P.L. - E.N.S.G., Directeur du Centre de Recherche sur la Valorisation des Minerais (Laboratoire Environnement et Minéralogie. U.A. C.N.R.S. 235), trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir dirigé avec talent ce travail. Il a toujours su me conseiller avec générosité. Je le remercie sincèrement pour son soutien et pour avoir accepté de présider ce jury.

Ce travail a été supervisé en grande partie par Monsieur E. A. JDID. Il n'a pas ménagé son temps pour soutenir et critiquer ce mémoire, sa compétence et son efficacité m'ont été très profitables; je tiens à l'assurer ici de ma sincère reconnaissance. Je le remercie d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Que Monsieur F. ESPIELL, Professeur titulaire à l'Université de Barcelone, Département d'Ingénierie Chimique et Métallurgique, soit remercié d'être venu juger et rapporter ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Monsieur O EVRARD, Professeur de chimie minérale à l'Université de Nancy I, d'avoir accepté d'analyser ce travail et d'en être également rapporteur malgré son emploi de temps chargé.

J'associe à ces remerciements Monsieur F. CLIN, Ingénieur au BRGM, Service Minéralurgie et Environnement, et Chargé de mission au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, département " Energie, Technologie de l'Environnement et des Ressources Minérales", et Monsieur F. MORIER, Directeur Recherches et Développements à Proserpol-Krebs, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à M. Ph. MARION et Mme ROUILLER pour leur aides concernant les analyses des cyanures et à la mise à ma disponibilité du matériel de leur laboratoire, à Mmes T. MOREL, M. GALMICHE et Ch. JOLY pour les analyses des éléments en solutions, et à C. RAPIN (labo de chimie minérale à Nancy I) pour les analyses ATG.

Je suis aussi très reconnaissant à tous mes amis étudiants et chercheurs de l'ENSG, du CRPG, du CREGU, du CPB, de l'ENSEM et de Nancy I pour leur amicale collaboration de tous les jours. Je n'oublie pas d'associer à mon travail le personnel technique et administratif de l'ENSG/INPL.

Enfin , mes remerciements à la famille LATAR qui ma soutenue et encouragée durant mon séjour à Nancy.

RESUME

Deux nouvelles techniques sont étudiées pour récupérer l'argent à partir des bains photographiques usés (100-500 mg/l Ag) et éliminer le cadmium contenu dans les eaux usées de rinçage de galvanoplastie (10-200 mg/l Cd). Il s'agit de l'électrolyse sur cathode volumique sous champ magnétique (électrolyseur REAM) et de la flottation ionique.

L'étude du REAM a permis de conclure que l'application d'un champ magnétique à l'électrode volumique n'apporte quasiment aucune amélioration à la cinétique et au rendement d'épuisement de l'argent et du cadmium. Il se comporte donc comme un électrolyseur à électrode volumique classique.

L'étude de la flottation ionique a montré que l'argent et le cadmium peuvent être extraits en utilisant comme collecteurs, respectivement, l'Aerophine 4818A et le di - bromure de triphénylphosphonium - p-xylène (TPP^{PX}). Les rendements obtenus sont supérieurs à 97 %, pour une consommation en collecteur juste stœchimétrique. Les deux précipités obtenus flottent en moins de 5 mn et titrent 34 % Ag et 12,4 % Cd.

L'argent en présence du fer-EDTA est sélectivement précipité par l'Aerophine, le solide obtenu est stable (pKs \approx 11). Le traitement thermique, à 900 °C sous air de ce précipité, permet d'obtenir directement Ag métal (99,9 %). Par ailleurs, après flottation, les bains photographiques épuisés en argent peuvent être recyclés.

Le collecteur TPP^{PX} donne avec le Cd(CN)₄²⁻ un précipité stable (pKs \approx 9). L'élimination du cadmium par flottation ionique n'influe pas sur le pH et sur la concentration en cyanure libre de la solution.

INTRODUCTION GENERALE

La récupération des métaux dans les eaux résiduaires industrielles constitue actuellement un pôle dans la lutte pour la protection de l'environnement. Amorcée depuis une vingtaine d'années, la dépollution des effluents industriels s'intensifie avec la mise en place de dispositions réglementaires et financières visant à créer une politique de gestion efficace des ressources. Parmi l'ensemble des agents polluants, les métaux lourds font l'objet de quotas particulièrement sévères. Ces métaux apportent en effet, des perturbations importantes dans l'écologie des eaux de surface. A titre d'exemple, la limite de l'argent autorisée dans les eaux résiduaires est de 1 mg/l et celle du cadmium est de 0,2 mg/l. Il existe aussi un intérêt plus ou moins affirmé pour récupérer ces métaux en vue de leur réutilisation.

Les techniques de dépollution développées jusqu'à ce jour sont la précipitation chimique, la cémentation, l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'électrolyse. Parmi ces techniques, seules les méthodes électrochimiques permettent la récupération directe du métal. Les autres déplacent la pollution temporellement et matériellement, sous forme de boues ou de solutions concentrées. Cependant, la récupération de métaux par électrolyse reste parfois incomplète. Les appareils et installations requis pour cette méthode de récupération sont relativement chers et nécessitent un entretien constant.

Une des préoccupations principales de ce travail, est de proposer des procédés nouveaux d'extraction qui nécessitent des investissements faibles et permettent de récupérer totalement, et d'une manière sélective, l'argent contenu dans les bains de blanchiment-fixage photographiques usés et le cadmium à partir des eaux de rinçage usées du cadmiage cyanuré.

L'état de l'art photographique et la caractérisation des bains de blanchiment-fixage usés font l'objet des chapitres I et II. Le chapitre I décrit l'état des connaissances sur la récupération de l'argent des effluents photographiques usés. Nous discutons aussi les différents réacteurs à électrodes volumiques utilisés pour la dépollution des solutions diluées.

Le chapitre II est consacré à l'étude physico-chimique des bains usés de blanchiment-fixage photographiques.

En ce qui concerne la mise en oeuvre de nouvelles techniques de récupération de l'argent des effluents photographiques usés, deux voies de recherche ont été développées.

En premier lieu (chapitre III), la recherche a porté sur l'électrolyse et la cémentation sous champ magnétique. Les tests ont été effectués dans un réacteur de laboratoire, ensuite dans le Réacteur Electrochimique sous Activation Magnétique : procédé REAM. Il a été possible d'établir, dans le cadre d'un contrat Anvar de "faisabilité technique exploratoire", que ce réacteur a un comportement intermédiaire entre l'électrode volumique à lit fluidisé et l'électrode poreuse percolée (EXTRAMET, 1985). Il s'agira particulièrement d'étudier l'influence de la surimposition d'un champ magnétique alternatif au champ électrique sur la cinétique d'épuisement du bain.

Ensuite (chapitre IV), nous décrivons nos résultats concernant la récupération de l'argent à partir des bains de blanchiment-fixage photographiques usés, par flottation ionique. Cette technique a fait l'objet d'études détaillées dans le cas de solutions aqueuses diluées (Blazy et al., 1993; Jdid et al., 1985, 1986, 1990 et 1991). Il s'agira de savoir dans quelle mesure son application est possible dans le cas des bains de blanchiment-fixage usés. L'influence des divers paramètres opératoires qui contrôlent la flottation ionique ainsi que la récupération, par traitement thermique, de l'argent contenu dans le concentré de flottation ont été étudiés.

Enfin, nous avons adopté une démarche identique et un exposé similaire pour l'élimination du cadmium contenu dans les eaux de rinçage usées de galvanoplastie (Chapitres V, VI, VII et VIII).

Partie 1

**Récupération de l'argent des bains
usés de blanchiment-fixage**

CHAPITRE I

Etat des connaissances sur la récupération de l'argent des bains photographiques usés

I. 1. GENERALITES

I. 1. a. Utilisation et marché actuel de l'argent

L'argent est utilisé en grande quantité dans l'industrie de reproduction de l'image : photographie, cinéma, radiographie et imprimerie, grâce à sa grande sensibilité à la lumière. Ces industries consomment l'argent sous forme de nitrate ou d'halogénure.

L'argent à l'état natif est peu abondant dans la nature. La plus grande partie de l'argent récupéré commercialement est associée à des minerais sulfurés de métaux de base : minerais de cuivre, de plomb-zinc et de cuivre-plomb-zinc. Dans ces minerais, l'argent est à des concentrations très variables.

La production mondiale de l'argent à partir des minerais et de sources secondaires était de 17 650 tonnes en 1992 (Kaiser, 1992). Les principaux pays producteurs sont le Mexique, le Pérou, la Russie, le Canada, l'Australie et les Etats Unis. Le tableau I. 1 donne la production de ces pays entre 1989 et 1992. La Communauté Economique Européenne dépend en grande partie de ces pays, car elle ne produit qu'environ 800 tonnes d'argent par an (Berthou, 1990), ce qui est nettement inférieur à ses besoins.

Production minière en tonnes				
Pays	1989	1990	1991	1992
Mexique	2 177	1 990	1 866	1 928
USA	1 897	2 083	2 021	2 052
Pérou	1 866	1 710	1 710	1 710
Europe de l' est	3 047	2 985	2 861	2 799
Canada	1 275	1 368	1 399	1 244
Australie	1 150	1 182	1 057	933
Divers	2 861	3 048	3 483	3 856
Total Mondial	14 275	14 368	14 399	14 524

Tableau I.1 : Production mondiale de l'argent entre 1989 et 1992 (Kaiser, 1992; Horlacher, 1992).

Les principaux secteurs utilisateurs de l'argent sont : l'industrie photographique qui a consommé, environ 53 % de l'argent total utilisé en France en 1990, pour ses propriétés photosensibles et l'industrie électrique pour sa conductibilité. Les autres domaines d'application sont très diversifiés : bijouterie, brasures, galvanoplastie, miroiterie, catalyse dans la chimie organique,...(Ministère de l'industrie, 1993). La figure I. 1 illustre les applications les plus

courantes de l'argent en 1980 et 1990. On constate que la consommation de l'argent dans le secteur industriel de la photographie a augmenté d'environ 15 % de 1980 à 1990, et ceci malgré le développement de nouvelles techniques de reproduction de l'image (photo électronique sur disque magnétique,...). L'image électronique a conquis de vastes domaines. Cependant, elle est très loin de fournir des images de la qualité de photo conventionnelle, et d'un prix aussi bas (Sully, 1993).

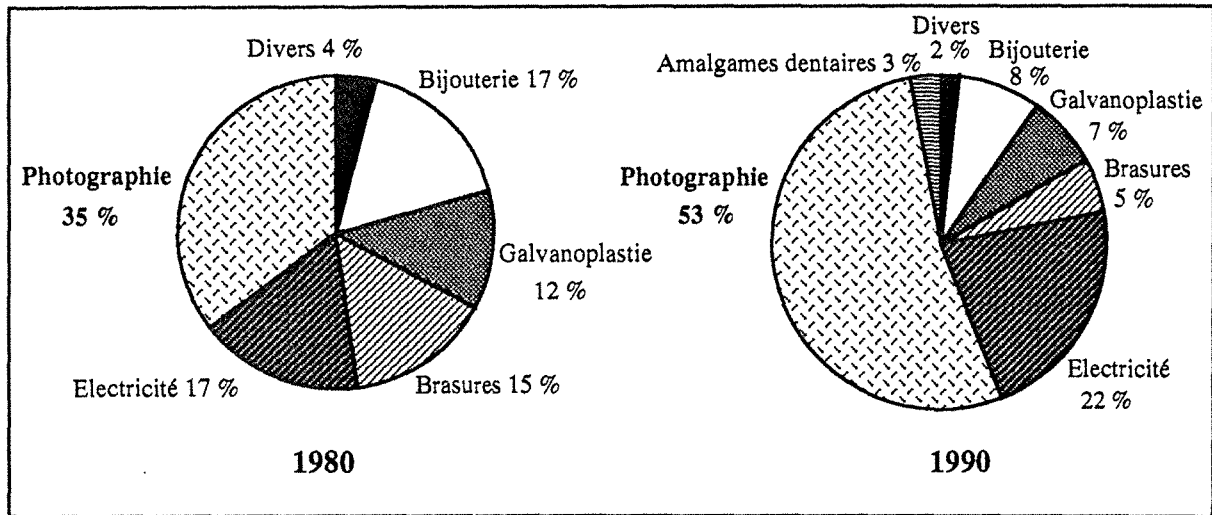


Figure I.1 : Secteurs d'utilisation de l'argent en France, en 1980 et 1990 (Ministère de l'industrie, 1993).

La consommation mondiale de l'argent est supérieure à sa production (Kaiser, 1992) et depuis des années l'écart entre les deux ne cesse de croître (cf figure I. 2). Selon l'Institut mondial de l'argent, ce déficit devrait s'accroître en 1993 car la production mondiale devrait reculer de 4 % (Financial Times, Agefi : 27/5/93).

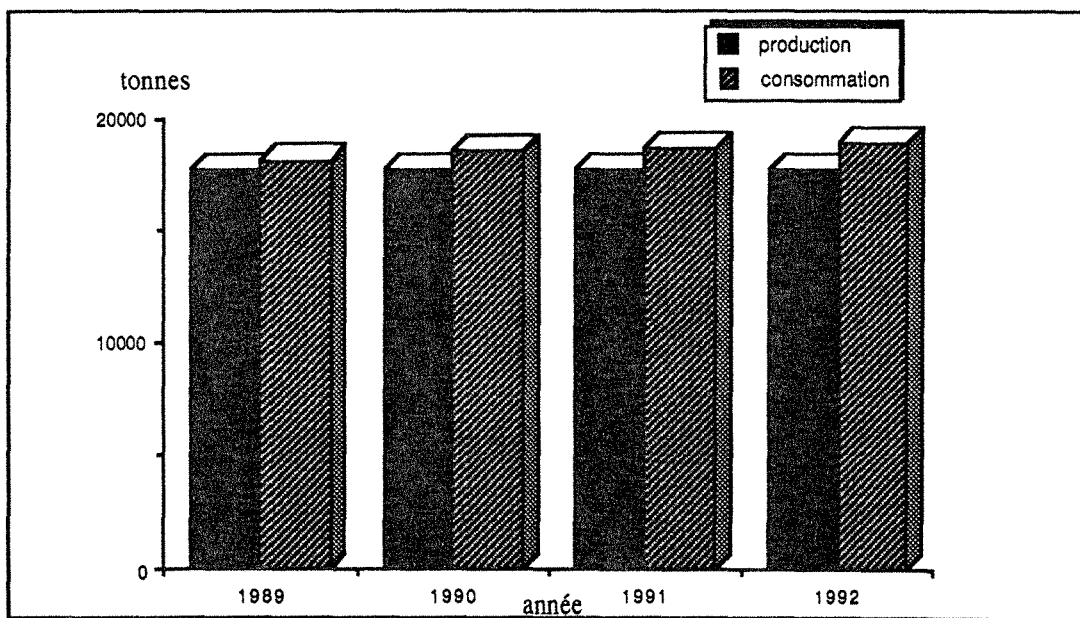


Figure I. 2 : Production et consommation mondiale de l'argent de 1989 à 1992 (Kaiser, 1992).

La consommation par l'industrie française (poids d'argent fin contenu dans les semi-produits) était de 2000 tonnes en 1990 (Ministère de l'industrie, 1993). Elle est en grande partie alimentée par la production des fondeurs-affineurs à partir de vieilles matières et débris divers.

La récupération de l'argent s'opère :

❶ à partir des déchets industriels dont les origines sont :

⇒ les sous produits de la métallurgie : issus du traitement des concentrés Pb-Zn-Cu, d'électroaffinage du cuivre (boues anodiques) et des résidus Pb-Ag provenant des scories de l'argent doré.

⇒ les scraps industriels dont il est difficile de distinguer les anciens et les récents,

❷ à partir de l'argent "indien", métaux accumulés pendant des siècles aux Indes par des privés, en prévision de disette, pour l'utiliser comme monnaie d'échange (environ 80 000 tonnes),

❸ à partir de pièces démonétisées et de médailles dévalorisées présentant des taux variables de 62,5 % à 83,5 % Ag. Cette source a décliné récemment,

❹ à partir des batteries usées provenant des secteurs militaires et spatial : $\text{Ag}_2\text{O-Zn}$, $\text{Ag}_2\text{O-Cd}$, AgCl-Mg , et $\text{Ag}_2\text{O-MnO}_2\text{-C}$,

❺ à partir des résidus de l'industrie photographique, cette exploitation repose sur deux types de déchets :

⇒ résidus solides : les films usagés radiographiques, photographiques, cinématographiques,...

⇒ *résidus liquides* qui font l'objet de cette étude (cf. § I. 3).

Le prix de l'argent se négocie en fonction de sa pureté; le métal fin est pur à 99,99 %, le métal premier à 95 % et le métal 2^e titre 85 %. La figure I. 3 donne l'évolution des prix de l'argent fin de 1980 à 1992 (Letourneur, 1992; Ecomine, 1992). On constate que le prix de l'argent métal ne cesse de baisser.

Actuellement il est coté à environ 800 FF /kg, la faible valeur du prix de l'argent indique que sa récupération à partir des bains usés de photographie sera d'intérêt écologique plus qu'économique.

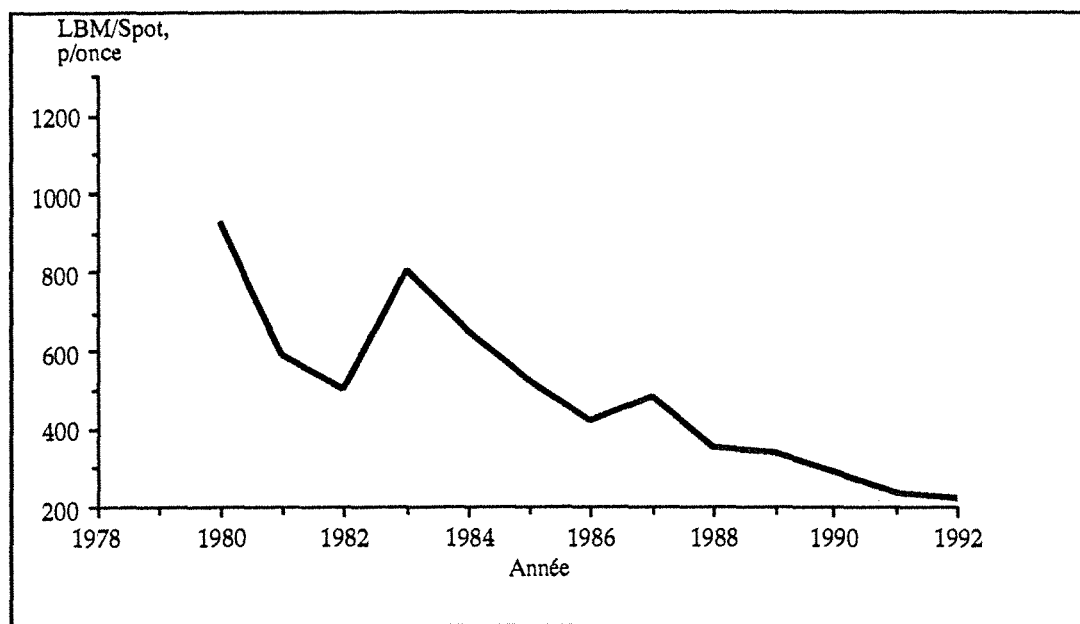
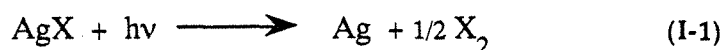


Figure I. 3 : Evolution du prix de l'argent fin de 1980 à 1992 (Letourneur, 1992; Ecomine, 1992).

I. 1. b. Etapes principales de la formation d'une photographie

Le principe de la photographie (Glafides, 1957; De Vaucouleurs, 1957; Clerc, 1947; Betton, 1985) est fondé sur l'activation photonique d'une réaction chimique. Dans la majorité des cas, la réaction mise en jeu est la réduction d'un halogénure d'argent (AgX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I):



h : constante de Planck

ν : longueur d'onde.

Les clichés de reproduction de l'image (pellicules, films cinématographiques, négatifs de photogravure, plaques de radiographie médicale, diapositives,...) sont généralement constitués d'un support solide (cellulose, verre, papier,...) recouvert sur l'une de ses faces par une couche mince d'un mélange de gélatine et de sels d'argent, dite émulsion. Les films photographiques peuvent contenir de 2 mg Ag/cm^2 (microfilms) à 20 mg Ag/cm^2 (films industriels).

Le film couleur est formé d'halogénure d'argent qui se trouve sous la forme d'une suspension de grains dans trois couches de gélatine superposées et de coupleurs incorporés, de 20 mm d'épaisseur environ.

Lors de la réaction photonique, seule une partie des atomes de l'argent est réduite; ils forment une image latente. La proportion moyenne d'argent métallique formant l'image latente est d'environ 1 atome pour 10^7 molécules d'halogénure d'argent.

Dans le cas de la *photographie couleur*; la pellicule bien enroulée et conservée dans l'obscurité, après avoir été entièrement impressionnée, suit les opérations de traitement suivantes :

- **développement chromogène** : L'halogénure d'argent impressionné est réduit en argent. Le bain de développement (bain révélateur) est constitué d'un réducteur doux, qui est un corps de la série aromatique et qui contient deux fonctions OH ou NH₂ (hydroquinone, sulfate de paraméthylaminophénol, géniol,...),

- **bain d'arrêt**, qui est une solution de rinçage à faible teneur en acide (acide acétique, acide citrique,...)

- **lavage** à l'eau courante,

- **blanchiment** : Ce bain transforme l'image argentique en halogénure d'argent. Il est généralement à base d'éthylénediamine-tétracétate ferrique (complexe EDTA Ferrique) et de moins en moins de ferri-cyanure,

- **lavage**,

- **fixage** : Il reste une grande quantité de AgX intact lors du développement, on le dissout dans une solution (bain de fixage). Un nombre considérable de substances (thiosulfate, cyanure, thiocyanate, sulfite, thiourée et iodure) forment des complexes avec l'argent. Parmi ces complexants, les plus classiquement utilisés sont les thiosulfates d'ammonium ou de sodium pour leur prix relativement moins élevé et leur faible toxicité.

- **lavage final**,

- **séchage**.

Les mêmes opérations sont effectuées lors du tirage des épreuves sur papier.

Dans l'industrie photographique *la perte de l'argent* se manifeste à deux niveaux :

- dans le bain de fixage et de blanchiment-fixage usagé,
- dans les eaux de lavage des clichés.

La teneur de l'argent dans les bains de blanchiment-fixage usagés varie de 0,5 à 10 g/l (Ann, 1990). En général, les bains usés des films photographiques sont plus concentrés en argent que ceux des papiers de reproduction (Leclerc, 1956). La teneur en fer varie de 4 à 15 g/l (Sathiyar et al., 1990). Dans les eaux de lavage, la concentration en argent varie de 0,25 à 2 g/l (Cooley et Dagon, 1976).

Les volumes des bains photographiques usés varient entre l'amateur qui traite quelques bobines par mois et qui utilise peut être un demi-litre de solution, et le professionnel qui traite et tire des centaines de bobines par jour et utilise des cuves profondes de capacité d'environ 14 litres. Entre les deux, existent bon nombre d'utilisateurs qui, de temps en temps, doivent évacuer un certain volume de solutions. Les imprimeurs, les hôpitaux, les écoles, les studios de

photographie, certains amateurs, et bien d'autres encore, entrent dans cette catégorie. La manière dont ils se débarrassent des bains usés dépend en grande partie de l'importance des opérations qu'ils font.

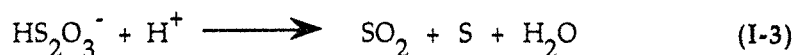
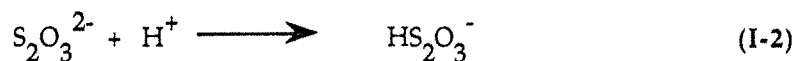
La récupération de l'argent dans les bains photographiques usés est une activité importante en France, 141 tonnes recyclées en 1989 (Letourneur, 1992), mais qui pâtit cependant de la chute des cours de l'argent métal. Ce seront donc les techniques de récupération qui nécessitent un investissement faible et qui permettent le recyclage des bains photographiques qui seront compétitives.

I. 2. COMPOSITION DES BAINS USES DE BLANCHIMENT-FIXAGE PHOTOGRAPHIQUES

La réhalogénéation et la dissolution des sels d'argent sont presque toujours effectuées en même temps par **blanchiment-fixage** dans un bain unique utilisé à la fin du traitement d'un film ou d'épreuves en couleurs. Au fur et à mesure que progresse le blanchiment, la solution de fixage dissout tous les sels halogènes en suspension dans l'émulsion.

Dès le début de l'industrie photographique, l'utilisation du thiosulfate d'ammonium a été conseillée pour le fixage (Leclerc, 1956), parce que la dissolution des halogénures d'argent est plus rapide en présence des ions ammoniums (NH_4^+). Ces ions possèdent la propriété d'élever les potentiels électrostatiques au voisinage des grains d'halogénure d'argent, ce qui favorise leur approche par les ions thiosulfates (Piper, 1914). Par exemple, l'hyposulfite d'ammonium à 20 % fixerait 5 fois plus vite une émulsion photographique que l'hyposulfite de sodium (Leclerc, 1956).

Comme la gélatine contient des traces de révélateur basique susceptibles de décomposer les argento-thiosulfates en Ag_2S (Chateau et Pouradier, 1954), on ajoute l'acide acétique. Cependant, à un pH faible, l'ion thiosulfate se dismute selon les réactions suivantes :



Pour inhiber cette dismutation, on ajoute du sulfite (SO_3^{2-}) qui se transforme en HSO_3^- avant que le thiosulfate ne se décompose. Les ions sulfites jouent aussi un rôle préventif contre l'oxydation à l'air des solutions.

La composition des produits photographiques varie selon les fabricants, et selon le type de traitement auquel ils sont destinés. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bains usés de blanchiment-fixage type Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR

RA 4. Le choix de ces solutions a été fait à cause leur complexité par rapport à celles issues des procédés noir et blanc. Tout procédé de récupération réussi pour les bains usés de blanchiment-fixage sera facilement applicable pour les bains usés de fixage .

I. 2. 1. Composition des bains neufs

Actuellement tous les bains de blanchiment-fixage sont à base d'éthylénediamine-tétracétate ferrique (fer-EDTA), complexe très stable qui peut être mis en présence de l'hyposulfite sans risque d'interaction.

La teneur optimale en thiosulfate est comprise entre 20 et 30 % en masse. La teneur en fer-EDTA varie d'un bain à l'autre.

Le bain de blanchiment-fixage et entretien EKTACHROME R3 prévu pour le traitement des papiers Kodak EKTACHROME, contient :

-Hyposulfite d'Ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3)$:	98 g/l
-Sulfite de Sodium (Na_2SO_3)	:	13 g/l
-Acide Acétique (CH_3COOH)	:	4 g/l
-EDTA-Ferri ammoniacal (NH_4FeY)	:	75 g/l

Le bain, Kodak EKTACOLOR RA 4, prévu pour le traitement des papiers Kodak EKTACOLOR 2001 et EDGF, est composé de :

-Hyposulfite d'Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3)$:	60 g/l
-Bisulfite de Sodium (NaHSO_3)	:	6 g/l
-Acide Acétique (CH_3COOH)	:	5 g/l
-EDTA-Ferri ammoniacal (NH_4FeY)	:	50 g/l
-Acétate d'ammonium $(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2)$:	5 g/l

Les compositions ci-dessus ont été calculées à partir des fiches de Données et de Sécurité de KODAK PATHE.

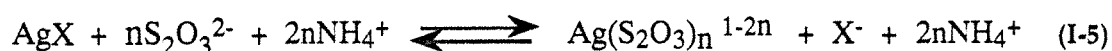
I. 2. 2. Composition des bains usagés

Les réactions chimiques se produisant lors du blanchiment-fixage sont :



X étant le chlore ou le brome.

Ensuite, tous les halogénures d'argent formés par la réaction (I-4) et ceux restés intacts après la réaction photonique, sont dissous par le thiosulfate d'ammonium selon :



La solution de blanchiment-fixage s'enrichit donc progressivement en ions argent et halogénures. Conformément aux réactions (I-4) et (I-5), il n'y a pratiquement pas de consommation des produits initiaux; si on exclut les traces de solution qui restent emprisonnées dans la gélatine et le support à la fin de l'opération. Ainsi, on retrouve dans les bains blanchiment-fixage usés la même quantité d'ions halogénures que d'ions argenteux. La quantité du ferri-EDTA réduit en ferreux-EDTA dépend du degré de l'exposition du film à la lumière.

Les résultats des analyses chimiques que nous avons effectués sur des bains industriels usés, Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA 4, récupérés à la sortie des cuves de blanchiment-fixage, sont donnés tableau I. 2.

	EKTACHROME R3	EKTACOLOR RA 4
Ag ⁺ (g/l)	1,27	3,21
* Cl ⁻ + Br ⁻ (M)	10 ⁻²	3 . 10 ⁻²
Fe total (g/l)	4,20	7,51
S ₂ O ₃ ²⁻ (g/l)	75	60
SO ₃ ²⁻ (g/l)	9	5
CH ₃ CO ₂ ⁻ (g/l)	0,07	5
NH ₄ ⁺ (g/l)	28	18
Na ⁺ (g/l)	6	3
Al ³⁺ (mg/l)	-	3
pH	7	6,5

Tableau I. 2 : Composition chimique des bains industriels usés de blanchiment-fixage.

Le bain blanchiment-fixage usagé peut aussi contenir des produits organiques qui contaminent le bain en raison du passage direct du négatif du bain de développement au bain de blanchiment-fixage (Fyson et al., 1981). Les différents produits organiques qui peuvent

* Le rapport Cl⁻ / Br⁻ dépend de la teneur de ces éléments dans l'émulsion photographique

contaminer les bains de blanchiment-fixage usés sont consignés dans le tableau I. 3.

Kodak EKTACHROME R3	Kodak EKTACOLOR RA 4
1 ^{er} révélateur : 200 ml de la solution A + 800 ml eau	bain révélateur : 90 ml A + 20 ml B + 90 ml C + 800 ml eau
A : - eau 60-65 % - sulfite potassium 10-15 % - antical 8 1-8 % - carbonates et bicarbonates de Na et K 10-15 % -hydroquinone monosulfonate 5-10 %	A : - eau 70-80 % - triéthanolamine 10-15 % - N,N-diéthylhydroxylamine 1-5 % - stilbène substitué 1-5 %
Développement chromogène : 40 ml A + 40 ml B + 60 ml C + 860 ml eau	B : - eau 60-70 % - sesquisulfate de 4-(N-ethyl-N-2-méthanesulfonylaminoéthyl)-2-méthylphénylènediamine; CD3 20-25 %
A : - eau 15-30 % - sel hydroxylamine 5-10 % - diéthylène glycol 25-30 % - alcool benzylique 35-40 %	- sulfate de lithium 10-15 % - sulfite de potassium 1-5 %
B : - eau 85-90 % - paraphénylène dérivée CD3 10-15 %	C : - eau 70-80 % - carbonate de potassium 20-25 % - bicarbonate de potassium 1-5 % - chlorure de potassium 1-5 %
C : - eau 55-60 % - carbonate de potassium 30-35 % - hydroxyde de potassium 1-5 % - antical 8 5-10 %	

Tableau I. 3 : Composition des bains révélateurs utilisés dans les procédés Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA 4, (bains prêts à l'emploi pour faire 1 litre, tableau obtenu des Fiches de Données de Sécurité KODAK PATHE).

I. 2. 3. Entretien des bains usagés

Au cours du temps et de la fréquence de leur utilisation, les différents bains s'épuisent et perdent peu à peu leur activité. Ils sont régénérés par des solutions d'entretien. Les taux d'entretien dépendent du type de la machine et de la vitesse d'évaporation et d'oxydation du bain. Pour continuer le blanchiment-fixage, la concentration en argent doit être maintenue au-dessous de 3 g/l afin d'éviter les problèmes de rétention argentique. La concentration en sulfite

doit être supérieure ou égale à 5 g/l.

I. 3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDES DE RÉCUPÉRATION DE L'ARGENT CONTENU DANS LES BAINS PHOTOGRAPHIQUES USÉS

I. 3. 1. Introduction

La récupération de l'argent contenu dans les effluents des industries photographiques a une importance capitale car elles consomment plus de 50 % de l'utilisation globale du métal. De multiples raisons tendent à favoriser la récupération de l'argent dans les bains de blanchiment-fixage usés :

- la durée de l'opération de blanchiment-fixage augmente avec la concentration en argent dans le bain,
- une faible concentration en argent facilite les opérations ultérieures de rinçage,
- les pertes d'argent lors du rinçage sont réduites,
- l'argent récupéré sous forme métallique peut être recyclé,
- après une éventuelle correction de sa composition, le bain de blanchiment-fixage peut être réutilisé,
- la législation impose des concentrations en argent très faibles dans les effluents industriels.

En effet d'après la législation de la C.E.E., les écoulements d'eaux usées ne doivent pas contenir de l'argent en concentrations supérieures à 1 mg/l. L'argent, qui fait partie des métaux lourds, est toxique à des concentrations relativement faibles et entraîne des perturbations importantes dans l'écologie des eaux de surface (Saager, 1984). Il est certain que la législation sera appliquée à l'avenir avec plus de sévérité et que les futures lois et réglementations seront plus strictes que celles d'aujourd'hui. Il faut par conséquent s'attendre à ce que les eaux usées formées par les solutions employées en photographie soient soumises à un contrôle de plus en plus serré. On pourrait, dans les entreprises qui utilisent des procédés photographiques, craindre de se trouver bientôt aux prises avec des problèmes insolubles et d'avoir, en vertu de principe de causalité, à supporter les frais très élevés pour le traitement des eaux résiduelles de cette branche de l'industrie.

I. 3. 2. Procédés de récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés

Les techniques de récupération de l'argent à partir des bains photographiques sont aussi anciennes que l'art photographique. A noter que la bibliographie est abondante sur les solutions concentrées en argent et ne contenant pas le Fer-EDTA. Les principales techniques, utilisées

pour différents types de bains photographiques, sont :

I. 3. 2. 1. Procédés chimiques

I. 3. 2. 1. a. Précipitation

Il existe plusieurs combinaisons chimiques que l'on peut ajouter aux bains photographiques usés pour précipiter l'argent dissous sous forme de sels insolubles :

❶ formation de Ag_2S :

- ⇨ par addition de Na_2S dans le bain photographique (La Perle, 1976; Garai et al., 1981; Kozlov et al., 1980),
- ⇨ par évaporation entre $140\text{-}180^\circ\text{C}$ (Korosi, 1979; Vandeputte et al., 1977),
- ⇨ par acidification en utilisant un mélange sulfo-nitrique, le pH correspondant à la récupération optimale est de 3,6 (Rabah et al., 1989),
- ⇨ par ajout de l'eau oxygénée (William et Kibble, 1978),
- ⇨ par réduction photochimique en irradiant la solution avec des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 375 nm, rayons δ , R.X et rayonnement U.V (White et Parmer, 1977; Morrison et Lu, 1975 et 1976).

L'argent métal est obtenu par traitement thermique du sulfure d'argent à $400\text{-}500^\circ\text{C}$, en présence de nitrate de potassium (La Perle, 1976; Garai et al., 1981; Kozlov et al., 1980).

Lors de la précipitation de Ag_2S , il y a généralement dégagement de H_2S qui est un gaz toxique et nauséabond.

❷ formation de AgCl par addition de chlorure de sodium ou d'hypochlorite de sodium (Cooley et Dagon, 1976),

❸ formation de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6].[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ par addition de l'hexa-amine de cobalt trichlorure (White et Parmer, 1977),

❹ formation d'organo-métalliques par ajout de produits organiques, thiodiazoles (Dyke, 1974), hydroquinone (Fleszar et al., 1978), dithionite de sodium (Cooley et Dagon, 1976), sulfaphényl-2-oxytetramide (Fisch et Newman, 1977), cellulose de xanthates (Gumannaya et al., 1978) et par des polyélectrolytes d'ammonium quaternaire (Shapka et al., 1990),

❺ enfin, précipitation de l'argent métal par ajout de borohydrure de sodium (BH_4Na), qui est un réducteur énergétique (Cook et Lander, 1979).

I. 3. 2. 1. b. Cémentation

Cette technique consiste en la mise en contact du bain photographique avec un métal plus réducteur que l'argent. Différents métaux ont été utilisés, le zinc, le fer, la laine d'acier, l'aluminium et le cuivre (Degenkolb, 1988; Mathes et al., 1985; Lorenzo, 1979; White et Parmer, 1977; Cooley et Dagon, 1976; Quinones, 1985). Il a été montré que la laine d'acier a un pouvoir de cémentation légèrement supérieur à celui du zinc.

I. 3. 2. 2. Procédés biochimiques

Ils sont basés sur l'utilisation de plantes " *Eichornia crassipes*" qui absorbent les ions argent en solution (Pinto et al., 1987) et des bactéries, *chromatium vinosum* (Kitajima, 1977).

I. 3. 2. 3. Procédés physico-chimiques

I. 3. 2. 3. a. Flottation ionique

Elle consiste en l'introduction dans le milieu réactionnel d'un agent organique qui va interagir avec l'espèce à extraire pour former un complexe sous forme soluble ou de précipité. Ce dernier sera récupéré dans les mousses résultant du passage ascendant d'un flux de bulles de gaz au sein de la solution.

A notre connaissance cette méthode a fait l'objet d'une seule étude (Amaryan et al., 1980) pour récupérer l'argent contenu dans les bains usés de photographie. La solution utilisée, ne contenant pas du fer-EDTA, est issue de procédé photographique noir et blanc. Les collecteurs utilisés sont des xanthates mis en présence d'alcool de longue chaîne aliphatique.

I. 3. 2. 3. b. Echange d'ions

L'échange d'ions se fait par des résines échangeuses d'ions qui adsorbent soit les cations (Ag^+), soit les anions argento-thiosulfates. Les résines les plus utilisées sont des échangeuses d'anions: Dowex 1-X10 ou Amberlite IRA-910 (Cerjan et Kastelan, 1990; Wallace, 1973; Mina, 1980; Quinones, 1985; Chou, 1980; Carbo, 1987). L'élution se fait généralement avec une solution concentrée de thiosulfate d'ammonium.

I. 3. 2. 3. c. Electrochimiques

Le passage d'un courant électrique permet de déposer l'argent, sous sa forme métallique, sur un support conducteur. Pour les solutions faiblement concentrées, ce sont surtout les électrodes volumiques qui sont utilisées. Plusieurs supports cathodiques sont possibles :

∞ lit de particules de charbon (Van Zee et Newman, 1975; Ono et al., 1978; Olive et al., 1983 et 1984; Isao et Hiroyaki, 1986). Des concentrations résiduelles en argent très faibles (de l'ordre du mg/l) ont été obtenues, mais aucune application industrielle de cette technique n'est signalée,

∞ cylindre tournant en acier inox : c'est l'électrode la plus utilisée à l'échelle industrielle (Holland, 1978; Derek et Walch, 1990; Cooley, 1982; Baptista et al., 1987; Degenkolb, 1988) et à l'échelle du laboratoire (RCE) (Sathaiyan et al., 1990; Walsh et Saunders, 1983; Cooley, 1984; Flett, 1987). On utilise aussi des grilles d'acier déployé (Levenson et Sharpe, 1975; Enriquez-Granados, 1983; Giron, 1985),

∞ fibres de carbone (Levenson et Sharpe, 1975).

Remarque : Il est possible d'électrolyser le mélange des effluents usés de blanchiment-fixage et de fixage des autres traitements (Ektaprint, C41 et E6) avec ceux du blanchiment-fixage R-3.

I. 3. 2. 3. d. Electrodialyse

Elle est basée sur le couplage de la migration des ions en solution sous l'effet d'un champ électrique et de la perméabilité sélective de membranes échangeuses d'ions, elle permet l'enrichissement de la solution en ions argent (Ono et Tokkyo, 1979; Aimar, 1982)

I. 3. 3. Conclusion

Bien que toutes les méthodes énumérées ci-dessus donnent pratiquement de bons résultats, seules les méthodes électrochimiques permettent la récupération directe du métal et la réutilisation du bain. Les autres techniques, surtout chimiques, entraînent la formation ou l'introduction de substances (parfois toxiques) qui modifient la composition de la solution, et elles ne permettent pas une utilisation directe du métal. De plus, ces techniques doivent être couplées à des méthodes de récupération (redissolution, traitement thermique,...) et elles génèrent des boues ce qui engendre un problème de stockage, de transport et de mise en décharge.

L'échange d'ions, même s'il permet la réutilisation du bain, présente un certain nombre d'inconvénients :

∞ les résines échangeuses d'ions doivent être régénérées au bout d'un certain temps et nécessitent l'utilisation de techniques électrochimiques pour obtenir l'argent sous sa forme métallique,

↳ la capacité de récupération d'une résine peut être sensiblement modifiée par le pH et le Fe-EDTA (Carbo, 1987) ou la présence d'agents chimiques (Hydroquinone, sulfate de paraméthylaminophénol,...(cf tableau I. 3)) dans les effluents à traiter,

↳ la capacité du traitement est limitée,

↳ cette méthode est assez onéreuse en raison du prix relativement élevé d'une résine échangeuse d'ions.

Le tableau I. 4 présente une comparaison des méthodes classiques de traitement des effluents photographiques.

Principe	Précipitation, Décantation, Filtration	Cémentation	Résines échangeuses d'ions	Electrolyse (électrodes volumiques)
Destruction de milieu	Oui	Oui	Non	détruits ou non
Avantages	Durée de vie illimitée.	Economie de produits, durée de vie illimitée.	Sélectivité, pas de stockage des déchets générés, pas de consommation de réactifs, investissement faible.	Sélective, propre, investissement faible, récupération directe de Ag métal.
Inconvénients	Ajustement du pH délicat et coûteux, formation éventuelle de complexes ou de produits toxiques et indésirables, consommation de réactifs, volume important des boues générées, investissement lourd, frais de fonctionnement élevés (transport de boues, mise en décharge,...), métal non revalorisé.	Accumulation des métaux polluants dans le bain.	Empoisonnement fréquent, nécessité de bains de grands volumes, métal non réutilisable immédiatement, durée de vie courte.	Dimensionnement de l'appareillage délicat. (distribution de potentiel non uniforme,...).

Tableau I. 4 : Comparaison des méthodes classiques de récupération de l'argent des bains photographiques usés.

Les méthodes électrochimiques ont l'avantage d'être propres, très sélectives et permettent

de récupérer directement le métal. Cependant, la récupération de l'argent reste parfois incomplète. Les appareils requis pour cette méthode de récupération sont relativement chers et nécessitent un entretien constant. La plupart des procédés utilisent une faible densité de courant et ne travaillent de façon satisfaisante que pour des solutions concentrées en argent. En effet, les mécanismes réactionnels au niveau de la cathode ne sont pas très bien élucidés. Lorsque la concentration en argent est trop faible, des phénomènes de polarisation de concentration apparaissent et provoquent la précipitation de Ag_2S . Ce phénomène engendre un dépôt de mauvaise qualité. Un électrolyseur permettant le contrôle de l'intensité opératoire en fonction de la concentration de Ag dans le bain, a été conçu par le CLAL (Guerlet et al., 1984). Cependant, le capteur utilisé n'est pas fiable pour des concentrations en argent inférieures à 50 mg/l et ne peut pas être utilisé pour les solutions contenant le Fe-EDTA.

I. 4. METHODES ELECTROCHIMIQUES - GENERALITES

Dans ce paragraphe nous détaillons l'intérêt des réacteurs à électrodes volumiques. Nous nous efforçons de dégager les avantages des uns par rapport aux autres et de préciser les lacunes actuelles dans la connaissance de leur fonctionnement. Ces considérations nous permettent de préciser l'objet des travaux de recherche que nous avons entrepris et de justifier les choix de nos conditions d'étude.

Dans une cellule d'électrolyse le transport de matière s'effectue à l'aide de trois phénomènes :

- ① migration des ions sous l'effet du champ électrique,
- ② diffusion, due au gradient de concentration,
- ③ convection forcée sous l'effet du mouvement de la solution (agitation ou circulation de l'électrolyte).

Le phénomène de migration étant assuré par un excès de l'électrolyte support et la convection renouvelant très rapidement les corps électrolysés à la limite de la couche de diffusion, la vitesse de réaction sur l'électrode est donc limitée par le seul phénomène de diffusion.

Considérons maintenant ce qui se passe au niveau de la surface d'une électrode siège d'une réaction électrochimique. Comme il est indiqué dans la figure I. 4, la concentration C de l'espèce réagissante au voisinage de l'électrode varie avec la distance x à cette électrode. Cette variation peut être, en première approximation, supposée linéaire.

Deux phénomènes interviennent au cours d'une réaction électrochimique :

⇒ le transfert d'électrons entre la surface de l'électrode et l'espèce ionique est effectué avec une vitesse déterminée qui dépend seulement de la différence de potentiel électrode-solution,

⇒ les corps électrolysés arrivent par diffusion avec une certaine vitesse quand le régime stationnaire est atteint; les vitesses de transfert électrochimique et de diffusion de matière sont égales. La densité de courant correspondant alors à la consommation de l'espèce réagissante est donnée par la première loi de Fick :

$$|i| = nFD \times \frac{C_s - C_{\epsilon l}}{d} \quad (I-6)$$

Où :

- D : coefficient de diffusion de l'espèce
- d : épaisseur de la couche de diffusion
- $C_{\epsilon l}$: concentration de l'espèce à la surface de l'électrode
- C_s : concentration de l'espèce au sein de la solution
- n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction
- F : nombre de Faraday.

On pose $K = \frac{D}{d}$ coefficient de transfert de matière

Lorsque la concentration à la surface de l'électrode est nulle, on atteint le courant de diffusion limite :

$$|i_L| = nFKC_s \quad (I-7)$$

Quand on impose à l'électrode une tension très peu différente de celle de l'équilibre thermodynamique, il n'y a pas alors variation de concentration interfaciale. La cinétique de la réaction d'électrode dépend uniquement de l'étape de transfert, c'est ce qu'on appelle une cinétique d'activation pure.

La récupération des métaux sur les électrodes planes est assez largement utilisée dans l'industrie pour les solutions concentrées. Cependant, pour des solutions diluées elle n'est plus compétitive avec d'autres procédés d'extraction. En effet, les solutions diluées n'offrent qu'une faible densité de courant et nécessitent en compensation des surfaces plus importantes, ce qui augmente considérablement l'encombrement.

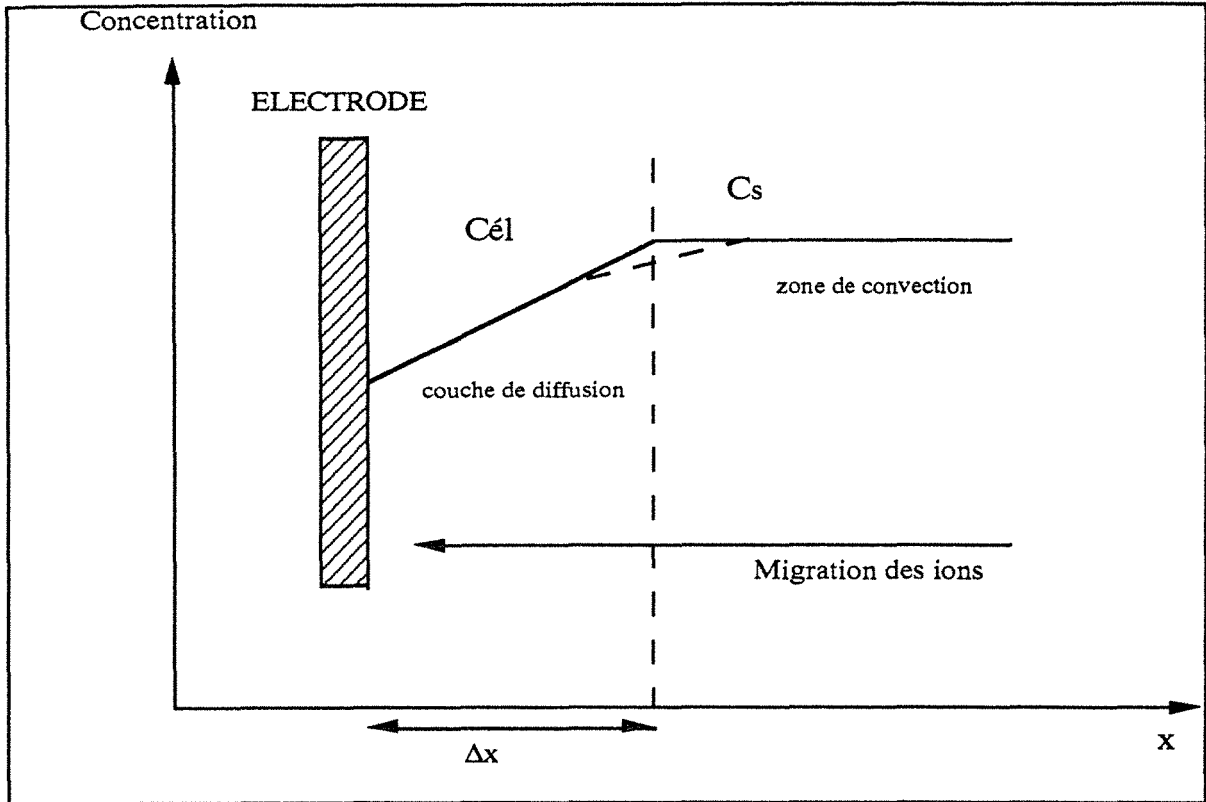


Figure I. 4 : Profil de concentration de l'espèce réagissante au voisinage d'une l'électrode.

Les principaux problèmes relatifs à l'utilisation de techniques électrochimiques, dans le cas de solutions diluées, ont donné lieu à l'élaboration de nouveaux réacteurs dans le but :

- ⇒ d'augmenter la densité du courant, c'est-à-dire la production spécifique de l'électrolyseur,
- ⇒ de diminuer la concentration résiduelle,
- ⇒ de réduire le volume des électrolyseurs devenu très important au fur et à mesure que le volume de la solution à traiter augmentait,
- ⇒ de répondre au souci de mettre en oeuvre de grandes surfaces de contact entre les phases liquides et solides dans le volume le plus réduit possible,
- ⇒ d'améliorer les vitesses de transfert de matière entre la solution et la cathode, tout en permettant l'obtention d'un dépôt de bonne qualité.
- ⇒ d'accroître la rentabilité des procédés électrochimiques,

Plusieurs dispositifs ont été proposés. Ils diffèrent les uns des autres par le mode de mise en contact des phases solide et liquide d'une part, et par les sens relatifs des vecteurs champ électrique et vitesse d'écoulement (champ électrique radial ou axial) d'autre part. C'est ainsi que l'on peut citer :

↳ *les électrodes à géométrie plane et parties mobiles* qui permettent d'accroître la densité du courant en agissant sur l'hydrodynamisme de la solution. Comme cela est le cas, par exemple, de l'Eco-Cell (Holland, 1978; Walsh et Gabe, 1981; Roland et Hans-Wilhelm, 1989) qui associe l'écoulement axial forcé de l'électrolyte entre deux cylindres et la rotation rapide du cylindre intérieur (cf fig I. 5. a). Les inconvénients de l'Eco-Cell sont la présence d'une pièce tournante, avec les contraintes que cela impose (joints tournants, roulements, risque de déséquilibre des axes en mouvement sous le poids du métal électrodéposé) et la difficulté de la mise en oeuvre d'un séparateur entre les compartiments anodique et cathodique.

↳ *les électrodes volumiques,*

* à lits fixes (Sioda, 1968; Olive, 1978; Bennion et Newman, 1972; Coeuret, 1977; Kreysa, 1978). Parmi d'autres, on cite Enviro-Cell (fig I. 5. b) qui est une cellule dont le lit est constitué de grains en graphite, séparés de l'anode par un diaphragme. L'inconvénient majeur de cet appareil, comme pour tous les systèmes à lit fixe, est la durée de vie limitée du fait du colmatage des cathodes. Le dépôt du métal bloque rapidement la matrice, d'où la nécessité d'opérer avec des particules de diamètre suffisamment élevé. Il est aussi nécessaire de travailler avec des hauteurs de lit faibles pour limiter la chute de potentiel dans l'électrode,

* à lits fluidisés (Germain et Goodridge, 1976; Coeuret, 1976; Vatistas et Bartolozzi, 1990; Fleischmann et al., 1971). Le concept de l'électrode fluidisée date de la fin des années 60 où deux brevets ont été déposés quasi simultanément (Fleischmann et al., 1966; Coeuret et al., 1966). Même s'ils permettent l'emploi de particules très fines sans risque de colmatage et la récupération en continu des métaux, l'efficacité des lits fluidisés est considérablement limitée par la mauvaise conductibilité électrique de la matrice granulaire. Ils restent donc peu utilisés. Les électrodes à lit fluidisé ne peuvent être efficace qu'au minimum de fluidisation (Germain et Goodridge, 1976).

Afin de combiner les intérêts du lit fluidisé (absence du colmatage) et les avantages du lit fixe (bonne conduction électrique), de nouveaux réacteurs sont mis en oeuvre; c'est le cas de l'Electrode Poreuse Percolée Pulsée (E3P) (Lacoste, 1986) qui est constituée d'une cathode à structure poreuse granulaire (grains de charbon ou de graphite) et d'une anode en titane déployé placée au-dessus (cf fig I. 5. c). A l'écoulement permanent de la solution on superpose une pulsation de type sinusoïdal. L'inconvénient principal de l'E3P est le faible taux de conversion par passage de l'électrolyte (5 à 15%). De plus, une métallisation des grains de charbon, avant utilisation, est souvent nécessaire (Blazy et al., 1991).

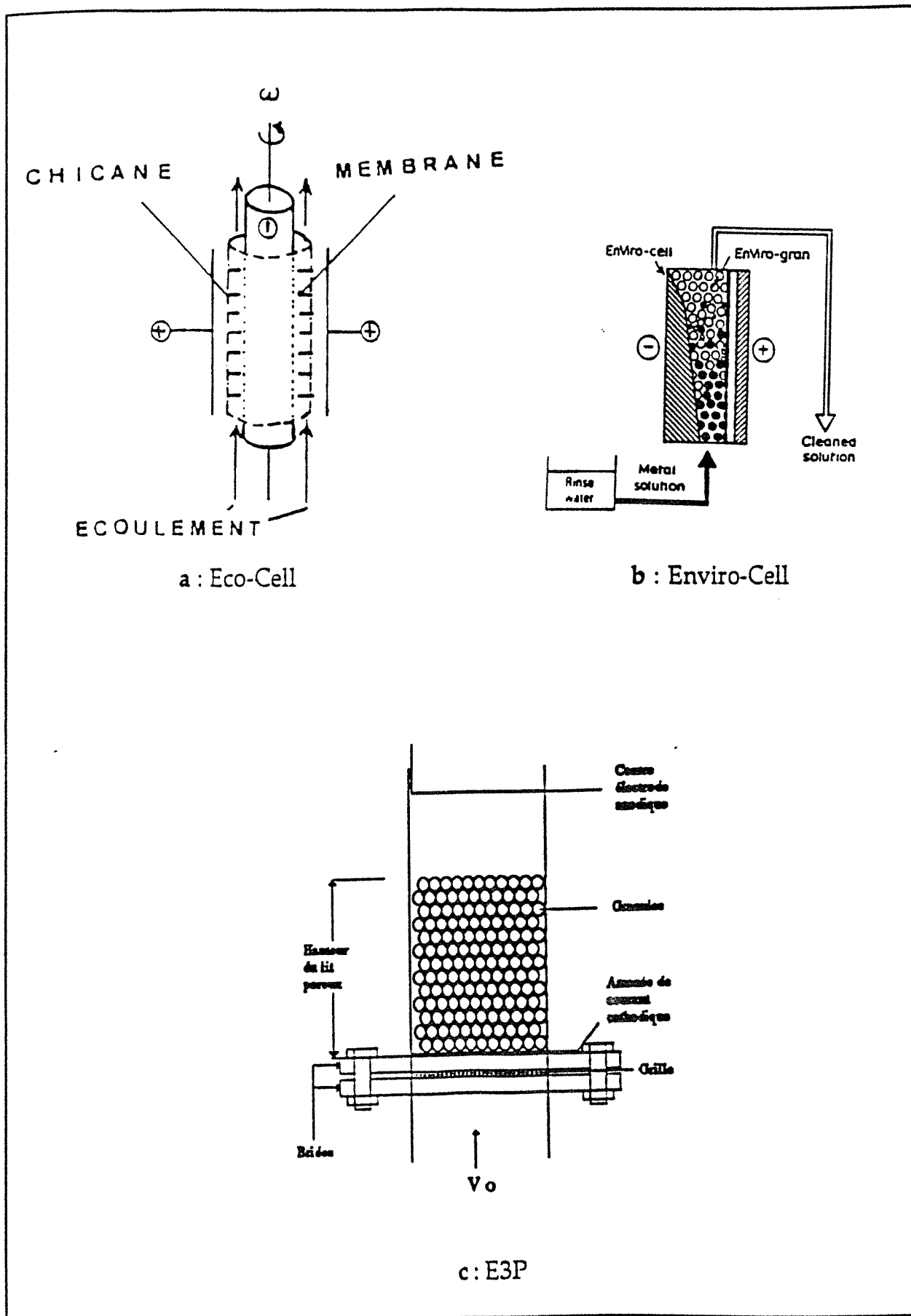


Figure I. 5 : Exemples de cellules à électrodes volumiques.

Les électrodes volumiques citées ci-dessus présentent de grandes aires spécifiques d'interface électrode-électrolyte et sont également caractérisées par de bonnes performances vis-à-vis du transfert de matière. Cependant, elles opèrent rarement dans des conditions de cinétique uniforme pour l'ensemble du volume réactionnel, à cause de la distribution non uniforme du potentiel de l'électrode dans la direction parallèle à l'écoulement de l'électrolyte (Sioda, 1974; Storck et al., 1982, Leroux et Cœuret, 1985; Marshall, 1991). Ce qui se traduit soit par une mauvaise utilisation de la surface globale de l'électrode, soit par une faible sélectivité du procédé ou même par la coexistence de ces deux limitations.

Une autre possibilité de combiner les avantages du lit fluidisé et du lit fixe est l'utilisation du Réacteur Electrochimique sous Activation Magnétique "REAM" (EXTRAMET, 1985) qui fait l'objet d'une partie de cette étude. Il est possible d'envisager un avantage du REAM par rapport aux réacteurs traditionnels : la déstabilisation possible de la phase dispersée, sous l'influence de la pulsation magnétique, devrait permettre à la fois d'éviter le colmatage de l'électrode volumique et de récupérer le métal sous forme de poudre.

CHAPITRE II

Etude physico-chimique des bains usés de blanchiment-fixage

II. 1. INTRODUCTION

Les bains usés de blanchiment-fixage Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA-4 présentent une composition complexe et mettent en jeu de nombreuses espèces ioniques, qui peuvent réagir au cours du processus de récupération de l'argent par électrolyse ou par flottation ionique. L'obtention d'un rendement de récupération élevé et surtout d'une sélectivité satisfaisante de récupération de l'argent, passent préalablement par une connaissance suffisante :

□ des propriétés physico-chimiques des bains de blanchiment-fixage, permettant de définir les formes prépondérantes des ions contenus dans ces bains. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux sulfite, thiosulfate, fer-EDTA et à l'argent.

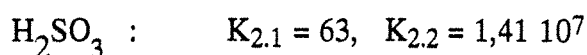
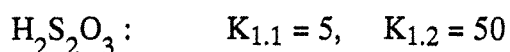
□ des divers mécanismes électrochimiques possibles et leur gamme de potentiel électrique. Sur la base d'une étude bibliographique et expérimentale (tracé des courbes intensité-potentiel), il a été possible de recenser les principales réactions électrochimiques cathodiques ainsi que leurs domaines d'activité.

II. 2. VARIATION DE LA CONCENTRATION DU THIOSULFATE ET DU SULFITE AVEC LE pH

Le pH joue un rôle essentiel sur le bon déroulement du blanchiment-fixage ainsi que sur la composition de la solution fixatrice. Les espèces présentes dans le bain et dont la concentration peut varier en fonction du pH sont les suivantes :

- ➡ pour le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$)
 - l'ion thiosulfate acide ($HS_2O_3^-$),
 - l'acide thiosulfate ($H_2S_2O_3$).
- ➡ pour le sulfite (SO_3^{2-})
 - l'ion bisulfite acide ou bisulfite (HSO_3^-),
 - l'acide sulfureux (H_2SO_3).

Les constantes d'acidité (Charlot, 1983) des acides thiosulfate et sulfureux sont :



A partir de ces constantes et des équations de conservation de matière, on obtient la distribution des fractions molaires de chaque espèce en fonction du pH.

Les variations, en fonction du pH, de la fraction molaire des formes acide-base de ces deux familles de composés, sont présentées sur les figures II. 1 et II. 2. Elles montrent que dans un bain de fixage ou blanchiment-fixage usé de pH compris entre 6 et 7, il n'y a pratiquement que deux espèces présentes : le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) et le bisulfite (HSO_3^-). A pH 7, le sulfite (SO_3^{2-}) est en quantité non négligeable.

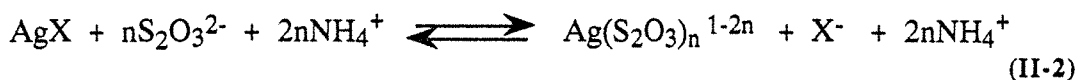
A signaler que le sulfite et le thiosulfate ne peuvent se décomposer en polythionates ($S_xO_6^{2-}$) étant donné le potentiel réducteur des solutions étudiées (cf §. II. 5). En effet, le digramme Eh-pH (Webster, 1984) des composés métastables du soufre, montre que les polythionates ne peuvent se former qu'en milieu oxydant. Cependant, les solutions Kodak EKTACHROME R3 qui ont subi l'électrolyse en Eco-Cell peuvent contenir des polythionates étant donné que les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés.

II. 3. DIMERISATION DU Fe-EDTA EN FONCTION DU pH

Les réactions chimiques se produisant lors du blanchiment-fixage sont :



Ensuite, tous les halogénures formés par la réaction [II-1] et ceux restés intacts après la réaction photonique, sont dissous par le thiosulfate d'ammonium selon :



La stœchiométrie de l'oxydation de l'argent par le ferri-EDTA est de 1:1. Cependant, dans tous les bains de blanchiment-fixage un large excès de ferri-EDTA est ajouté (environ 4,5 fois la stœchiométrie). Selon la réaction (II-1), la concentration en ferreux-EDTA est la même que celle de l'argent. Le dosage du fer et de l'argent dans les bains usés Kodak ECKTACOLOR R4 et Kodak EKTACHROME R3, n'ayant subi aucun traitement, donnent respectivement un rapport molaire Fe/Ag = 4,5 et 4,4. On en conclut que dans les bains usés de blanchiment-fixage, environ 80 % du fer est sous forme du ferri-EDTA.

Ce résultat a été confirmé par l'analyse colorimétrique donnant un rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} de 4,5.

Le FeY^- en solution aqueuse s'hydrolyse en $FeYOH^{2-}$ qui se dimérise en $[(FeY)_2O]^{4-}$ (Gustafson et Martell, 1963 ; McLendon et al., 1976). Les réactions sont les suivantes :

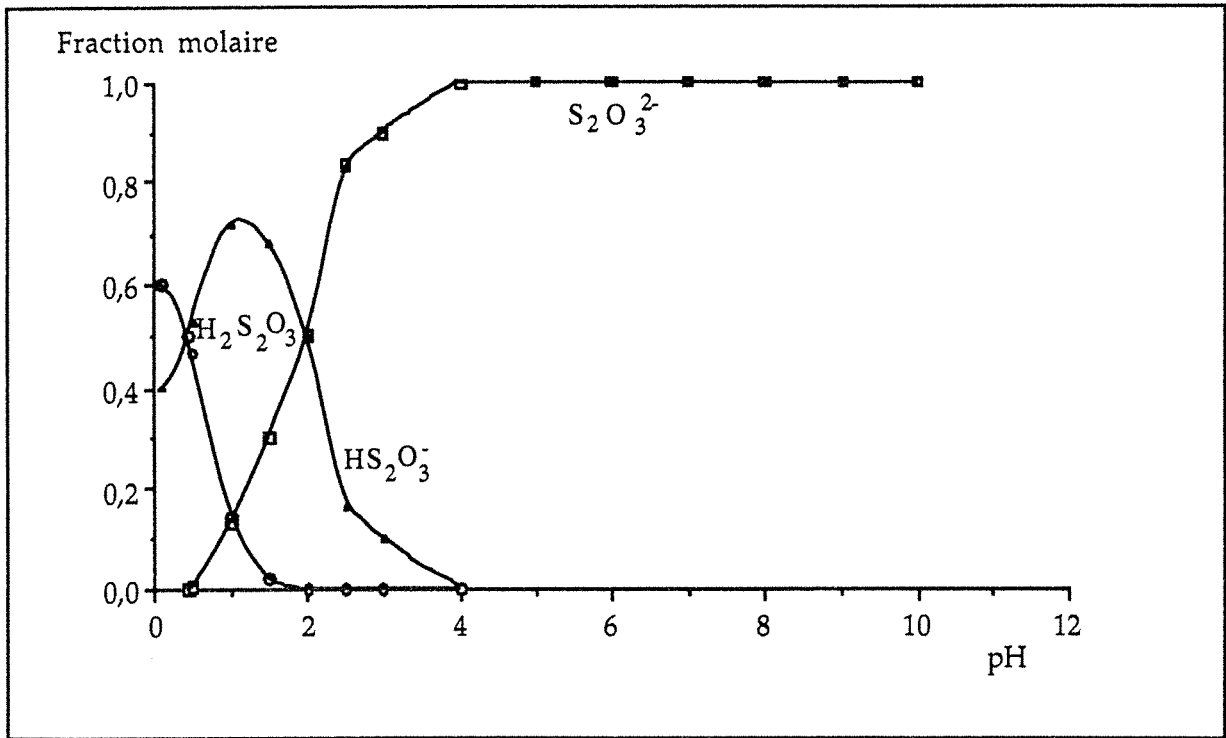


Figure II. 1 : Courbes de répartition molaire du thiosulfate, de l'ion thiosulfate acide et de l'acide thiosulfurique en fonction du pH.

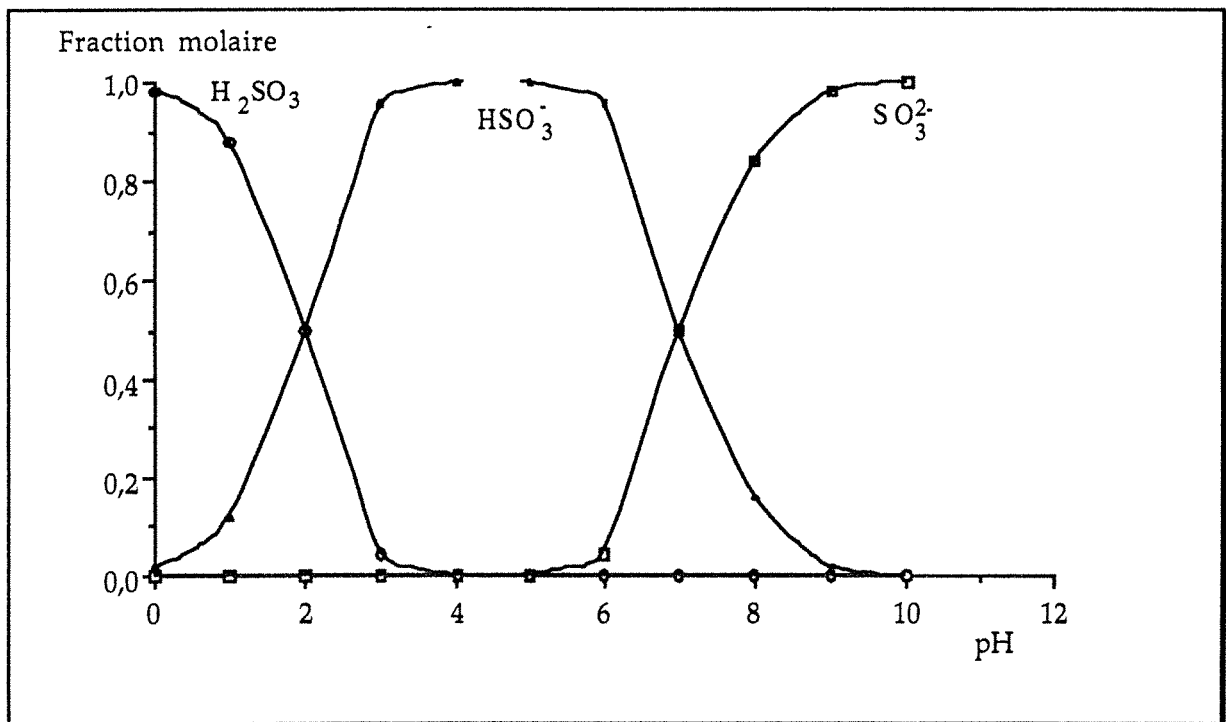
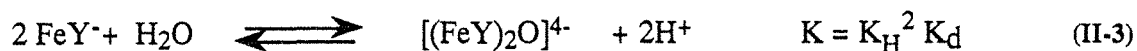
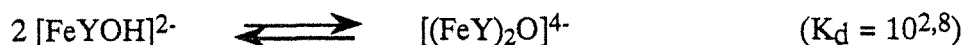
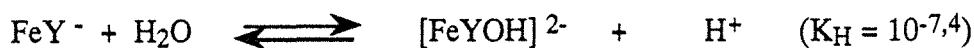


Figure II. 2 : Courbes de répartition molaire du sulfite, de l'ion bisulfite acide et de l'acide sulfureux en fonction du pH.



avec: K_H : constante d'hydrolyse,
 K_d : constante de dimérisation.

Nous pouvons écrire le bilan de matière pour le fer-EDTA :

$$C = |\text{FeY}^-| + K 10^{2\text{pH}} |\text{FeY}^-|^2$$

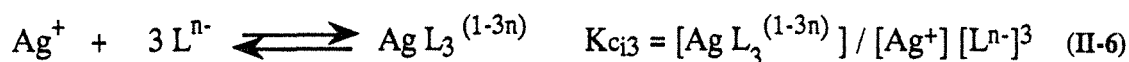
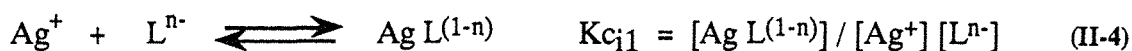
C étant la concentration totale en Ferri-EDTA.

La résolution de l'équation, pour des concentrations en Fe-EDTA proches de celles des bains de blanchiment-fixage que nous allons traiter, permet de déterminer les variations des fractions molaires du fer-EDTA monomère et dimère en fonction du pH. Les résultats sont donnés par les figures II. 3 et II. 4. L'analyse de ces figures montre que dans le domaine de pH 6-7, les deux espèces coexistent. Et l'on peut dire que pour le bain de blanchiment-fixage Kodak ECKTACHROME R3 usé et électrolysé en Eco-Cell, ayant un pH = 7, que 65 % du Ferri-EDTA est sous forme de dimère (fig II.3), et pour le bain usé Kodak ECKTACOLOR R4 (pH = 6,5), 50 % de ferri-EDTA est sous forme de dimère (fig II. 4).

II. 4. ETUDE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT DANS UN BAIN USE DE BLANCHIMENT-FIXAGE

L'ion Ag^+ peut se trouver complexé sous de multiples formes, étant donné les nombreuses espèces anioniques présentes en solution, thiosulfates, sulfites, bromures et chlorures.

Les réactions de complexation de Ag^+ peuvent être schématisées comme suit :



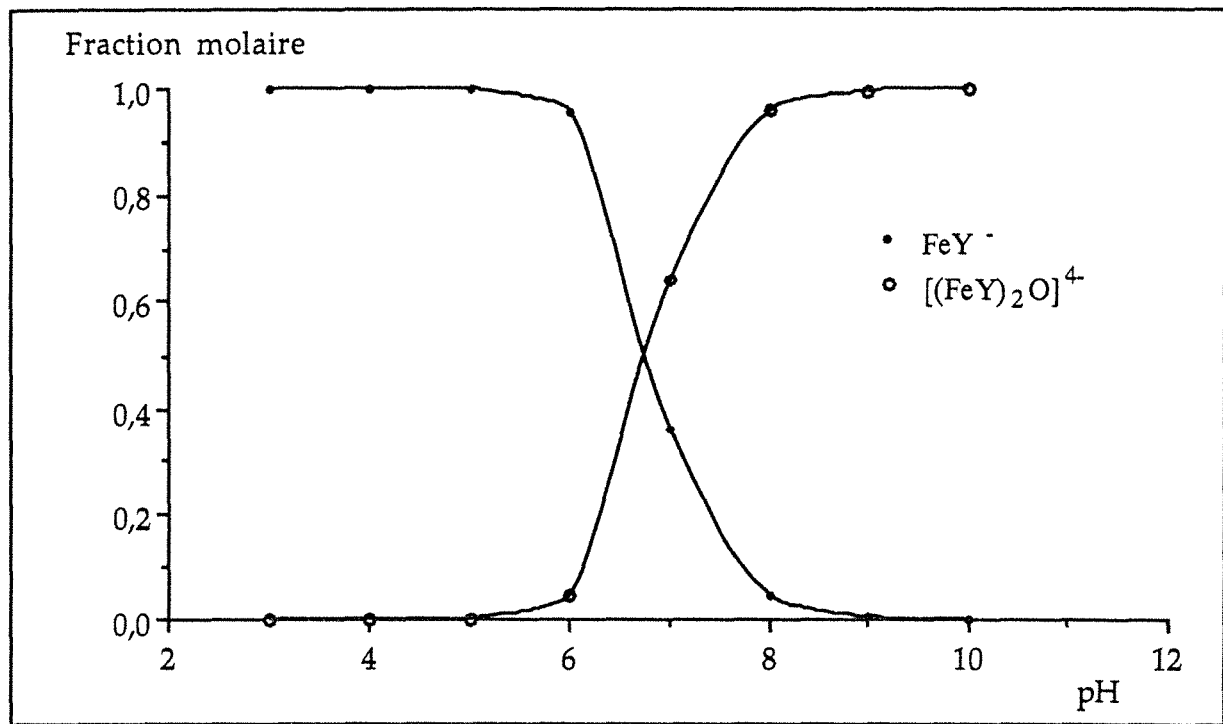


Figure II. 3 : Courbes de répartition molaire du fer-EDTA monomère et dimère en fonction du pH, $[\text{Fe-EDTA}] = 0,05 \text{ M}$.

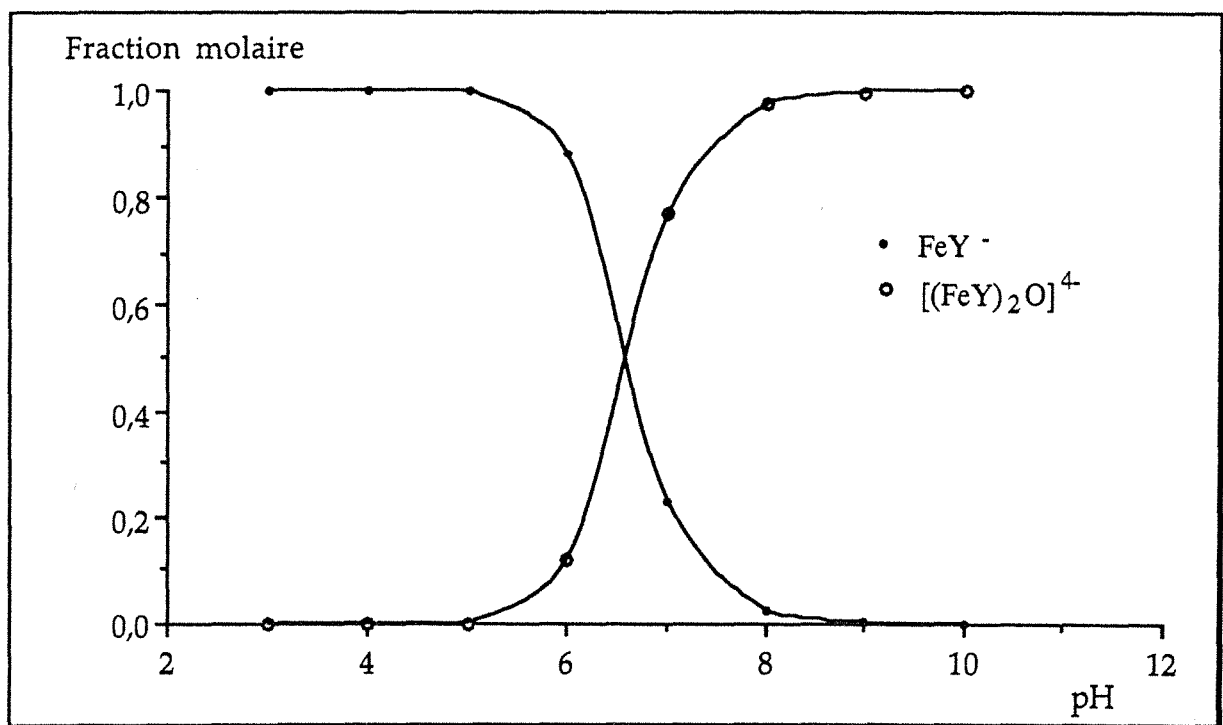
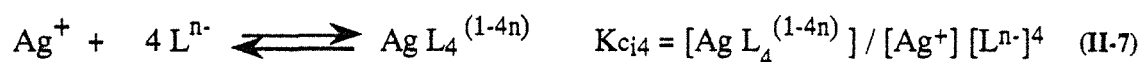


Figure II. 4 : Courbes de répartition molaire du fer-EDTA monomère et dimère en fonction du pH, $[\text{Fe-EDTA}] = 0,15 \text{ M}$.



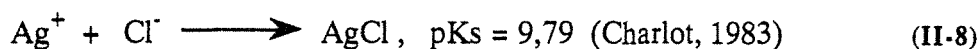
L étant le ligand, $n = 1$ ou 2 et $K_{c_{ij}}$ les constantes de formation des complexes dont les valeurs sont consignées dans le tableau II. 1.

i =	complexant	$K_{c_{i1}}$	$K_{c_{i2}}$	$K_{c_{i3}}$	$K_{c_{i4}}$
1	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$7 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	---
2	SO_3^{2-}	$4 \cdot 10^5$	$4,75 \cdot 10^8$	$8,3 \cdot 10^8$	---
3	Br^-	$1,4 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^7$	$7,94 \cdot 10^8$
4	Cl^-	10^3	$3,16 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$

Tableau II. 1 : Constantes de complexation de l'argent par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Br^- et Cl^- (Kelch, 1976; Charlot, 1983).

Les valeurs élevées des constantes de formation des complexes, laissent supposer que la concentration en ions argent libre est négligeable devant celle de l'argent complexé.

Par ailleurs, l'anion chlorure en présence du cation Ag^+ conduit à la formation d'un précipité blanc selon :



AgCl est partiellement soluble dans les solutions concentrées de chlorures alcalins (formation de complexes). Il se dissout avec formation de complexes correspondants en présence de SO_3^{2-} ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Le thiosulfate d'ammonium n'est pas complètement dissocié. Toutefois, la quantité non dissociée est négligeable devant celle introduite pour préparer la solution de blanchiment-fixage. Ainsi on n'en tiendra pas compte dans le calcul du bilan de matière du thiosulfate. Les ions sulfites, bromures et chlorures sont introduits respectivement sous forme de Na_2SO_3 , NaBr et NaCl , qui sont totalement solubilisés étant donné leurs faibles concentrations.

Le bilan matière pour le thiosulfate peut s'écrire de la manière suivante :

$$C_1 = [S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2 [Ag(S_2O_3)_3^{3-}] + 3 [Ag(S_2O_3)_3^{5-}] + [HS_2O_3^-] + [H_2S_2O_3] \quad (II-9)$$

Si on fait intervenir les constantes d'équilibre, et en prenant en compte le fait que l'ion thiosulfate acide et l'acide thiosulfurique peuvent se former également, on a :

$$C_1 = [S_2O_3^{2-}] + K_{c11} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}] + 2K_{c12} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^2 + 3K_{c13} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^3 + K_{12} [H^+] [S_2O_3^{2-}] + K_{11}K_{12} [H^+]^2 [S_2O_3^{2-}] \quad (II-10)$$

De même les concentrations en sulfite, bromure et chlorure respectivement, C_2 , C_3 et C_4 s'écrivent :

$$C_2 = [SO_3^{2-}] + K_{c21} [Ag^+] [SO_3^{2-}] + 2K_{c22} [Ag^+] [SO_3^{2-}]^2 + 3K_{c23} [Ag^+] [SO_3^{2-}]^3 + K_{22} [H^+] [SO_3^{2-}] + K_{21}K_{22} [H^+]^2 [SO_3^{2-}] \quad (II-11)$$

$$C_3 = [Br^-] + K_{c31} [Ag^+] [Br^-] + 2K_{c32} [Ag^+] [Br^-]^2 + 3K_{c33} [Ag^+] [Br^-]^3 + 4K_{c34} [Ag^+] [Br^-]^4 \quad (II-12)$$

$$C_4 = [Cl^-] + K_{c41} [Ag^+] [Cl^-] + 2K_{c42} [Ag^+] [Cl^-]^2 + 3K_{c43} [Ag^+] [Cl^-]^3 + 4K_{c44} [Ag^+] [Cl^-]^4 \quad (II-13)$$

La concentration totale en argent s'écrit :

$$C_5 = K_{c11} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}] + K_{c12} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^2 + K_{c13} [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^3 + K_{c21} [Ag^+] [SO_3^{2-}] + K_{c22} [Ag^+] [SO_3^{2-}]^2 + K_{c23} [Ag^+] [SO_3^{2-}]^3 + K_{c31} [Ag^+] [Br^-] + K_{c32} [Ag^+] [Br^-]^2 + K_{c33} [Ag^+] [Br^-]^3 + K_{c34} [Ag^+] [Br^-]^4 + K_{c41} [Ag^+] [Cl^-] + K_{c42} [Ag^+] [Cl^-]^2 + K_{c43} [Ag^+] [Cl^-]^3 + K_{c44} [Ag^+] [Cl^-]^4 \quad (II-14)$$

Les cinq équations (II-10), (II-11), (II-12), (II-13) et (II-14) constituent un système d'équations non linéaire, le pH étant déterminé expérimentalement. Les concentrations C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sont celles données dans le tableau I. 2 (cf §. I. 2.) et la concentration en argent C_5 varie de 10^{-1} à 10^{-7} M. A noter que nous avons supposé que la concentration en ions chlorures est identique à celle des ions bromures ($C_3 = C_4 = 1/2 C_5$).

La résolution du système par la méthode de Newton, en utilisant le logiciel MATHEMATICA, permet de déterminer tout d'abord les valeurs des concentrations de l'argent libre, du thiosulfate libre, sulfite libre, bromure libre et chlorure libre puis celle des complexes d'argent, de l'ion thiosulfate acide, de l'acide thiosulfurique, de l'ion bisulfite acide ou bisulfite et de l'acide sulfureux.

Sur la figure II. 5, nous avons porté les fractions molaires de l'argent complexé sous forme $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ et $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, rapportées à la quantité totale d'argent. Cette figure montre qu'en présence de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Br^- et Cl^- , la majeure partie de l'argent se trouve sous la forme tri-argento-thiosulfate ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$), suivi du bi-argento-thiosulfate ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) qui présente une contribution non négligeable. La fraction molaire des autres complexes est pratiquement nulle.

Par ailleurs, l'argent libre en solution est pratiquement inexistant (cf figure II. 6). Ce dernier résultat était attendu en raison du fort pouvoir complexant des thiosulfates.

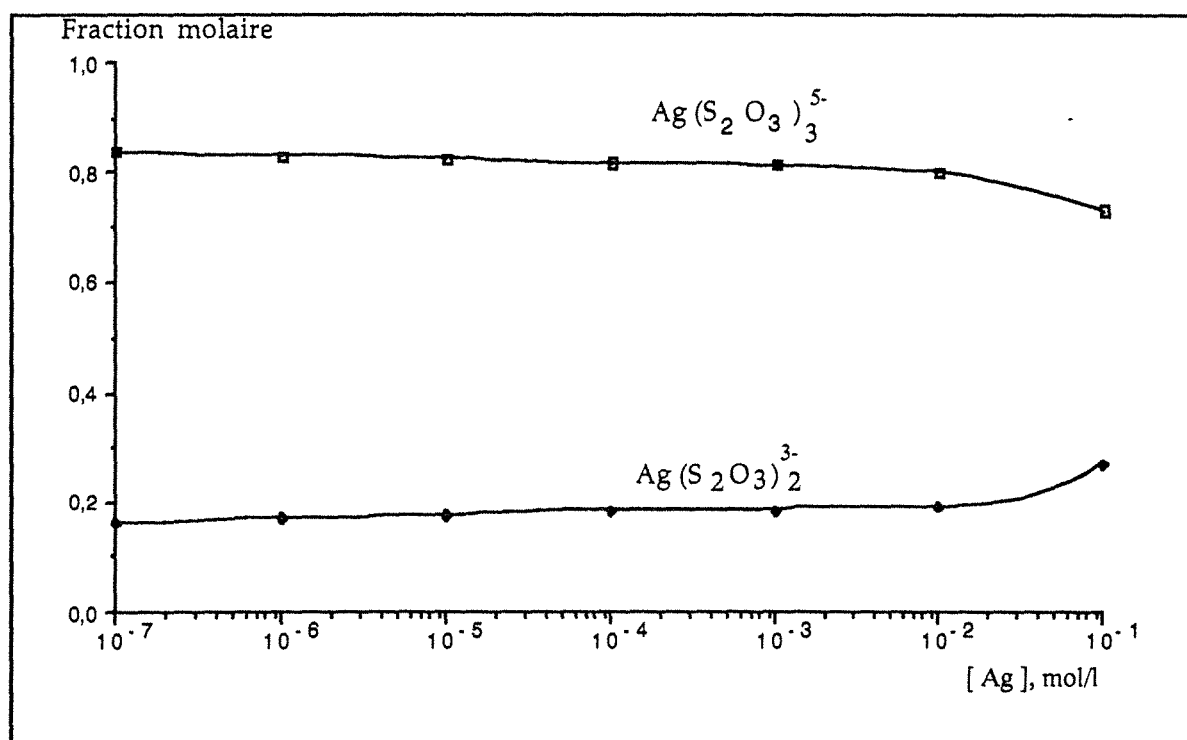


Figure II. 5 : Répartition molaire des complexes d'argent dans un bain utilisé de blanchiment-fixage, 0,7 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = 1/2 [\text{Ag}]$ et pH = 6,5.

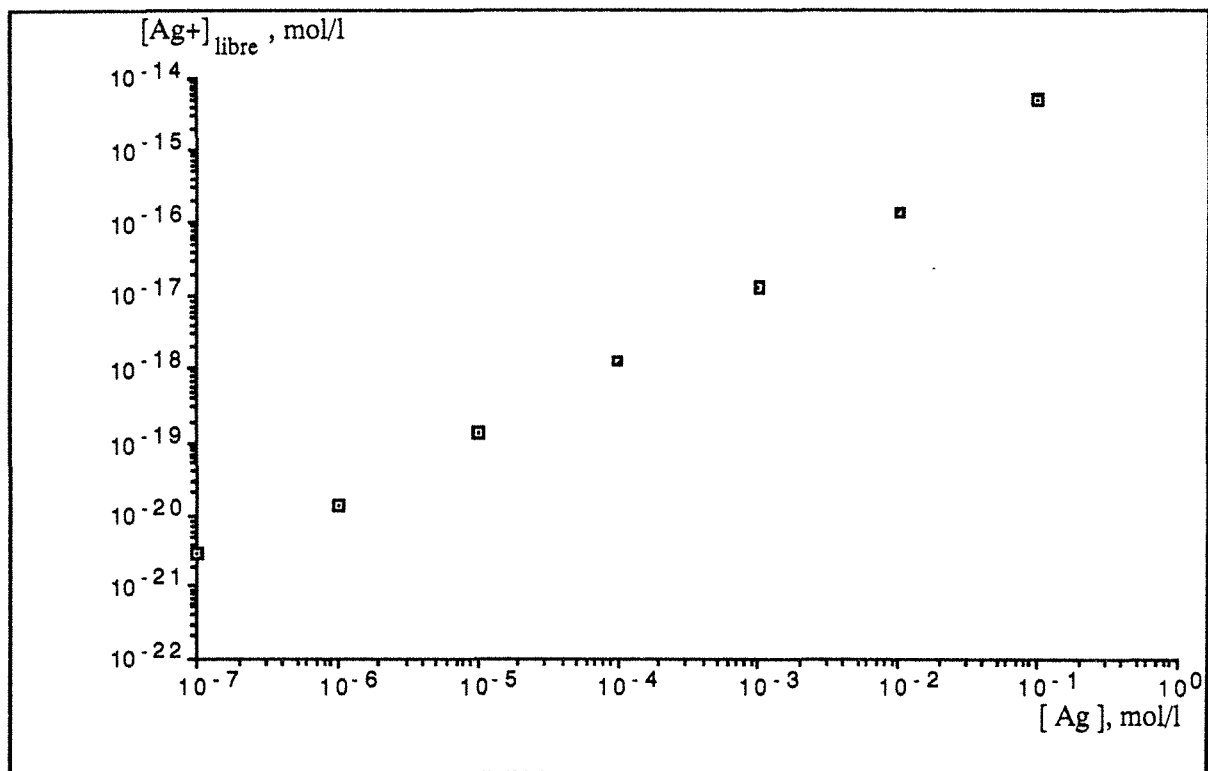


Figure II. 6 : Concentration en argent libre dans un bain usé de blanchiment-fixage , 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , $[Cl^-] = [Br^-] = 1/2 [Ag]$ et pH = 6,5.

Les figures II. 7, II. 8, II. 9 et II. 10 donnent les concentrations des différents complexes de l'argent. L'analyse de ces figures montre que la concentration des complexes mono-argento-thiosulfate, argento-sulfite, argento-bromure et argento-chlorure est négligeable par rapport à celle du tri-argento-thiosulfate et bi-argento-thiosulfate.

Le même résultat est obtenu en faisant varier la concentration de $(NH_4)_2S_2O_3$ de 0,5 à 1 M et le pH de 5,5 à 7,5.

II. 5. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES BAINS USES DE BLANCHIMENT-FIXAGE

II. 5. 1 Calcul et mesure du potentiel d'équilibre

La conduite d'une opération d'électrolyse nécessite une connaissance précise du potentiel d'équilibre E_0 , de l'électrode de travail (paramètre qui constitue une grandeur thermodynamique importante) et de sa variation avec la concentration en argent.

Il est défini par l'équation de Nernst :

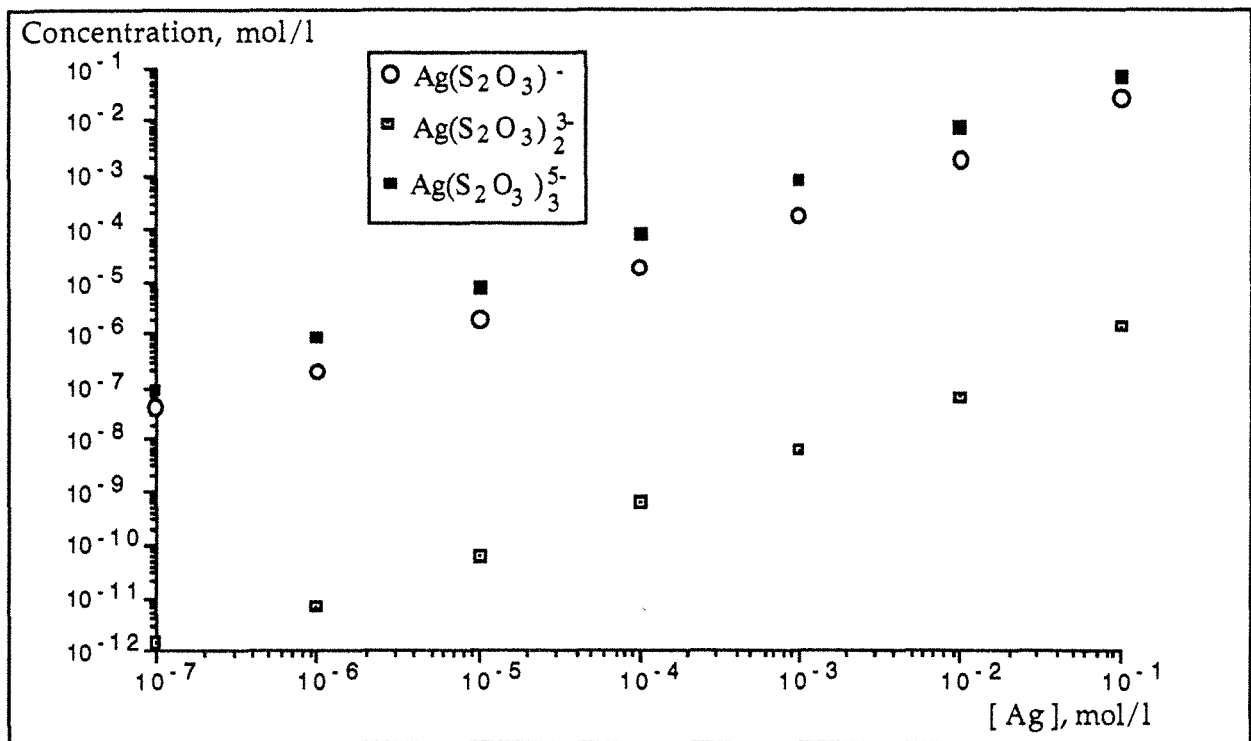


Figure II. 7 : Concentration des complexes argento-thiosulfate dans un bain utilisé de blanchiment - fixation, 0,7 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et pH = 6,5.

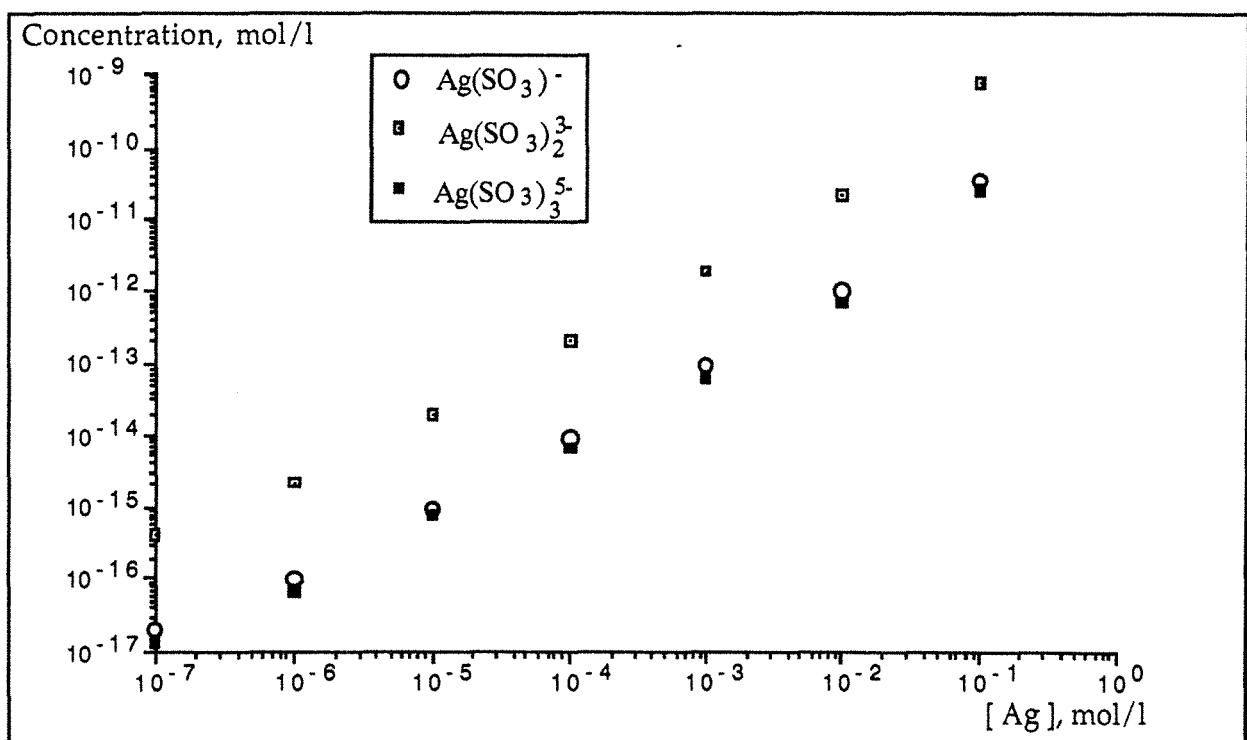


Figure II. 8 : Concentration des complexes argento-sulfite dans un bain utilisé de blanchiment - fixation, 0,7 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et pH = 6,5.

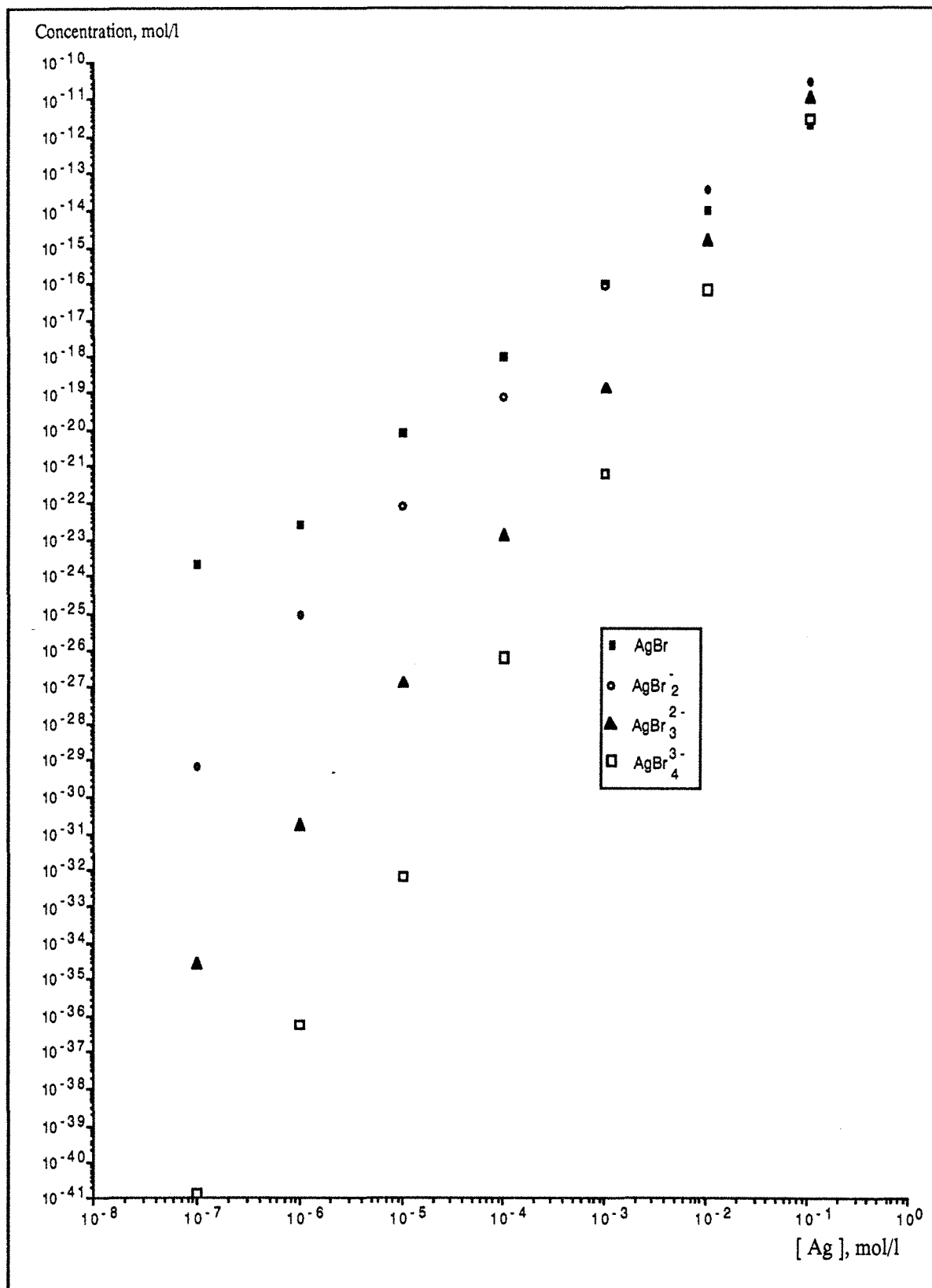


Figure II. 9 : Concentration des complexes argento-bromures dans un bain utilisé de blanchiment -fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$.

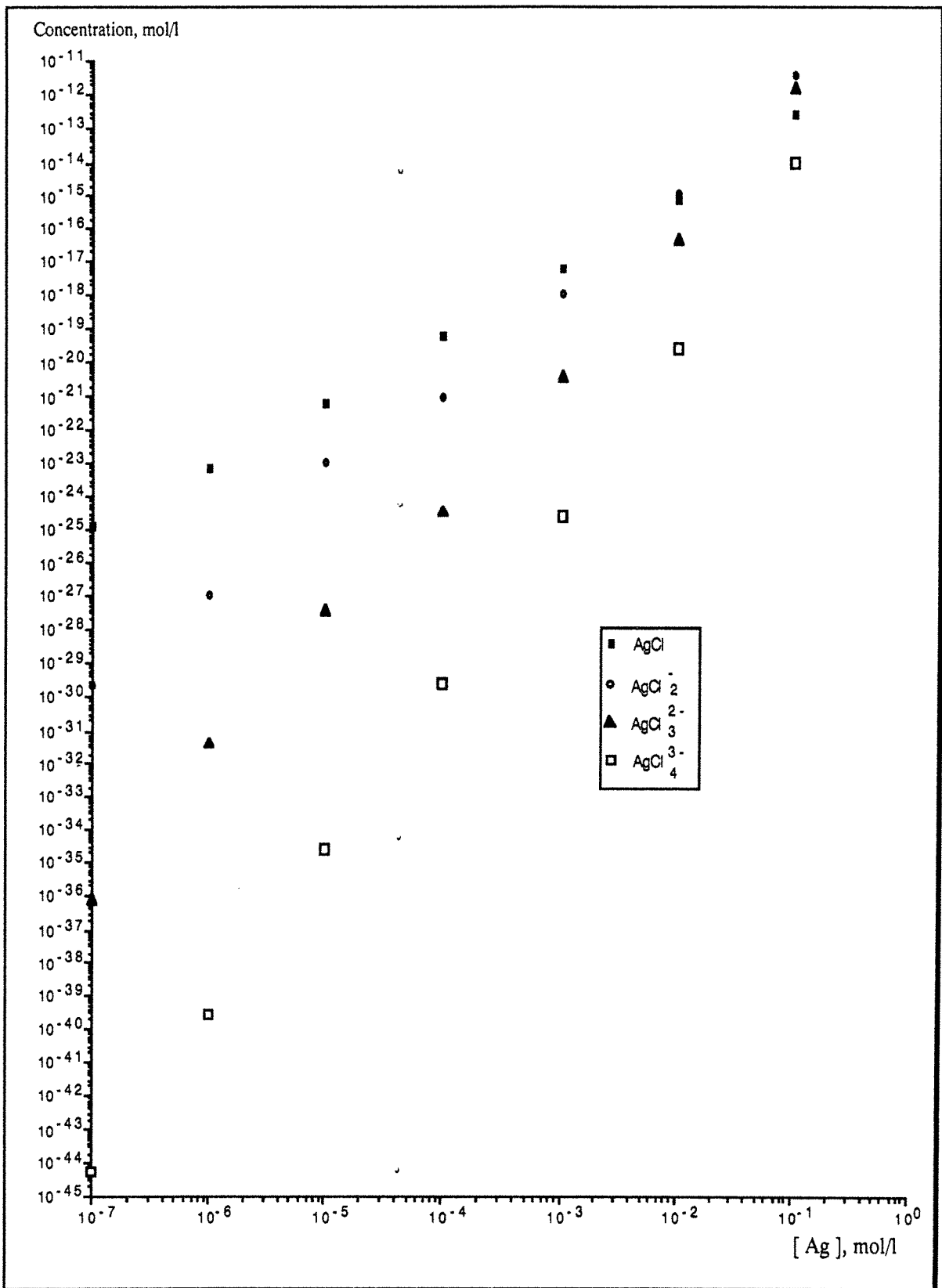


Figure II. 10 : Concentration des complexes argento-chlorures dans un bain usé de blanchiment - fixation, 0,7 M S₂O₃²⁻, 0,1 M SO₃²⁻, [Cl⁻] = [Br⁻] = [Ag] / 2 et pH = 6,5.

$$E_0 = E_0^0 + 0.06 \log[\text{Ag}^+] \quad (\text{II-15})$$

avec E_0^0 : potentiel standard du couple Ag/Ag^+ (0,555 V/ E.C.S.).

En tenant compte de la complexation de l'argent par les ions thiosulfates, l'expression (II-15) devient :

$$E_0 = E_0^0 + 0.06 \log ([\text{Ag}^+] / K_{c13}) \quad (\text{II-16})$$

Par ailleurs, Aimar (1982) a proposé une relation expérimentale, qui ne tient compte que de la présence du thiosulfate :

$$E_0 (\text{V/ E.C.S}) = - 0,22 + 0,06 \log [\text{Ag}^+] - 0,14 \log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \quad (\text{II-17})$$

Le montage expérimental mis en place pour mesurer le potentiel d'équilibre, est constitué d'une électrode d'argent, d'une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.) et d'un millivoltmètre PROLABO. Afin d'éviter que les ions chlorures de l'électrode de référence ne forment un précipité avec les ions argent de la solution, on intercale entre les deux un pont ionique constitué d'un capillaire de verre rempli de solution de nitrate de potassium. Précisons que l'erreur relative de mesure du potentiel est inférieure à 3 %.

Nous avons effectué des déterminations de potentiel d'équilibre sous diverses concentrations d'argent, la composition des solutions étant identique en thiosulfate, sulfite et acide acétique. Les résultats sont reportés sur la figure II. 11 et montrent que E_0 diminue lorsque la concentration en argent diminue. Cependant, un écart d'environ 100 mV/ E.C.S. est observé entre les potentiels déterminés à l'aide de l'expression (II-16) et ceux déterminés expérimentalement. L'écart est dû au fait que le coefficient d'activité des ions argent n'est pas pris en compte dans l'expression (II-16). En effet, la concentration élevée en thiosulfate rend la solution non idéale.

En présence du ferri-EDTA, à des concentrations proches de celles des bains industriels Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA-4, le potentiel d'équilibre a augmenté (cf fig II. 11) et sa variation en fonction de la concentration d'argent est faible. On en conclut que pour les solutions contenant le Fe-EDTA, il serait délicat de suivre la concentration en argent par la mesure du potentiel d'équilibre.

La mesure du potentiel d'équilibre des bains usés de blanchiment-fixage industriel Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA 4, avec le même appareillage, donne respectivement :

$$E_0 = -190 \text{ mV/E.C.S. et } E_0 = -290 \text{ mV/E.C.S.}$$

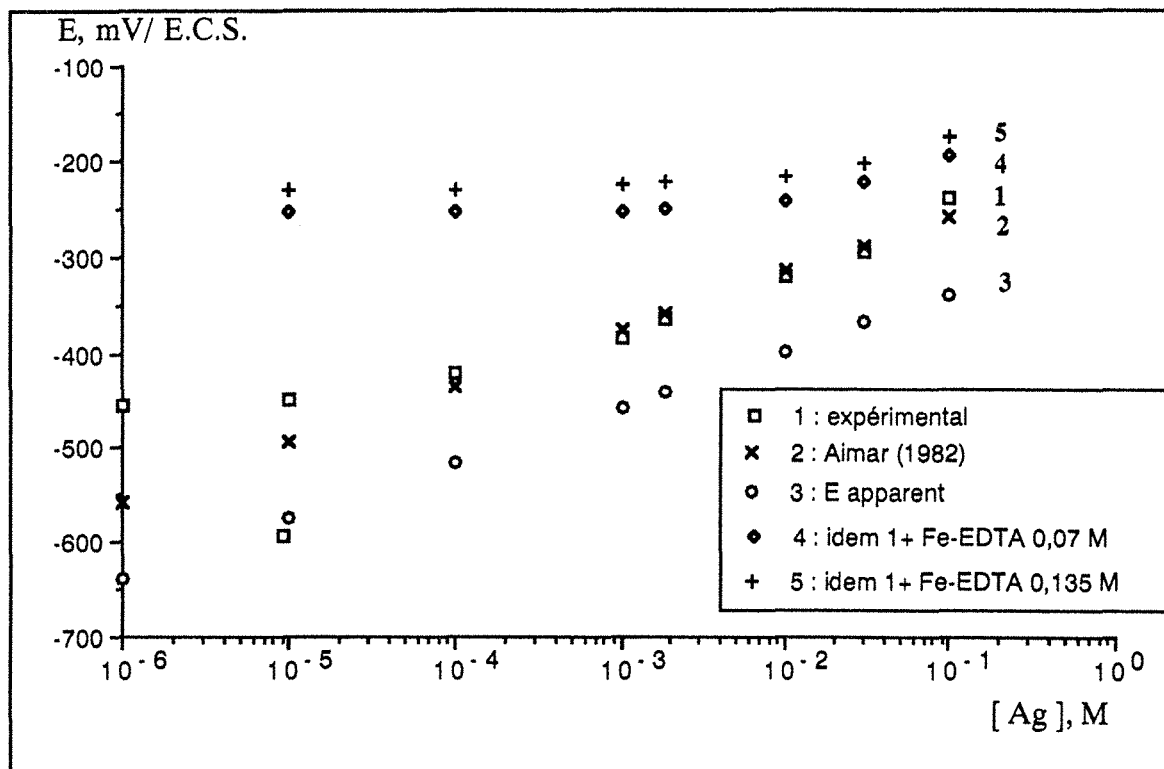


Figure II. 11 : Comparaison des potentiels d'équilibre : mesures expérimentales et théoriques, 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , 0,7 M acide acétique.

II. 5. 2. Aspects électrochimiques

Toute opération de récupération par réduction électrochimique doit être précédée d'une étude préliminaire du système. En particulier, il est nécessaire de tracer les courbes intensité-potential ($i-E$) afin de connaître les différentes réactions intervenant au cours de l'électrolyse. Et par suite fixer la valeur du potentiel cathodique, que l'on doit appliquer, pour que seule la réaction choisie ait lieu et cela dans les meilleures conditions d'efficacité.

On étudiera la branche cathodique des courbes intensité-potential, obtenues par un potentiostat type PRT 20-2X à trois électrodes :

⇨ électrode de travail : disque tournant en argent,

⇨ contre électrode : panier de platine,

⇨ électrode de référence : électrode au calomel saturé.

La figure II. 12 présente les branches cathodiques des courbes intensité-potential correspondant à des solutions de compositions différentes, pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 2500 tr/mn.

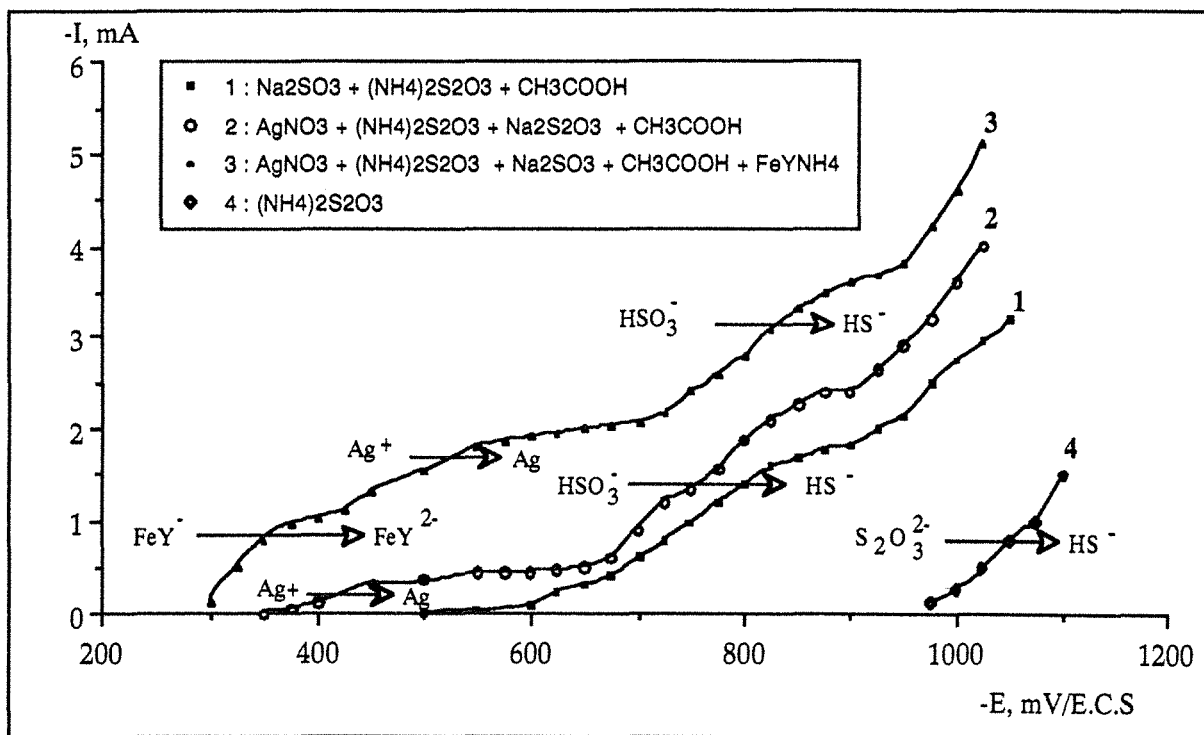


Figure II. 12 : Branches cathodiques des courbes intensité-potential tracées pour des solutions synthétiques de blanchiment-fixage.

La courbe 1 tracée pour une solution contenant le thiosulfate 0,7 M, le sulfite 0,1 M et l'acide acétique 0,07 M, met en évidence la réduction des ions bisulfites, qui se produit à partir d'un potentiel cathodique égal à -550 mV/E.C.S . La courbe 2 correspond à la réduction du complexe argento-thiosulfate, dont le courant limite de diffusion est obtenu à partir du potentiel cathodique égal à -500 mV/E.C.S , la concentration en argent étant égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. En ajoutant à la solution précédente du Ferri-EDTA ammoniacal, une vague apparaît entre -300 et -400 mV/E.C.S (courbe 3) qui correspond à la réduction des ions FeY^- . La réduction des ions thiosulfates se produit à partir d'un potentiel cathodique égal à -1000 mV/E.C.S (courbe 4).

La figure II. 13 représente les branches cathodiques des courbes i - E , tracées dans le cas du bain synthétique complet, du bain industriel de blanchiment-fixage EKTACHROME R3 usé avant et après électrolyse en Eco-Cell (respectivement courbes 1, 2 et 3). Elles mettent en évidence les vagues de réduction précédentes. On constate que pour le bain EKTACHROME R3 usé ayant subi l'électrolyse en Eco-Cell, la vague de réduction de FeY^- présente une hauteur

plus élevée par rapport à celle du bain usé non traité. En effet, en Eco-Cell où les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés, le FeY^{2-} produit lors de l'opération du blanchiment-fixage (cf §. II. 3) est oxydé en FeY^- .

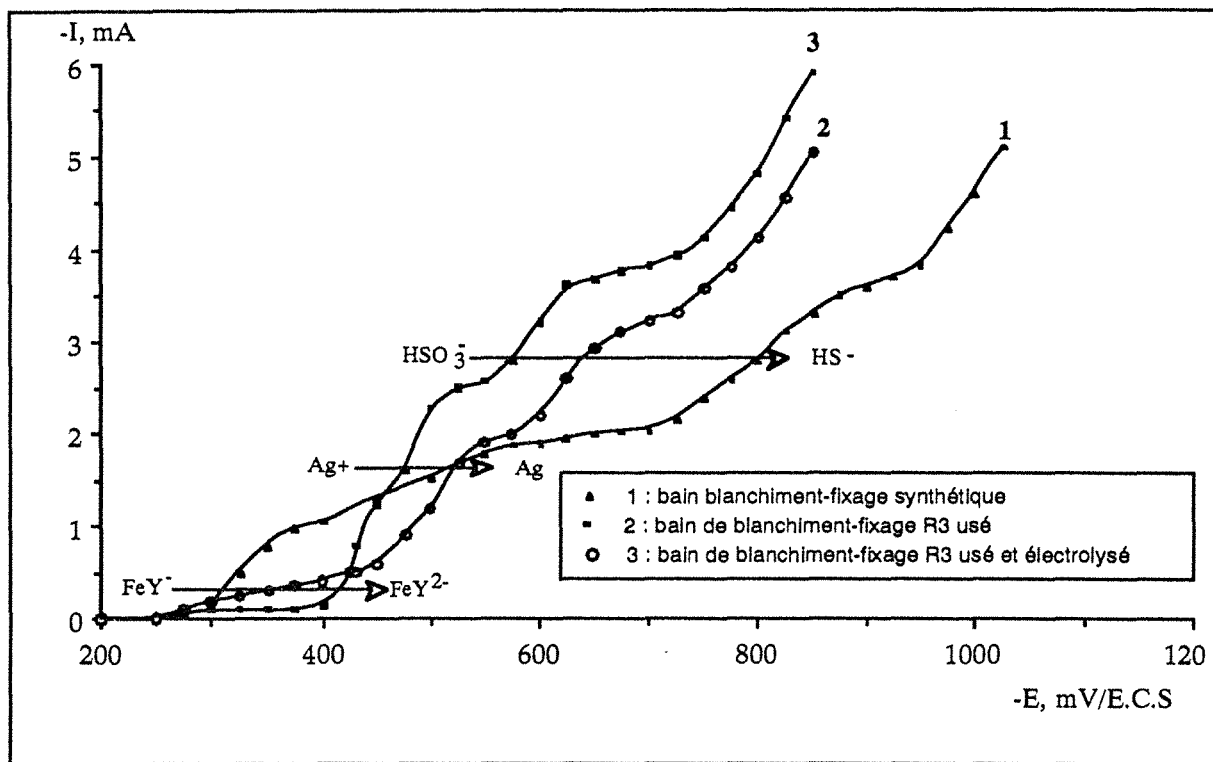


Figure II. 13 : Branches cathodiques des courbes intensité-potential tracées pour des bains usés de blanchiment-fixage synthétique et industriels.

Sur la figure II. 14, est reportée la branche cathodique de la courbe i - E du bain blanchiment-fixage Ektacolor R4 usagé. On retrouve les trois vagues correspondant respectivement à la réduction du Ferri-EDTA, des ions argent et des sulfites. Par ailleurs, les hauteurs des vagues de réduction de FeY^- et Ag^+ sont plus élevées que celles obtenues avec les bains EKTACHROME R3 usés avant et après électrolyse. En effet, le bain de blanchiment-fixage EKTACOLOR R4 usé est plus concentré en ces éléments.

Le tracé des courbes intensité-potential a permis de mettre en évidence quatre vagues cathodiques qui correspondent aux réactions suivantes :

➤ réduction du Ferri-EDTA (Schugar et al., 1969; Cooley, 1986)

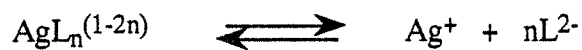


Schugar et al., (1969) ont remarqué que le FeY dimère se dissocie au fur et à mesure que le FeY^- se réduit en FeY^{2-} .

▷ réduction des complexes d'argent (Derek et Walch, 1990)



Le mécanisme de réduction des complexes argento-thiosulfates est le suivant (Hubin et al., 1985) :



$\text{L} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $n = 1; 2; \text{ ou } 3$

Il semble qu'un faible potentiel suffit pour dissocier les complexes argento-thiosulfates.

La déposition de Ag est contrôlée par la diffusion externe des ions argento-thiosulfates (Koichi et al., 1989).

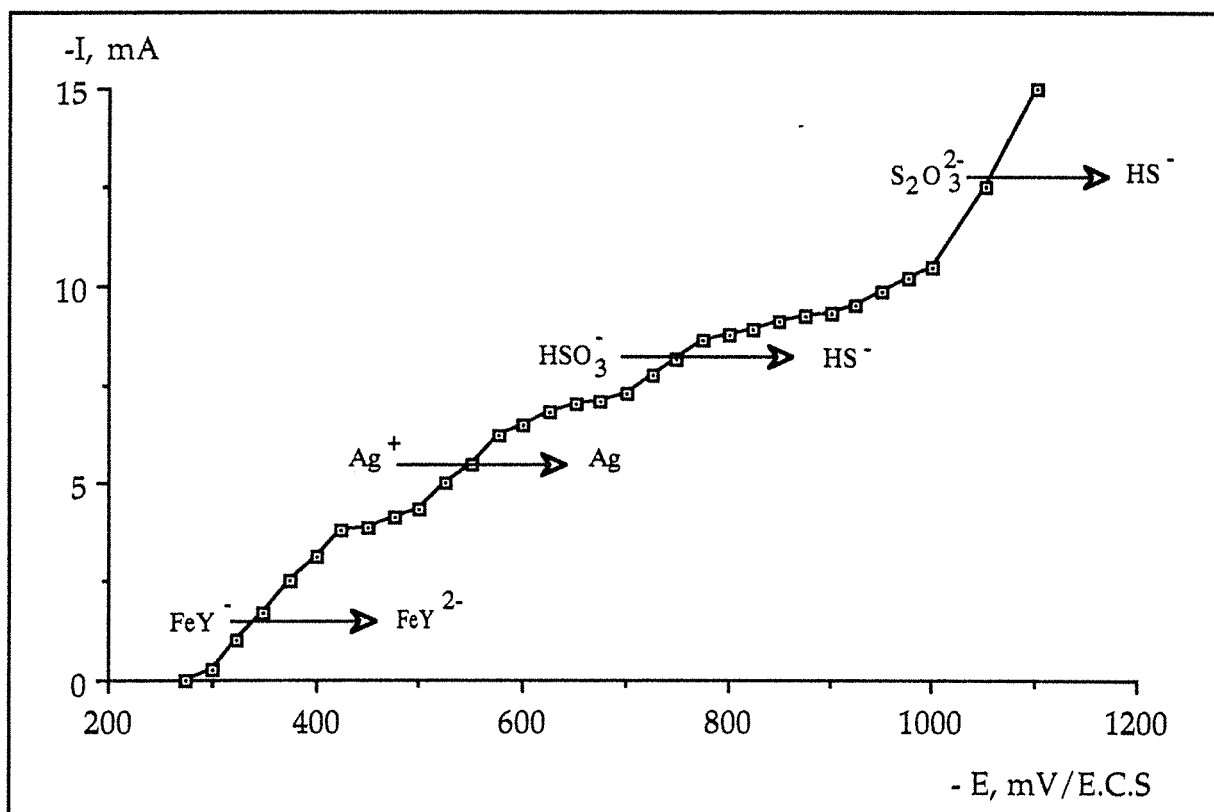
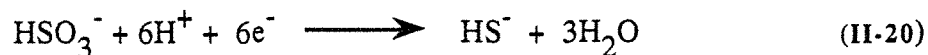


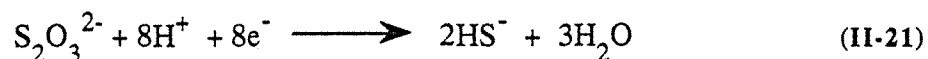
Figure II. 14 : Branche cathodique de la courbe intensité-potential tracée pour le bain utilisé de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4.

⇒ réduction des ions bisulfites (Olive et al., 1982; Webster, 1984)

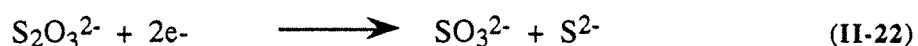


Remarque : A pH = 6.6, la réduction du bisulfite sur électrode de fer entraîne la passivation de celle-ci par la formation d'une couche noire (FeOOH) difficile à éliminer (Kuzmann et al., 1991).

⇒ réduction des ions thiosulfates (Charlot, 1983; Mina et Chang, 1982; Olive et al., 1982)



ou



HS⁻ réagit avec les thiosulfates d'argent pour donner le sulfure d'argent (Ag₂S) qui empoisonne la cathode.

Lors du balayage cathodique du bain synthétique et du bain industriel, en même temps qu'apparaît chacune des vagues, on observe respectivement un dépôt blanc mat et un léger dégagement gazeux, auquel se superpose l'apparition d'un précipité noir qui ne tarde pas à former un flocc. Lorsque ce précipité est dissous dans l'acide nitrique concentré, l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique provoque l'apparition d'un précipité blanc, le chlorure d'argent. Nous en concluons donc que le précipité formé à potentiel cathodique élevé est le sulfure d'argent.

II. 5. 3. Conclusion

Ces résultats montrent la compétition qui existe entre la réduction des complexes de l'argent et celle des autres éléments présents dans le bain, surtout celle du sulfite.

Ainsi, l'électrolyse du bain doit être effectuée à de faibles tensions cathodiques (-500 à -600 mV/E.C.S.), pour éviter la réduction des ions thiosulfates et sulfites et par conséquent empêcher la formation de sulfure d'argent à la cathode qui présente plusieurs inconvénients (Derek et Walch, 1990) :

- ⇒ contamination du dépôt de Ag,
- ⇒ contamination du bain fixateur par Ag₂S colloïdal qui est difficile à filtrer,
- ⇒ diminution du rendement faradique de la déposition de Ag,
- ⇒ décomposition chimique du bain.

CHAPITRE III

Récupération de l'argent des bains usés de blanchiment-fixage par cémentation et électrolyse sous champ magnétique

III. 1. INTRODUCTION

L'extraction des métaux à partir des solutions diluées dans les réacteurs électrochimiques classiques ne permet pas d'obtenir des taux de récupération importants. A titre d'exemple, la figure III.1 montre les résultats d'électrolyse du bain blanchiment-fixage industriel usagé, réalisée dans une cellule parallélépipédique à compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions cationique, type MC3740. La cathode étant une toile de titane déployé et l'anode une toile d'acier inoxydable. L'examen de cette figure montre que le taux de récupération de l'argent est très faible et pour des intensités de courant élevées ($I = 0,5 \text{ A}$), il y a formation d'un précipité noir (Ag_2S). De plus, le rendement faradique ne dépasse pas 4 %.

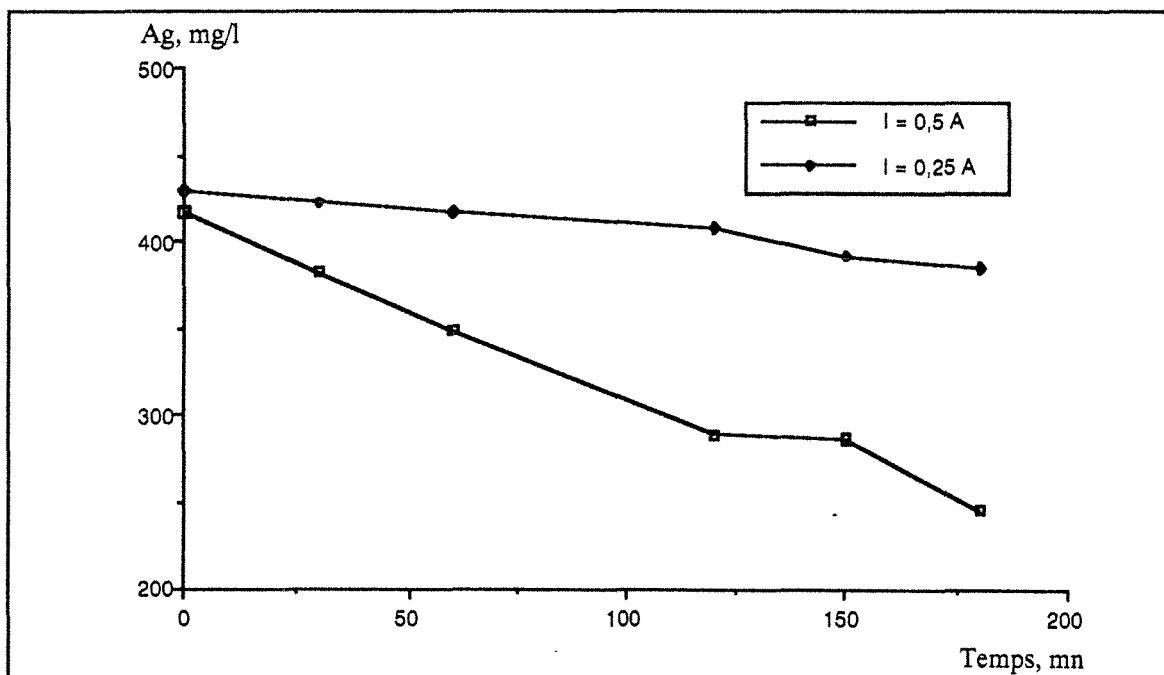


Figure III. 1 : Electrolyse en cellule classique (électrodes planes) à compartiments séparés, cathode : toile d'acier, anode : toile en titane déployé. Solution industrielle EKTACHROME R3 usée et électrolysée en Eco-Cell.

On utilise donc des électrodes tridimensionnelles percolées par l'électrolyte, qui présentent les avantages cités au paragraphe I.4.

Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats concernant la récupération de l'argent à partir des bains usés de blanchiment-fixage photographiques par cémentation et électrolyse sous champ magnétique et nous discutons l'influence des divers paramètres. Nous avons d'abord effectué des tests d'orientation dans la cellule de laboratoire, ensuite nous avons étudié la faisabilité de récupération de l'argent à l'aide du REAM.

La solution industrielle utilisée lors des tests est le bain blanchiment-fixage usé Kodak EKTACHROME R3, ayant déjà subi une électrolyse en Eco-Cell. La composition de la solution est 450 mg/l Ag, 4.20 g/l Fe, 0.65 M $S_2O_3^{2-}$ soit 73 g/l, 0.05 M SO_3^{2-} soit 4 g/l; le pH de la solution est 6.5.

Les particules dont est constitué le lit cathodique du REAM, réacteur magnéto-électrolytique, sont des billes en fer.

III. 2. ELECTROLYSE ET CEMENTATION SUR BILLES DE FER EN REACTEUR DE LABORATOIRE

III. 2. 1. Conditions et dispositif expérimentaux

Tous les essais de cémentation et d'électrolyse ont été réalisés dans la cellule "de laboratoire", représentée en figure III. 2. C'est un réacteur constitué d'une cathode granulaire en billes de fer (diamètre = 1,8 mm; masse volumique = 7800 kg/m³), en contact avec une toile de titane déployé utilisée comme amenée de courant lors de l'électrolyse. La solution à traiter percole la cellule de façon ascendante à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable.

Avant chaque opération, les billes de fer constituant le lit cathodique sont décapées par l'acide nitrique dilué, lavées avec de l'éthanol et rincées avec de l'eau déminéralisée.

Lors de l'électrolyse, les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un verre fritté de porosité 4. L'anode est un barreau de graphite, et l'anolyte est composé de K_2SO_4 0,25 M, $NaC_2O_2H_3$ 0,25 M et CH_3COOH 0,07 M.

Le mode de fonctionnement est Galvanostatique ($I = \text{Constante}$), le courant d'électrolyse étant maintenu constant à l'aide d'un potentiostat type PRT20-2X.

Le volume de l'électrolyte étant égal à 1 litre, sa diminution lors des prises d'échantillons pour analyse est supposée négligeable.

L'argent et le fer sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique, en diluant les solutions à analyser. Pinta (1971) signale que la présence de solutés non métalliques en grande quantité, par rapport à l'espèce considérée, peut introduire une erreur systématique lors de l'analyse par A.A.S. Ce phénomène n'intervient que lorsque la concentration du thiosulfate d'ammonium est mille fois plus élevée que celle de l'argent, aussi nous n'en tiendrons pas compte.

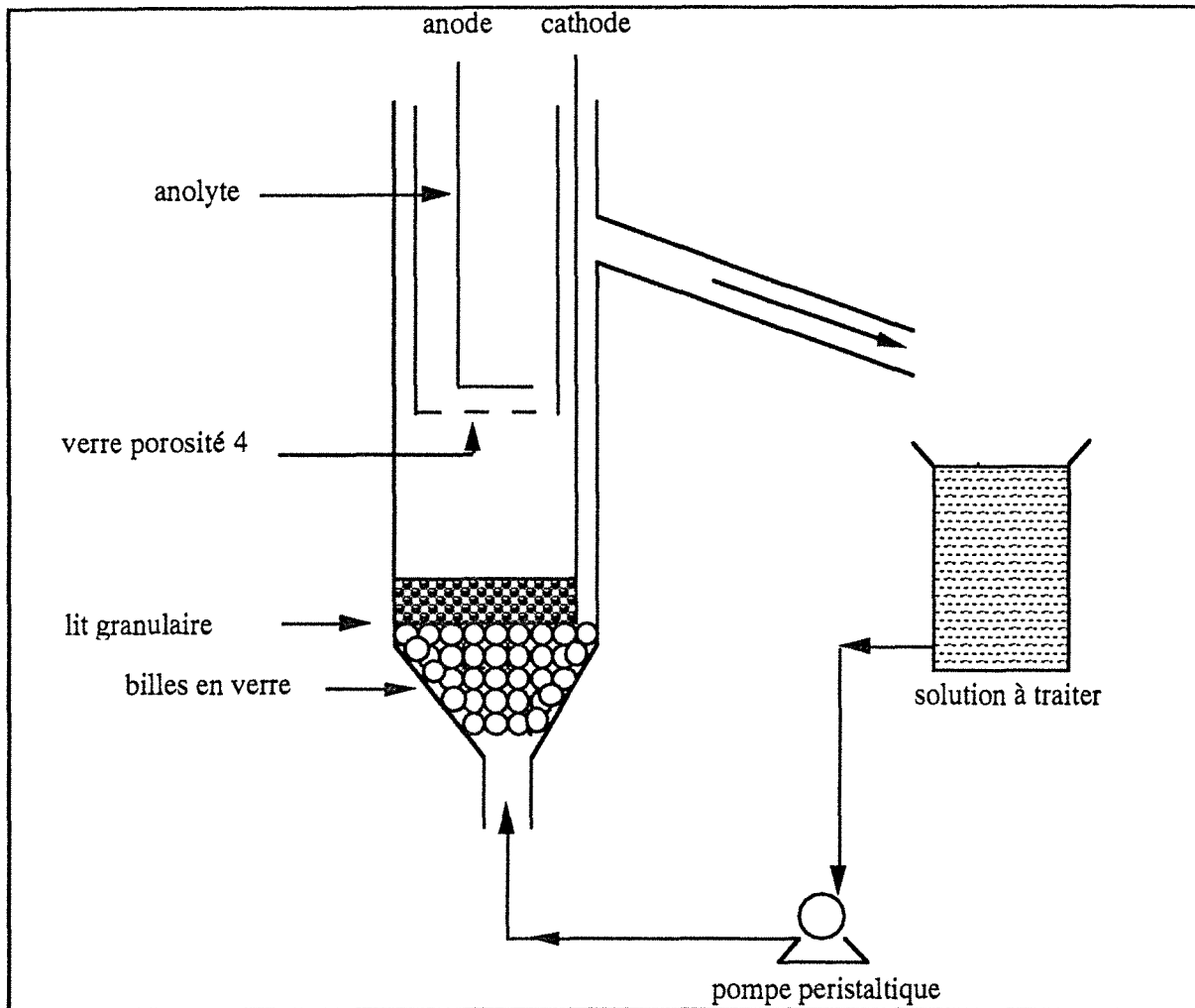


Figure III. 2 : Schéma du principe du réacteur de cémentation et d'électrolyse en laboratoire, (Cellule "Labo").

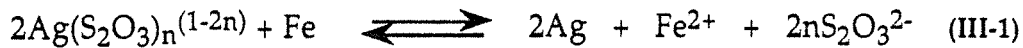
III. 2. 2. Cémentation sur billes de fer

III. 2. 2. 1. Introduction

La cémentation est une réaction de précipitation oxydo-réductrice qui résulte du couplage de deux demi réactions : la réaction d'oxydation anodique du métal cémentant et la réaction de réduction cathodique du métal cémenté.

La cémentation est préférée aux autres méthodes de dépollution lorsque les effluents sont à teneurs faibles et lorsqu'il est possible de rejeter les ions du métal cémentant. Il ne s'agit pas de remplacer une forme de pollution par une autre, mais le métal cémentant doit être non polluant et/ou facilement éliminable et bon marché. Comme les bains de blanchiment-fixage usés sont concentrés en fer, environ 4 à 15 g/l (Sathiyar, 1990), la quantité de fer qui passera en solution lors de la cémentation de l'argent sur billes de fer est négligeable dans la mesure où la stœchiométrie de la réaction serait respectée.

La réaction de cémentation des ions argento-thiosulfate sur fer s'écrit :



A 298°K, la variation d'enthalpie libre standard de la réaction et la variation du potentiel correspondant sont reliées par la relation :

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (\text{III-2})$$

où : n = nombre d'électrons échangés,
 F = constante de Faraday,
 $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{(1-2n)}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.

En considérant que tout l'argent se trouve sous forme du tri-argento-thiosulfate ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$) (Cf §. II. 4), On a $\Delta G^\circ = -18,60$ kcal/mole, ce qui donne une constante d'équilibre de $4,9 \cdot 10^{13}$.

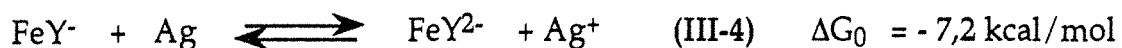
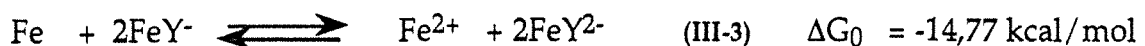
La valeur élevée de cette constante d'équilibre indique qu'il n'y a aucune limitation thermodynamique à la récupération complète, par cémentation, de l'argent des bains photographiques usés.

III. 2. 2. 2. Résultats et discussion

On a tracé sur la figure III. 3, les courbes d'épuisement en argent obtenues lors de la cémentation sur un lit constitué respectivement de 35 g ($1,5 \text{ dm}^2$) et 70 g (3 dm^2) de billes de fer. Ces deux expériences correspondent à un même débit de circulation de l'électrolyte (22 l/h). Nous constatons d'après ces résultats que la cinétique d'épuisement en argent est améliorée par l'accroissement de la surface active. Pour un lit constitué de 70 g de billes de fer, 3 heures de cémentation permettent d'atteindre un taux de récupération d'environ 95 %.

Cependant, la concentration de fer qui passe en solution est dix fois celle justifiée par la stœchiométrie. L'évolution de la concentration en fer au cours de la cémentation est donnée figure III. 4.

La réaction de cémentation de l'argent s'accompagne donc de réactions parasites donnant lieu à une surconsommation du fer, par rapport à la réaction (III-1). Dans le cas des solutions de blanchiment-fixage usées contenant le FeY^- , les réactions suivantes peuvent avoir lieu :



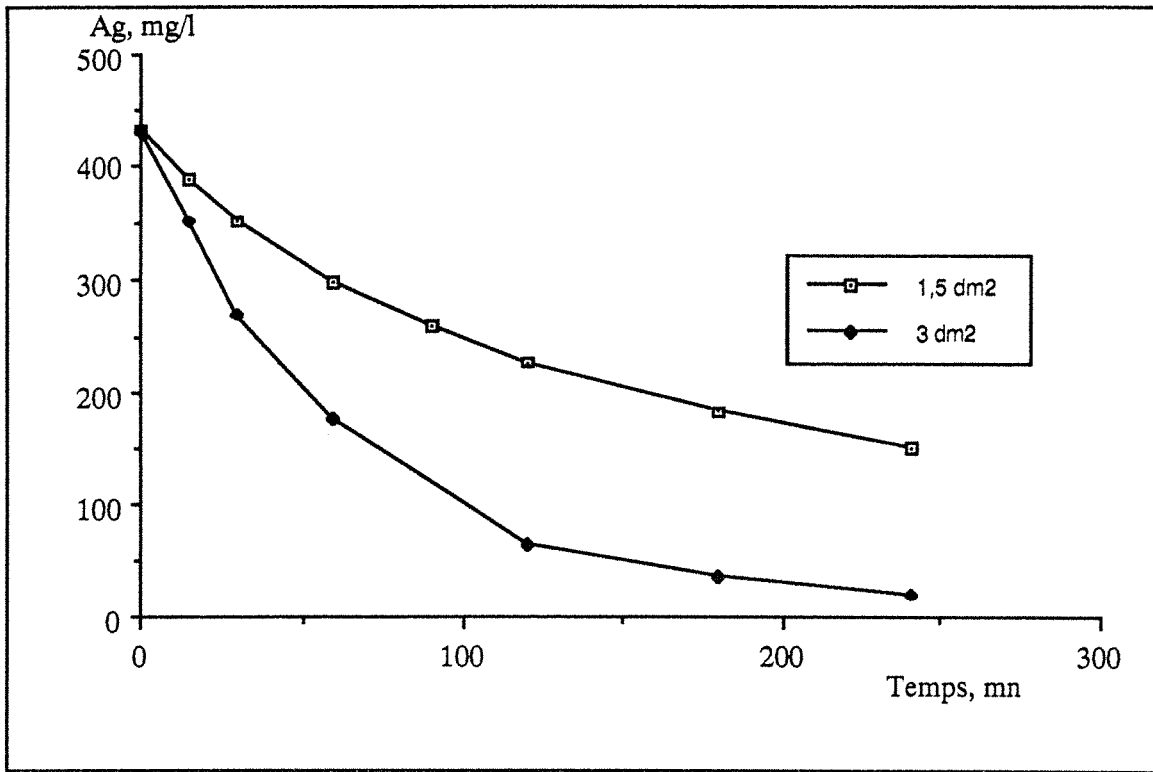


Figure III. 3: Cémentation de l'argent sur billes de fer en cellule labo, solution EKTACHROME R3 usé et électrolysée en Eco-Cell. Débit = 22 l/h.

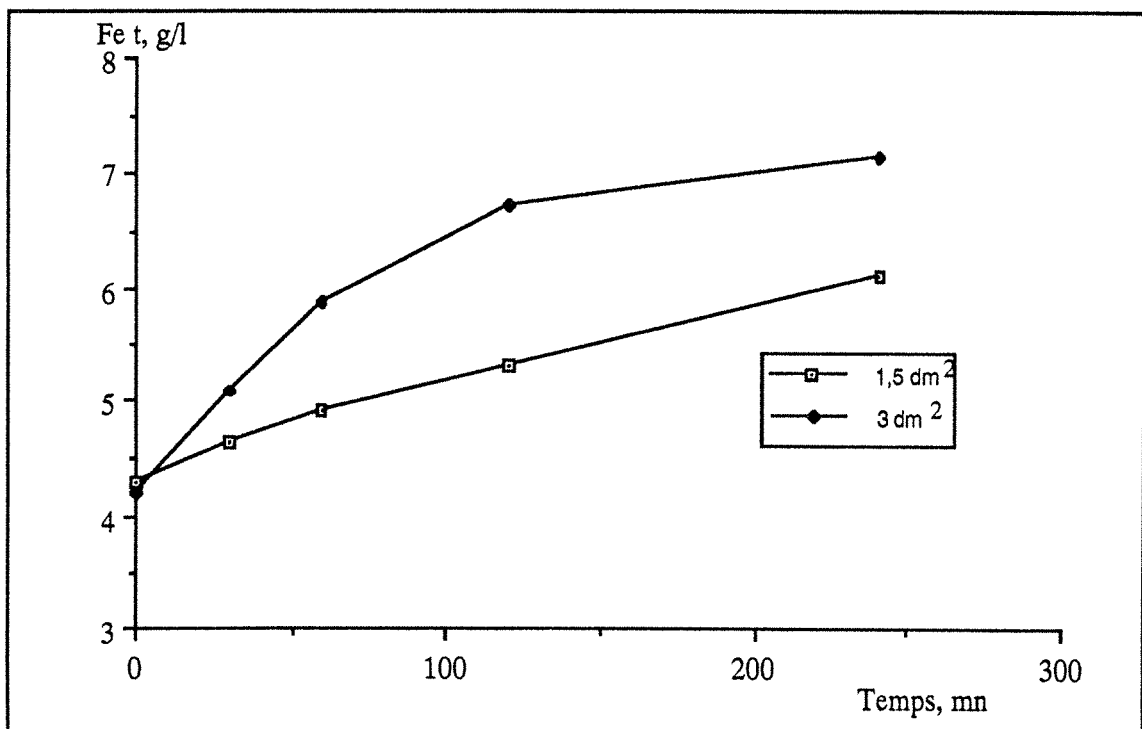


Figure III. 4 : Variation de la concentration en fer total lors de la cémentation de l'argent sur billes de fer, solution EKTACHROME R3 usé et électrolysée en Eco-Cell. Débit = 22 l/h.

La réaction (II-3) conduit à une surconsommation de fer, et la réaction (III-4) à une redissolution de l'argent après son dépôt. Ces réactions entreront en compétition avec la réaction de cémentation de l'argent.

Il est donc clair que la réduction des ions FeY^- , selon les réactions (III.3) et (III.4), joue un rôle important : plus disponibles en solution, ils participent au ralentissement de la cémentation et entraîne une surconsommation du fer.

Bien que la cémentation permet de récupérer l'argent contenu dans les bains de blanchiment-fixage usés, elle présente néanmoins des inconvénients car le risque de précipitation d'hydroxydes de fer est grand, et les ions Fe^{2+} empoisonnent le bain de blanchiment-fixage usé.

III. 2 . 3. Electrolyse sur lit de billes de fer

Les résultats de l'électrolyse sont portés sur la figure III. 5 de façon comparative avec les résultats de cémentation obtenus antérieurement. Les conditions hydrodynamiques sont identiques, la densité de courant imposée est de $10 A/m^2$.

On constate que la cinétique d'épuisement lors de l'électrolyse est meilleure que celle obtenue en procédant par cémentation. Par ailleurs, ces courbes sont pratiquement superposées lors de la première 1/2 heure de fonctionnement. D'où l'idée d'effectuer une cémentation durant une demie heure, ensuite d'imposer une polarisation cathodique au lit. Ainsi on espère diminuer à la fois la consommation de l'énergie électrique et la surconsommation de fer.

III. 2. 4. Cémentation suivie d'électrolyse sur billes de fer

Dans la suite du texte, la désignation "cémentation suivie d'électrolyse" signifie qu'on effectue la cémentation sur billes de fer durant une demie heure ensuite on applique une polarisation cathodique au lit. Le profil de cette opération est donné par la figure III. 6.

Les résultats obtenus, pour un lit constitué de 35 g ($1,5 dm^2$) de billes de fer et dans des conditions hydrodynamiques identiques, sont présentés sur la figure III. 7. Les courbes correspondent respectivement à la cémentation, à l'électrolyse et à la cémentation suivie d'électrolyse. Elles montrent que la superposition d'une polarisation cathodique à la cémentation, améliore la cinétique d'épuisement de la solution en argent.

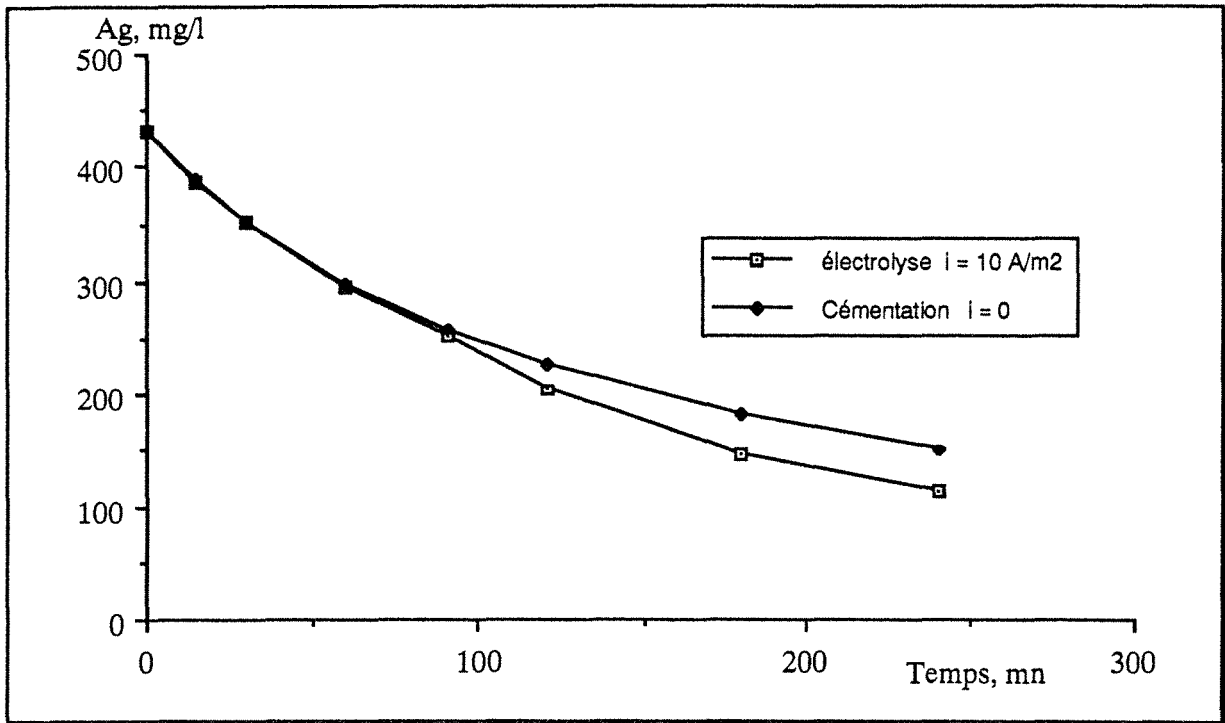


Figure III.5 : Comparaison de l'électrolyse et de la cémentation de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$), débit = 22 l/h .

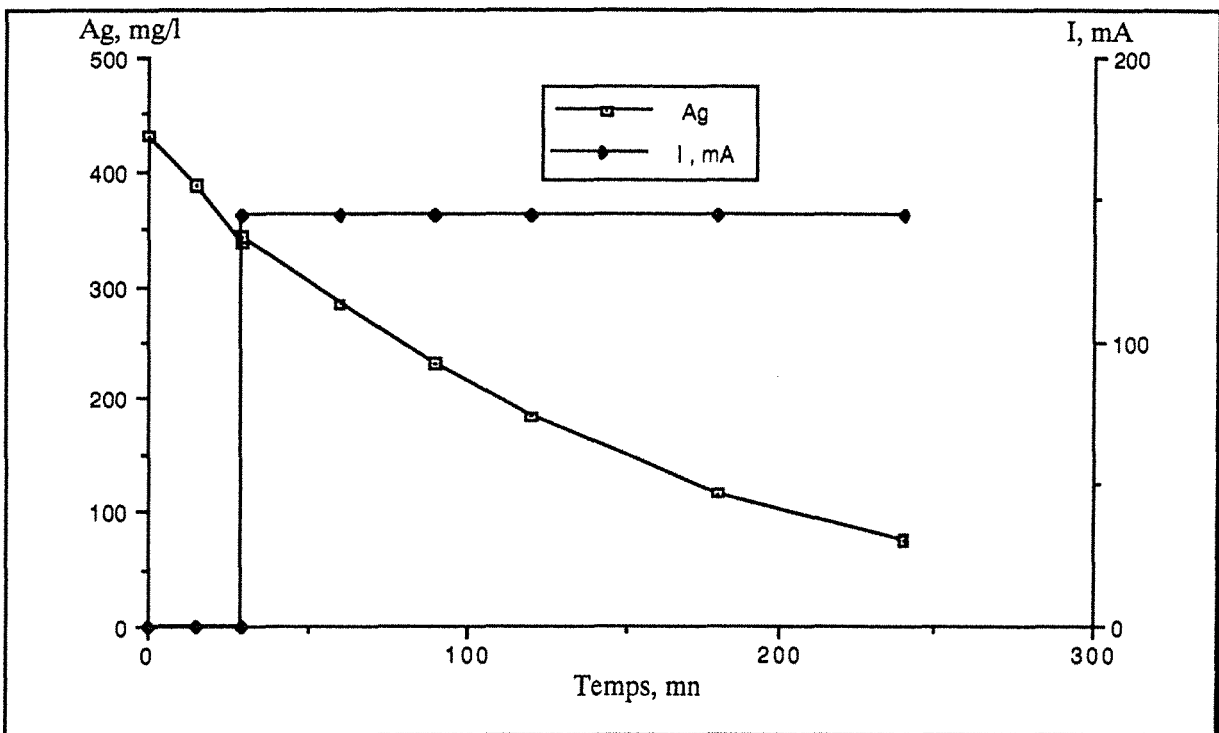


Figure III.6 : Profil de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer.

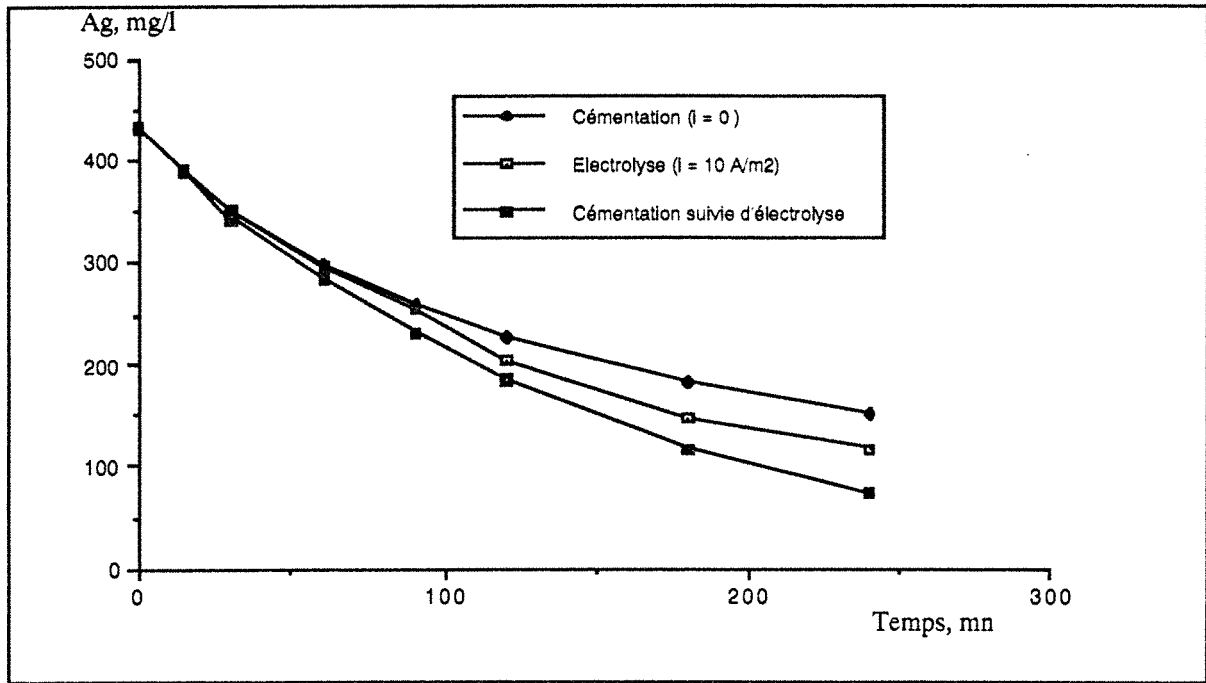


Figure III. 7: Résultats de la cimentation, de l'électrolyse et de la cimentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$), cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3.

La figure III. 8, présente les variations du rendement faradique moyen en fonction de la concentration résiduelle en argent pour les expériences de la figure III. 7. Ce rendement est faible et diminue pour des concentrations en argent plus faibles. On en déduit que le réacteur fonctionne sous une densité de courant (i) supérieure à celle du courant limite (i_l); le dépôt de l'argent se produisant à cette intensité (i_l), la fraction excédentaire ($i - i_l$) alimentant d'autres réactions qui cependant ne perturbent pas le processus du dépôt.

Rappelons que le rendement faradique R_f , est le rapport du nombre de charges échangées par unité de temps par le système réactionnel envisagé au courant total d'électrolyse, soit :

$$R_f = \frac{n F V}{M} \times \frac{C_0 - C_t}{I_t t} \quad (\text{III-5})$$

avec :

C_0 : concentration massique initiale en Ag, g/l,

C_t : concentration massique à l'instant t, g/l

I_t : intensité du courant d'électrolyse, A,

V : volume de l'électrolyte contenu dans le bêcher de stockage, l,

M : masse molaire du métal déposé, g/mol,
 t : temps d'électrolyse, s,
 F : constante de Faraday (96500 Coulomb),
 n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

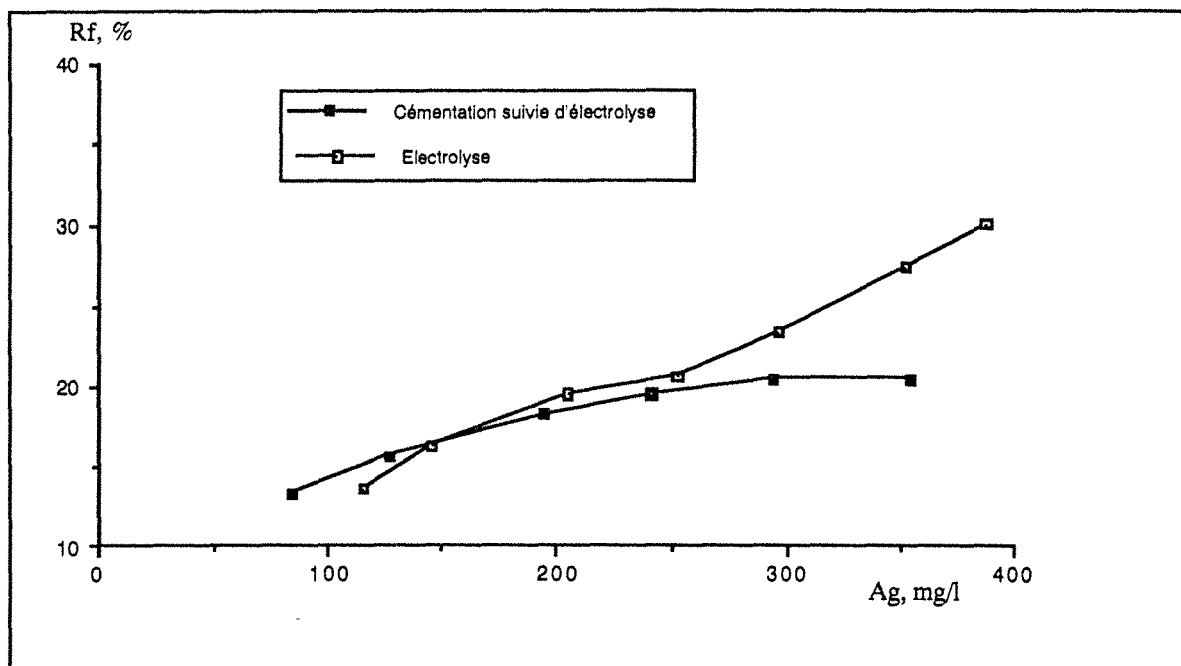


Figure III. 8 : Comparaison de la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse et de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). $i = 10 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h.

III. 2. 4. 1. Effet de la densité de courant

Afin d'augmenter le rendement faradique, on a effectué les mêmes tests, dans les mêmes conditions mais avec un courant d'électrolyse plus faible.

La figure III. 9 présente les variations temporelles de la concentration en Ag. L'analyse de ces résultats confirme que l'électrolyse couplée à la cémentation améliore la cinétique d'épuisement en argent.

Si l'on considère la variation du rendement faradique en fonction de la concentration en argent (Figure III. 10), on constate dans le cas de la cémentation suivie de l'électrolyse, pour une concentration supérieure à 200 mg/l, qu'il est proche de 50% et décroît pour des teneurs plus basses. Pour une concentration résiduelle de 50 mg/l, R_f est voisin de 25% .

En diminuant le courant d'électrolyse, on a pu augmenter le rendement faradique et la cinétique d'épuisement est meilleure, comme le montre la figure III. 11.

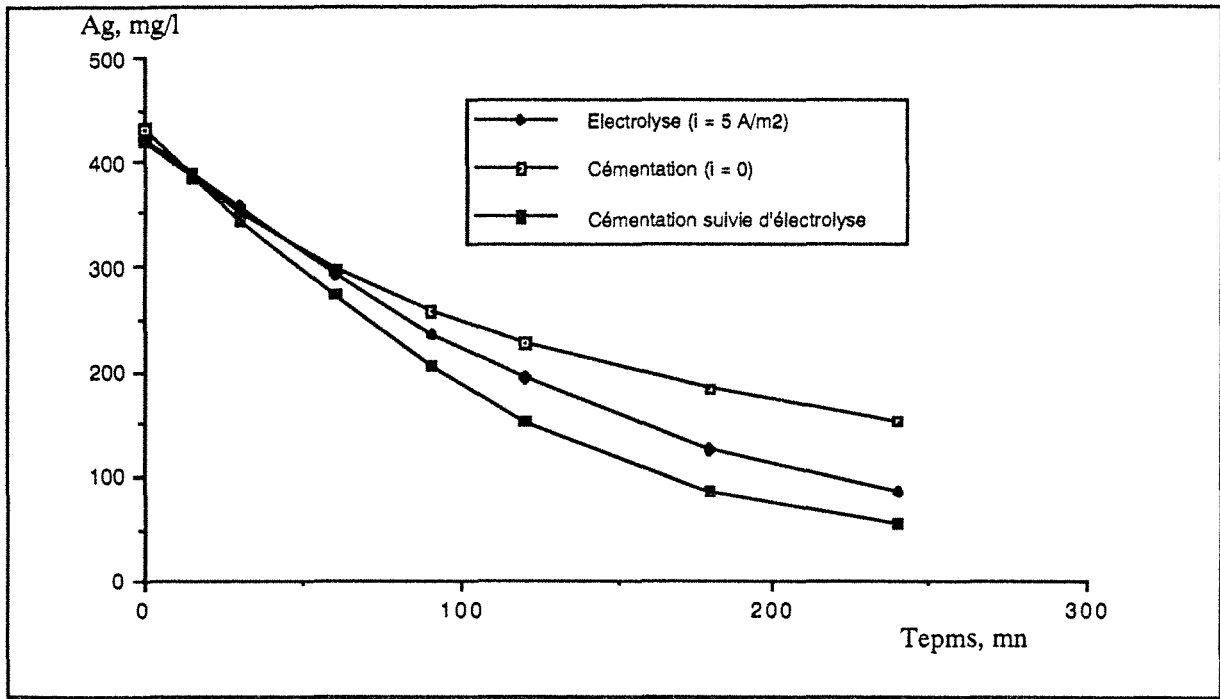


Figure III. 9 : Effet de la densité du courant sur l'électrolyse et la cimentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h .

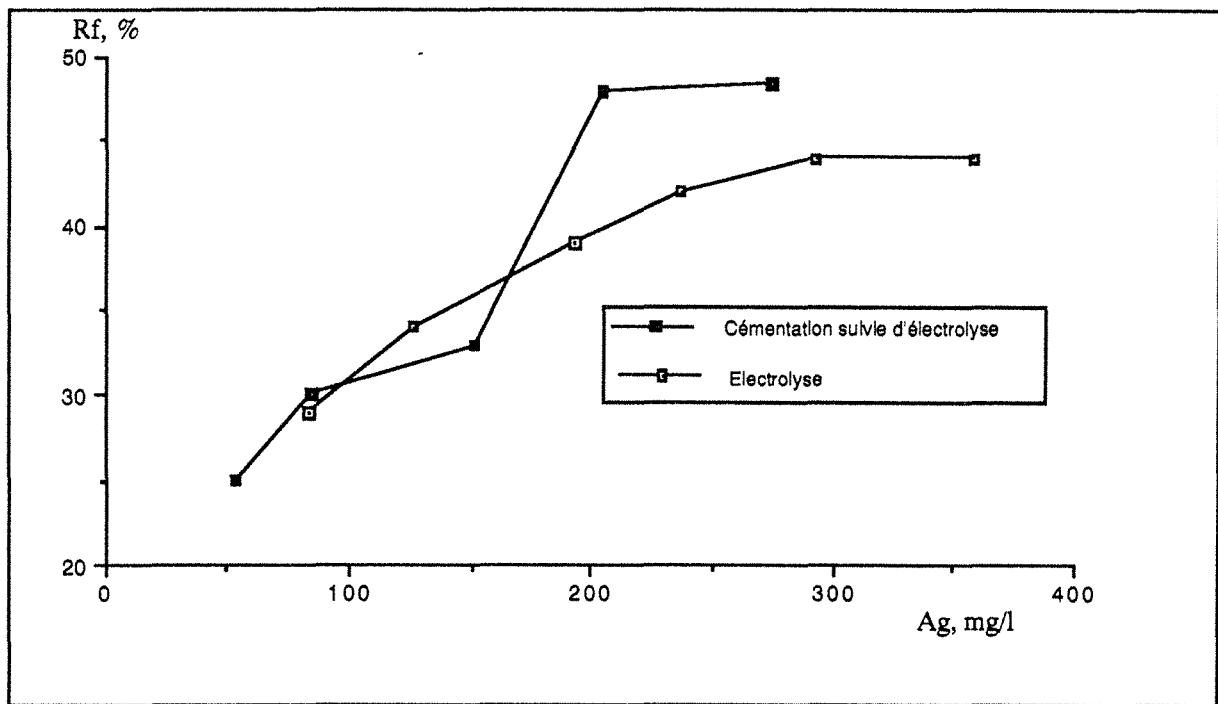


Figure III. 10 : Comparaison de la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse et de la cimentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h .

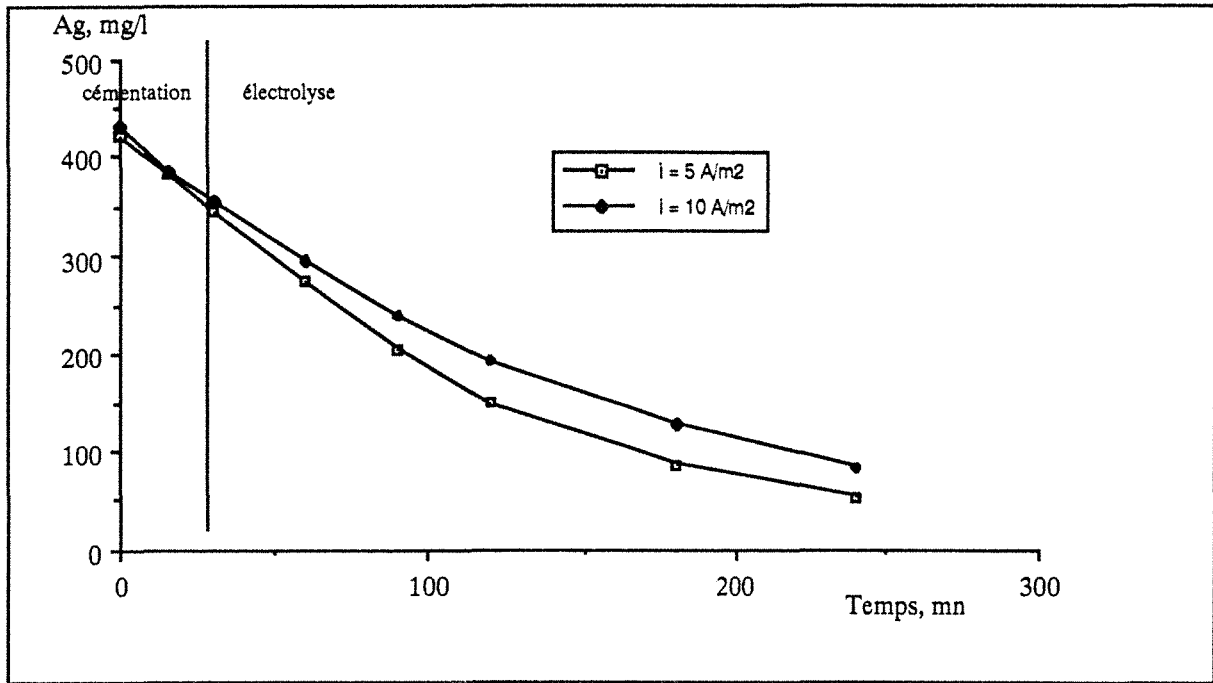


Figure III. 11 : Cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (1,5 dm²). Effet de la densité du courant, cellule "labo", solution industrielle EKTACROME R3, débit = 22 l/h.

Signalons que les bains industriels réels comportent, outre les constituants principaux mentionnés ci-dessus, diverses impuretés organiques qui peuvent éventuellement perturber le comportement électrochimique du lit cathodique.

III. 2. 4. 2. Effet de la surface cathodique

L' évolution temporelle de la concentration en argent pour deux surfaces cathodiques différentes (1,5 et 3 dm²), un volume de solution de 1 litre, une concentration initiale en argent de 450 mg/l et une densité du courant de 5 A/m², est représentée figure III. 12.

On en déduit qu'au début de l'expérience, la concentration décroît linéairement en fonction du temps correspondant au régime électrochimique (échange d'électrons) (Cœuret et Storck; 1984), puis pour des temps de traitement suffisamment longs, l'amplitude des variations de la concentration diminue progressivement, ceci correspondant au régime diffusionnel (transport de matière). On observe par ailleurs qu'un accroissement de la masse des billes, c'est à dire de la surface du lit cathodique, diminue le temps de traitement nécessaire pour obtenir une concentration donnée en argent.

La figure III. 13 présente les variations du rendement faradique en fonction de la concentration résiduelle en argent, elles correspondent aux expériences de la figure III. 12. Le rendement faradique diminue avec la concentration en Ag, mais reste toutefois satisfaisant pour

la cémentation suivie d'électrolyse sur le lit de billes de fer de surface importante. Ainsi, par exemple, pour une densité de courant égale à 5 A/m^2 , une concentration finale de 50 mg/l peut être obtenue à partir d'une concentration initiale de 270 mg/l avec un rendement faradique de 50% .

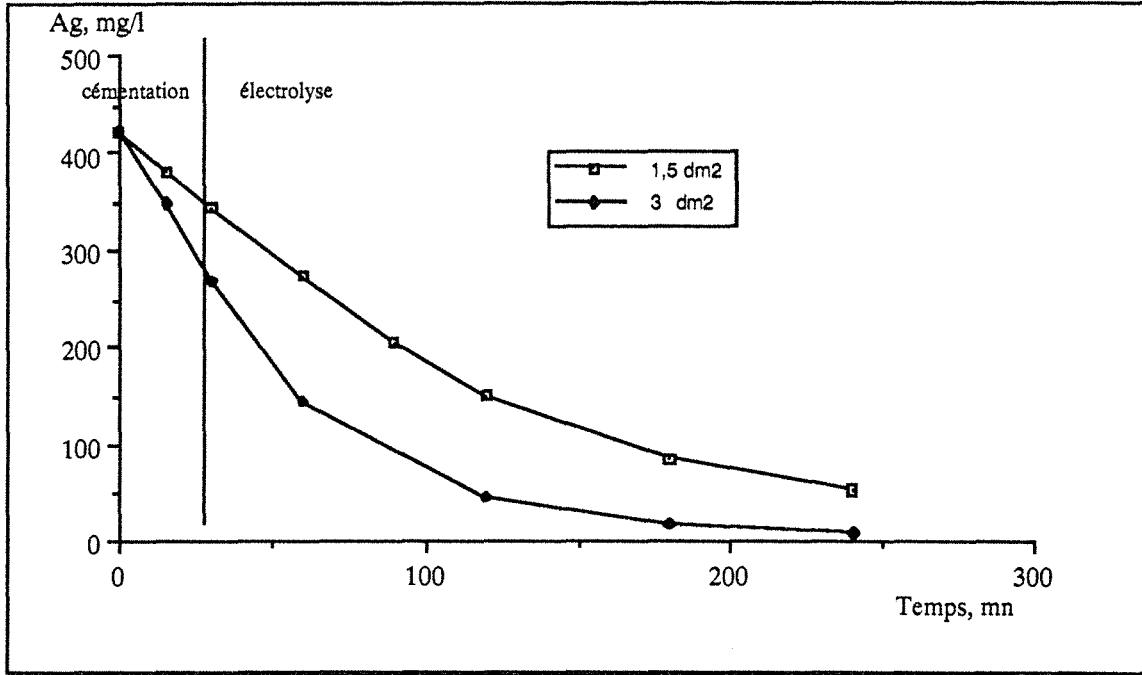


Figure III. 12 : Effet de la surface cathodique sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer. Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h .

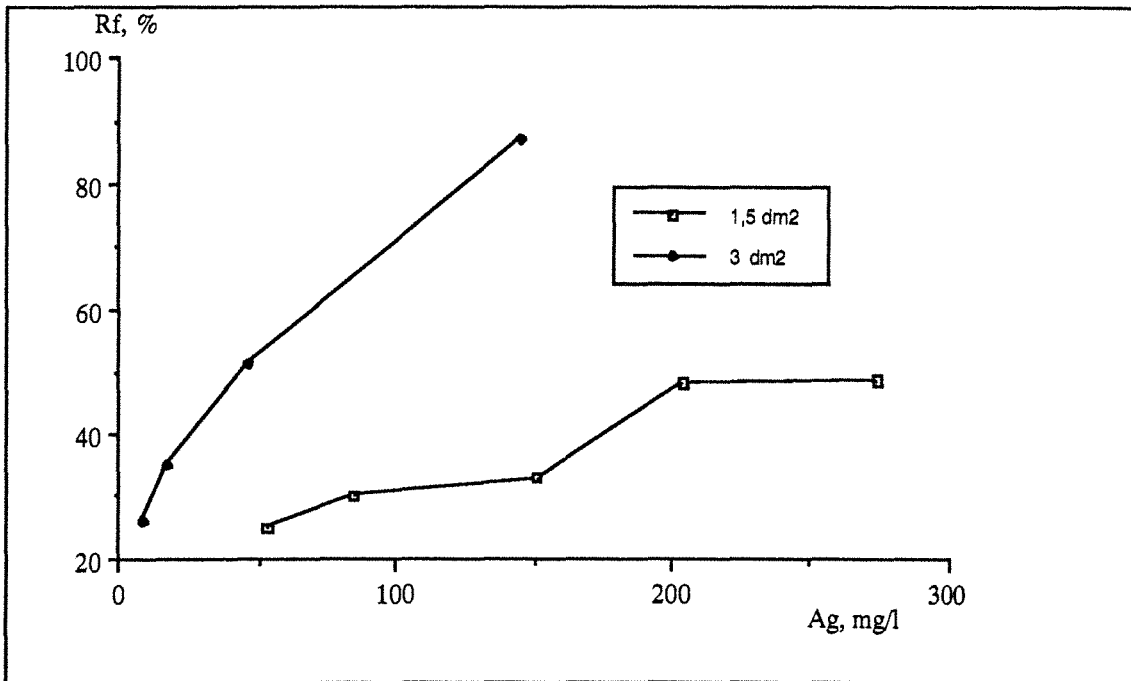


Figure III. 13 : Effet de la surface cathodique sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer. Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h .

III. 2. 4. 3. Effet du débit de circulation de l'électrolyte

L'évolution temporelle de la concentration en Ag pour trois vitesses d'écoulement de l'électrolyte est donnée figure III. 14. Ces trois expériences correspondent à des conditions identiques en volume de la solution, de la concentration initiale et de la densité du courant imposée. L'examen de ces courbes montre que la cinétique d'épuisement en argent est améliorée en augmentant le débit de circulation de l'électrolyte. Des concentrations résiduelles inférieures à 1mg/l peuvent être obtenues après une demie heure de cémentation suivie de deux heures d'électrolyse. Le rendement faradique, figure III. 15, augmente également avec le débit de circulation de l'électrolyte.

Les mêmes résultats sont obtenus en utilisant une solution ne contenant que 130 mg/l (cf. figures III. 16 et III. 17).

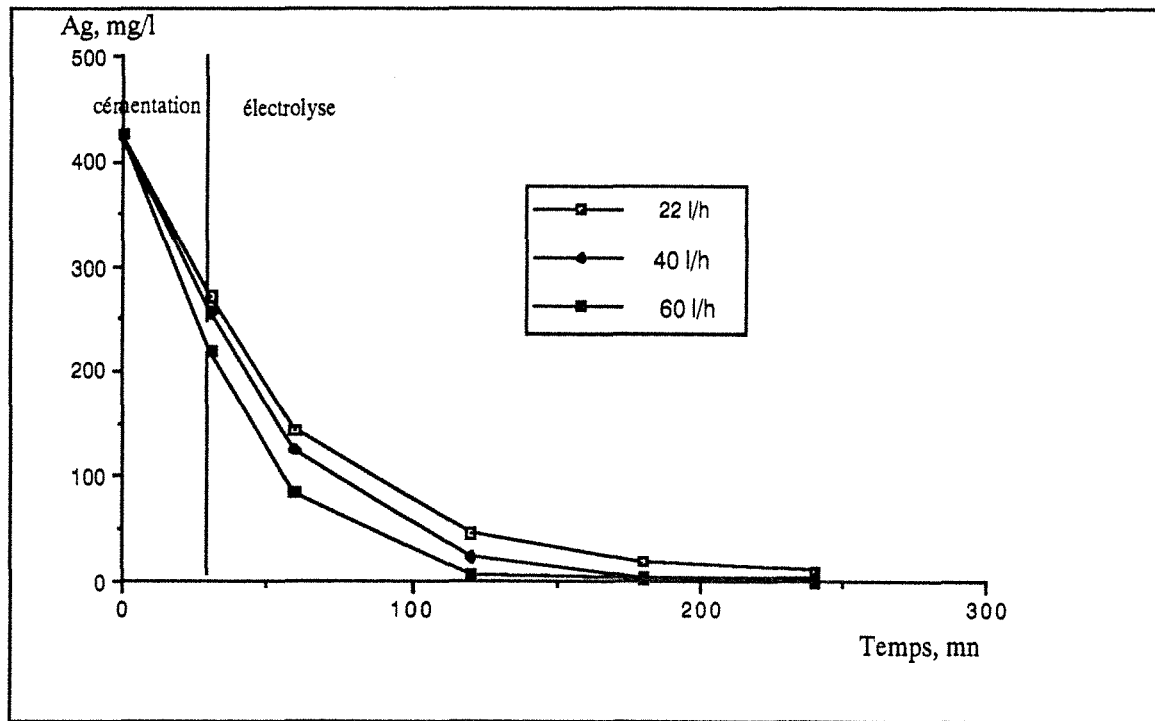


Figure III. 14 : Effet du débit sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$.

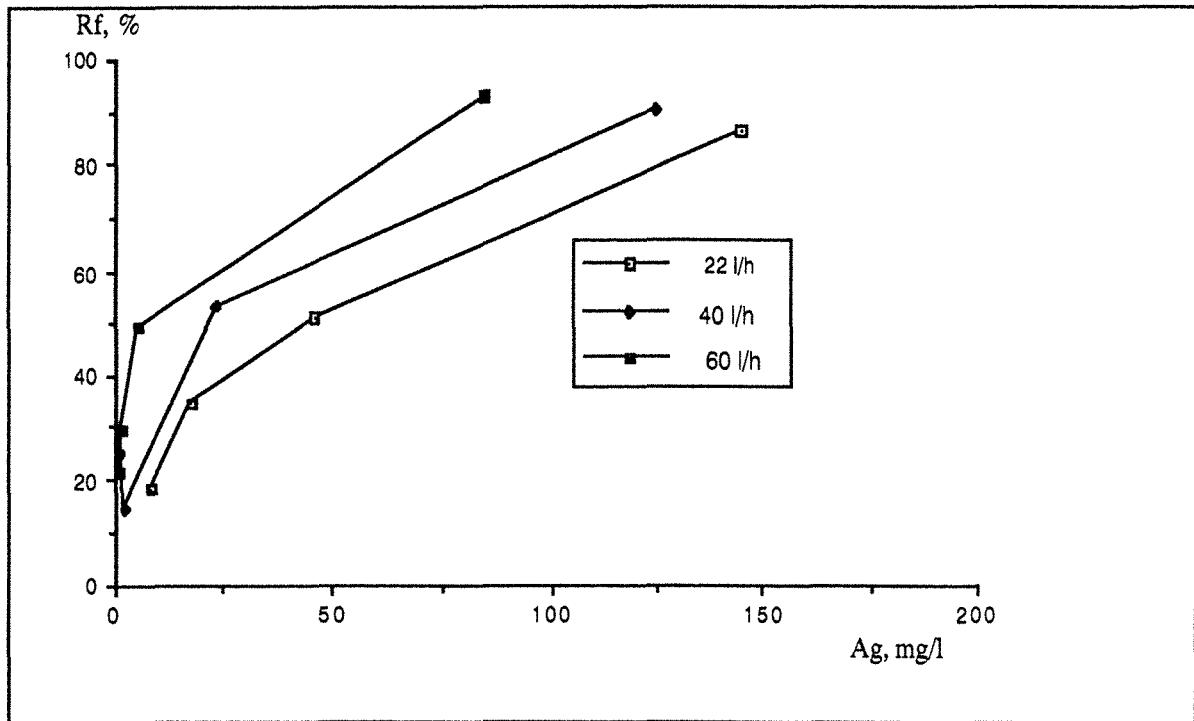


Figure III. 15 : Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$.

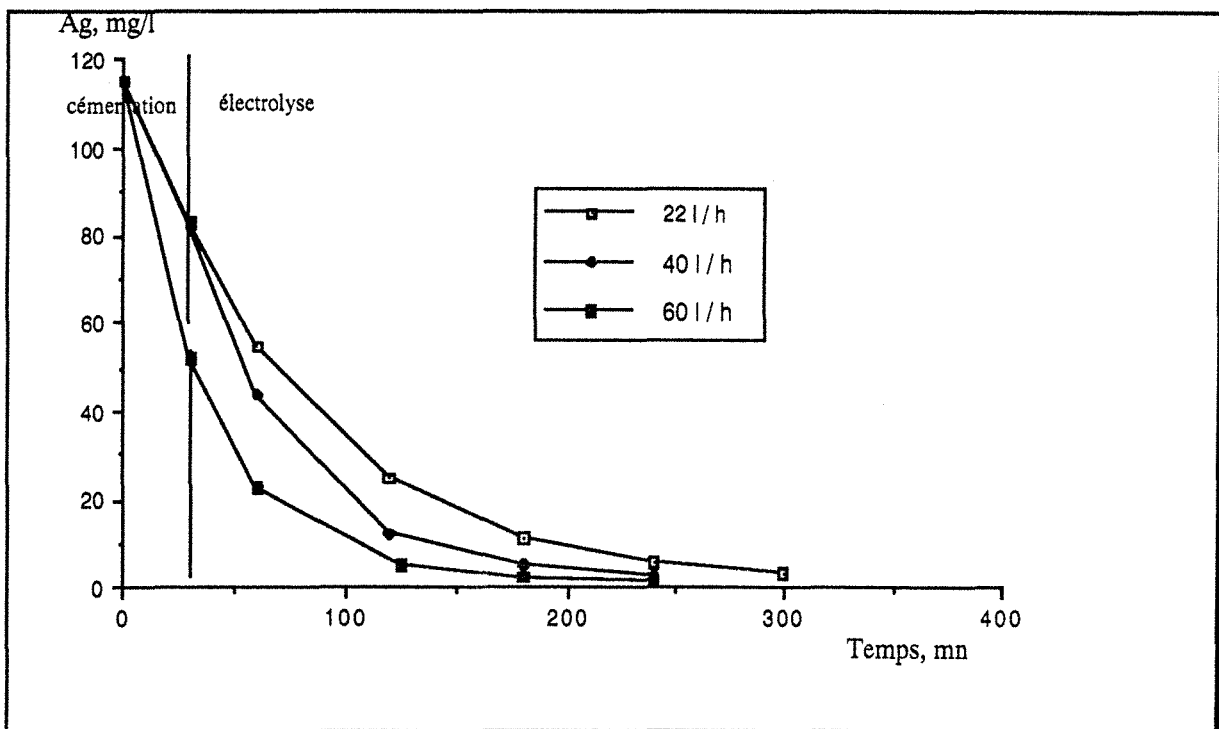


Figure III. 16 : Effet du débit sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3 très diluée, $i = 5 \text{ A/m}^2$.

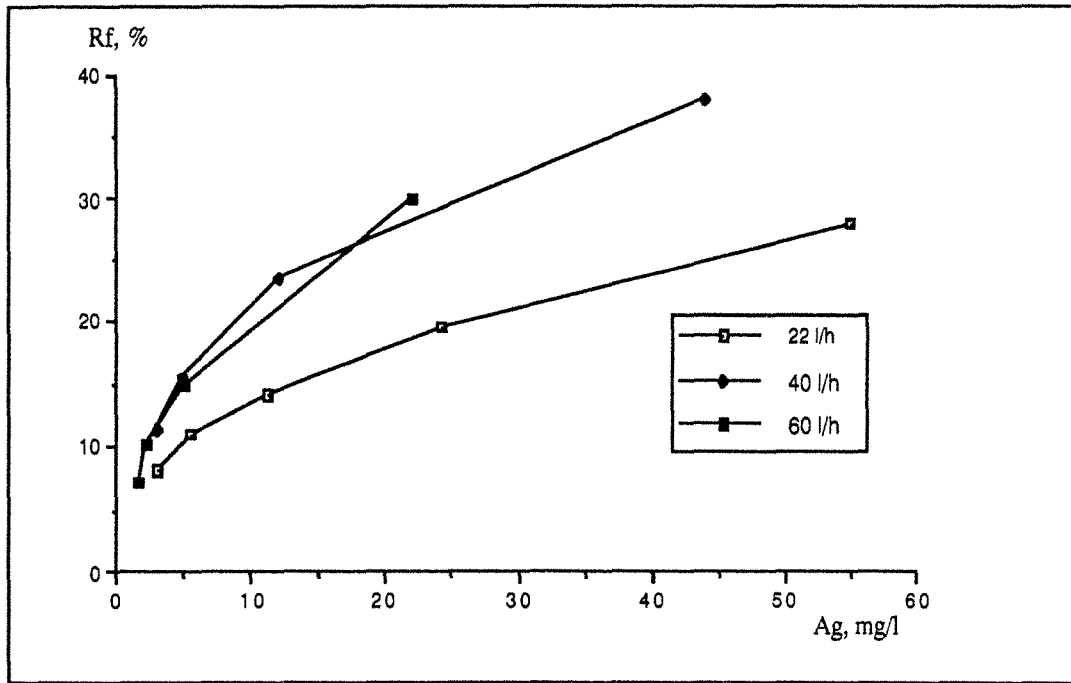


Figure III. 17 : Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3dm²). Cellule "labo", solution industrielle EKTACROME R3 très diluée, $i = 5 \text{ A/m}^2$.

III. 2. 5. Consommation spécifique d'énergie

Lors de la récupération des métaux en solution par électrolyse, la consommation énergétique est un paramètre important dans le calcul du bilan économique. Elle caractérise aussi l'efficacité du procédé. La consommation spécifique (C) étant le rapport de l'énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse et de la masse métallique réellement obtenue. Elle est définie par :

$$C \text{ (KWh/Kg)} = \frac{26,81 \times n \times U_r}{M \times R_f} \quad \text{(III-6)}$$

- Ur : différence de potentiel aux bornes de la cellule, V,
- Rf : rendement faradique,
- M : masse molaire du métal déposé, g,
- n : nombre d'électrons échangés.

Dans cette première partie d'étude effectuée en cellule de laboratoire et qui n'est pas optimisée, on trouve des consommations énergétiques variant de 8 à 15 kWh/kg.

III. 2. 6. Conclusion

La cellule à électrode volumique, et compartiments séparés, est parfaitement adaptée à la récupération de l'argent contenu dans les bains de blanchiment-fixage photographiques usés. Les résultats obtenus montrent qu'en procédant par cémentation suivie d'électrolyse, en utilisant un lit cathodique constitué de billes de fer, à faible densité de courant, il est possible d'atteindre des concentrations résiduelles en argent inférieures à 5 mg/l, avec des rendements faradiques relativement satisfaisants.

La poursuite de ce travail consistera à étudier la faisabilité du procédé de récupération de l'argent, contenu dans les bains de blanchiment-fixage photographiques, à l'aide d'un réacteur électrochimique sous activation magnétique (procédé REAM).

III. 3. RECUPERATION DE L'ARGENT PAR ELECTROLYSE SOUS CHAMP MAGNETIQUE : PROCEDE REAM

Il s'agira particulièrement d'étudier l'influence de la surimposition d'un champ magnétique alternatif au champ électrique sur :

- ⇒ la cinétique d'épuisement du bain photographique,
- ⇒ la pureté et la qualité du dépôt,
- ⇒ le rendement faradique.

III. 3. 1. Appareillage et conditions expérimentales

I. 3. 1. a. Description de l'appareillage

Dans cette deuxième partie de l'étude, nous avons essayé d'utiliser un réacteur de plus grande capacité, le Réacteur Electrochimique sous Activation Magnétique. Ce nouveau procédé a été mis au point par la société EXTRAMET et commercialisé sous l'appellation "REAM". C'est un réacteur d'électrolyse (figure III. 18) à électrodes tridimensionnelles et à configuration perpendiculaire, c'est à dire que le champ électrique est perpendiculaire à la direction de l'écoulement du fluide. La cathode est une électrode volumique constituée de particules sphériques ferromagnétiques et l'amenée de courant est une tige d'acier inox reliée à une toile du même matériau. Les deux anodes situées de part et d'autre de la cathode sont constituées par un empilement de grilles, en titane déployé, parfaitement superposées.

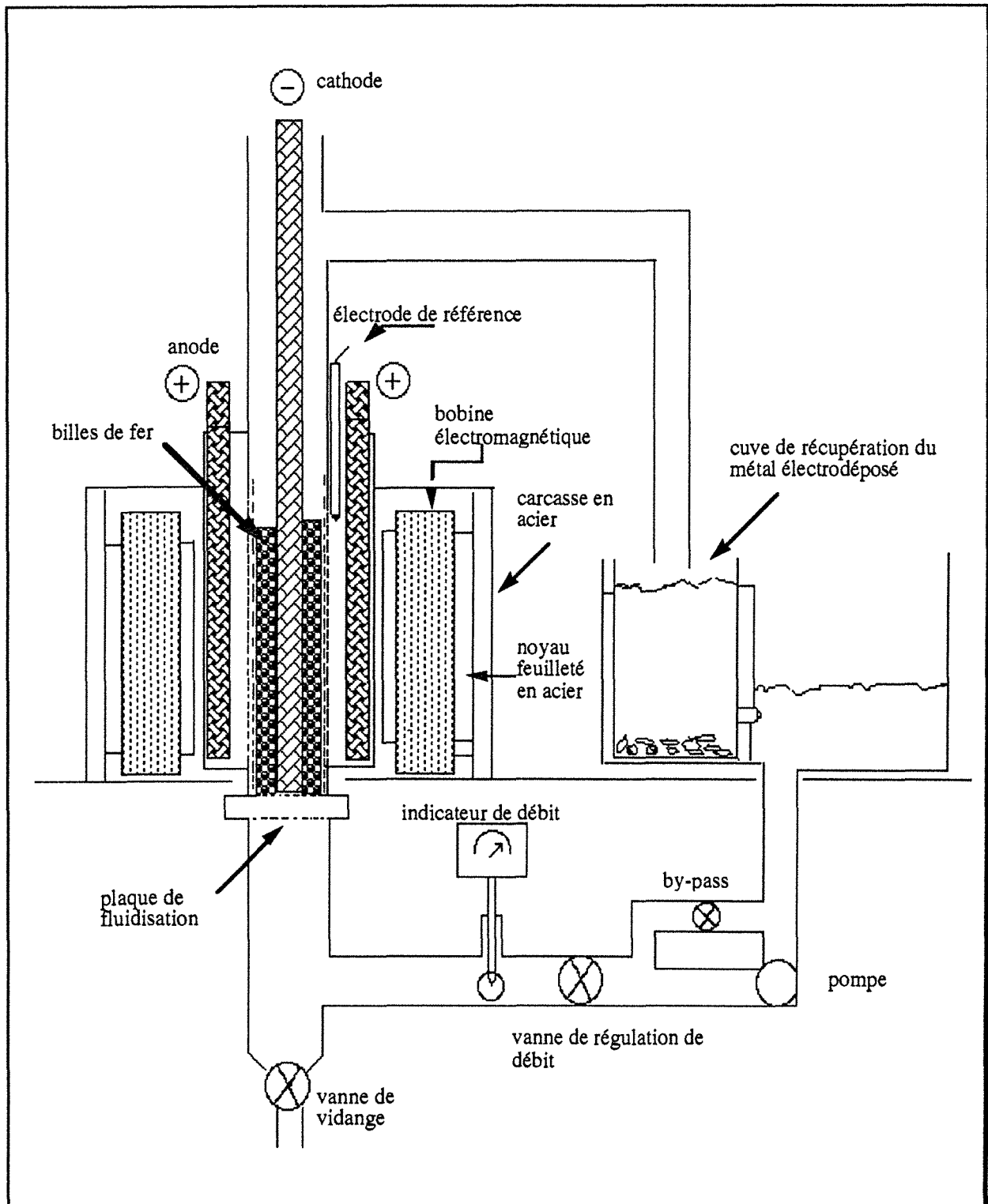


Figure III. 18 : Schéma descriptif du Réacteur Electrochimique sous Activation Magnétique. Procédé "REAM".

Le montage du REAM est composé de :

- un bac de stockage (capacité 50 litres),
- une pompe à entraînement magnétique,
- une vanne de régulation de débit,
- un débitmètre,
- une cellule d'électrolyse,
- un générateur de courant.

L'ensemble du circuit est commandé par un automate.

Le champ magnétique est créé par six inducteurs magnétiques, disposés deux à deux autour de la cellule d'électrolyse :

- deux pour le champ magnétique de maintien (U_m),
- deux pour le champ magnétique de rappel (U_{rap}),
- deux pour le champ magnétique d'écaillage ($U_{éc}$).

Le champ magnétique sera utilisé dans le but de récupérer l'argent électrodéposé sur les billes de fer. La boucle d'application des différents champs et l'arrangement des billes, sont données sur la figure III. 19. L'alimentation des inducteurs se fait par une alimentation alternative pulsée.

Les particules de fer sont soumises à deux types de forces :

❶ la force due au gradient de champ, elle est proportionnelle au carré du gradient de l'induction magnétique et au volume de la particule :

$$F_1 = (X/2\mu^0) \text{ grad } B^2 V \quad (\text{III-7})$$

B : induction magnétique,

X : susceptibilité magnétique,

V : volume,

μ^0 : perméabilité magnétique, dans le vide.

❷ la force portante, est proportionnelle au carré de l'induction dans l'axe des lignes de flux :

$$F_2 = (B^2/2\mu^0) S \quad (\text{III-8})$$

S : section des particules.

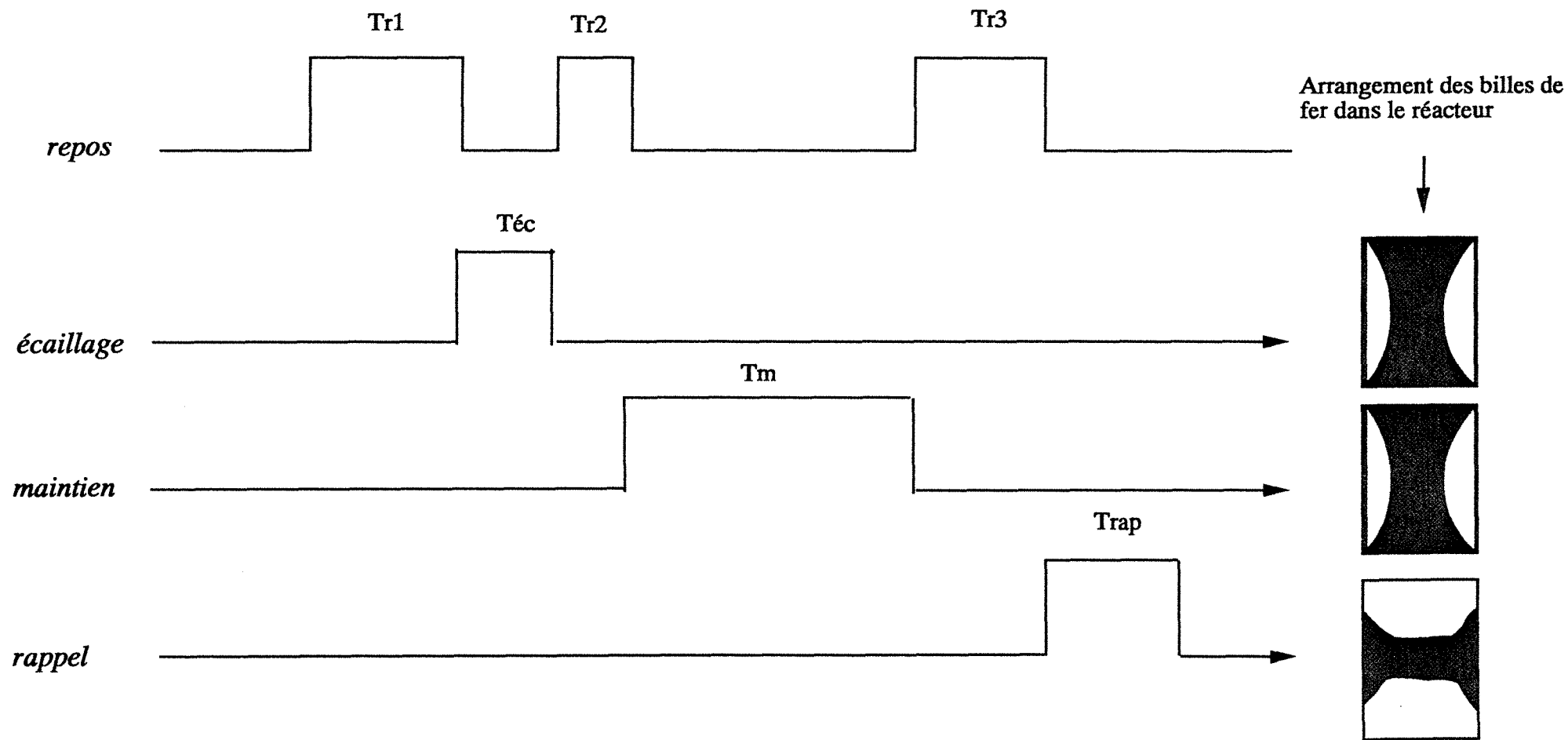


Figure III. 19 : Schéma du principe de l'application des différents champs magnétiques dans la REAM.

La force portante tend à rapprocher les particules magnétiques des pôles. Elle est nulle dans l'axe de symétrie.

La résultante de ces forces entraîne une convergence des particules vers l'axe de symétrie du réacteur et il en résulte un important brassage de la solution ainsi que des chocs entre les particules, sans abrasion des parois du réacteur.

III. 3. 1. b. Conditions expérimentales

Les variables temporelles : temps de repos (T_r), temps d'écaillage ($T_{éc}$), temps de maintien (T_m) et temps de rappel (T_{rap}) sont maintenues constantes au cours de toutes les expériences et ont pour valeur :

$$T_{r1} = 1 \text{ s}, T_{éc} = 300 \text{ ms}, T_{r2} = 40 \text{ ms}, T_m = 4 \text{ s}, T_{r3} = 100 \text{ ms}, T_{rap} = 100 \text{ ms}.$$

La masse des billes de fer est égale à 150 g soit une surface de $6,4 \text{ dm}^2$ (diamètre d'une bille = 1,8 mm; masse volumique = 7800 kg/m^3).

Les opérations d'électrolyse sont effectuées à potentiel d'électrode contrôlé. Pour une tension d'électrode donnée ($E = -0,5 \text{ V/E.C.S.}$) mesurée entre l'amenée de courant cathodique et une électrode au calomel saturé, on suit les variations temporelles de la concentration en argent.

Lors de l'application du champ magnétique le rapport Temps maintien/Temps cycle est 88%.

III. 3. 2. Résultats et discussion

III. 3. 2. a. Solution synthétique

Dans un premier temps on a étudié l'influence du champ magnétique sur la récupération de Ag par électrolyse des bains synthétiques dont la composition est la suivante :

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,7 M
Na_2SO_3	0,1M
AgNO_3	$4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, soit 500 mg/l de Ag
CH_3COOH	0,07 M

Les conditions expérimentales étant :

Volume	12 litres
Intensité de courant	100 mA, le courant est imposé de telle manière à avoir un potentiel cathodique de 0,5 V/E.C.S.
Débit	800 l/h

Les courbes d'épuisement en argent, sous champ magnétique et en absence de champ magnétique, sont représentées figure III. 20. Elles présentent la même allure et le taux de récupération en Ag est le même (90%). Aucune accélération de la cinétique d'épuisement liée au champ magnétique n'est observée. De plus, au cours de l'électrolyse des valeurs aberrantes du rendement faradique moyen sont obtenues, supérieures à 1, ce qui permet de supposer que l'épuisement est dû à la cémentation.

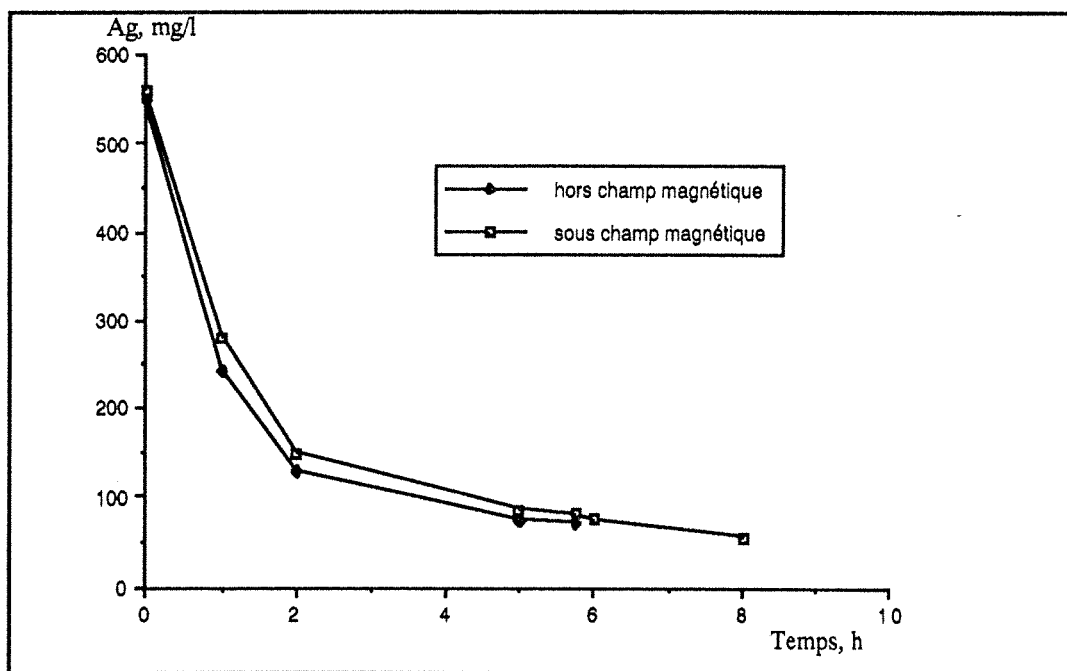


Figure III. 20 : Résultats de l'électrolyse dans le REAM. Solution synthétique : 500 mg/l Ag, 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , pH = 6,5., V = 12 litres, débit 800 l/h., I = 100 mA.

III. 3. 2. b. Solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA : fixateur C 41

Les conditions opératoires sont :

Volume de la solution	40 litres
Débit	1200 l/h
Potentiel cathodique	0,5 V/E.C.S.

La courbe d'épuisement en argent est reportée dans la figure III. 21. Au bout de 6 heures d'électrolyse, 60 % de Ag est récupéré. Un dépôt gris est obtenu dans les deux cuves de décantation, il titre 72 % en argent et 8 % en fer. Les billes récupérées à la fin de l'opération étaient recouvertes d'une couche d'argent.

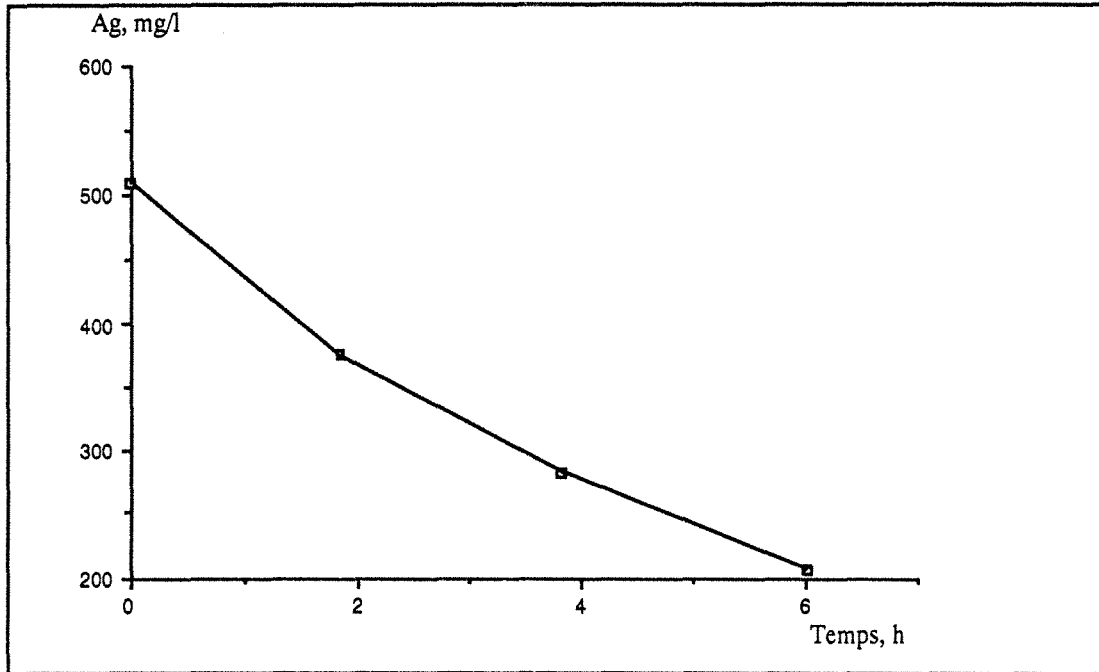


Figure III. 21 : Résultats de l'électrolyse sous champ magnétique dans le REAM, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA. (fixateur C 41); V = 40 litres; débit 1200 l/h.

L'effet du champ magnétique, sur la récupération de l'argent, a été étudié sur 12 litres de la même solution en modifiant le montage de la figure III. 18. La modification a consisté à changer le bac de stockage du REAM par une cuve de faible capacité. Les variations temporelles de la concentration en argent, sous champ et en absence de champ, sont données par la figure III. 22. Le débit étant égal à 800 l/h. On constate que la superposition du champ magnétique permet d'améliorer légèrement la cinétique de récupération et l'obtention d'un précipité qui titre environ 65 % en argent et 18 % en fer.

Si l'on suit dans le temps la concentration en fer de l'électrolyte, figures III. 23.a et III. 23. b, sous et hors champ magnétique, à partir d'une solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA et titrant environ 1,6 g/l en argent, on constate, dans les deux cas, qu'au fur et à mesure que l'argent est récupéré, le fer passe en solution. La stœchiométrie de la réaction de cémentation de l'argent sur le fer étant respectée, on déduit alors que l'épuisement de l'argent est dû à la cémentation et non à l'électrolyse.

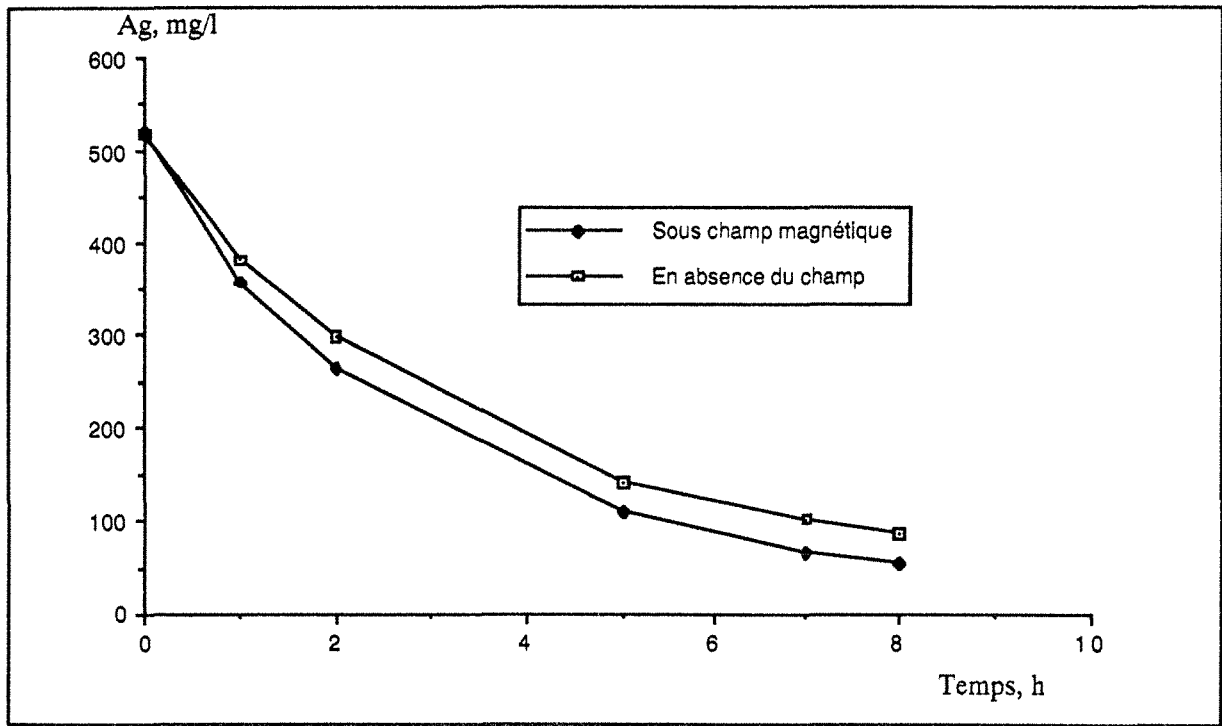


Figure III. 22 : Electrolyse dans le REAM. Solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41). $E_c = -0,5$ V/E.C.S.; $I = 100$ mA; débit 800 l/h; $V = 12$ litres.

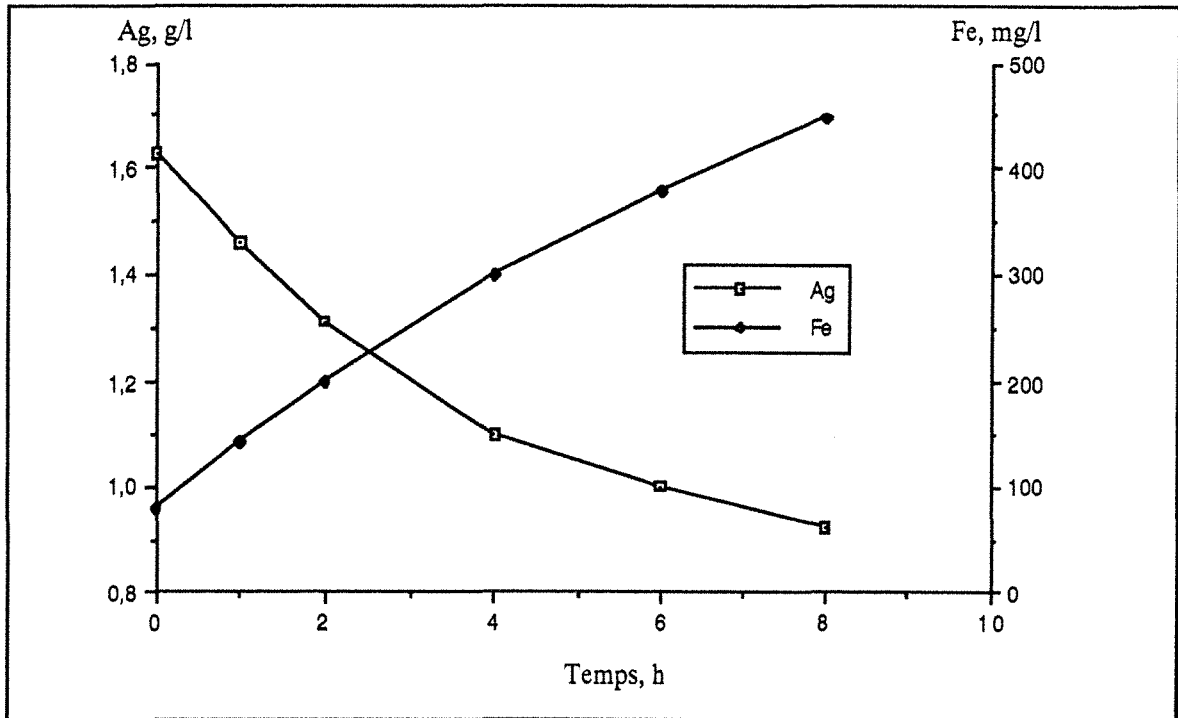


Figure III. 23. a : Résultats de l'électrolyse dans le REAM sous champ magnétique, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41), $V = 10$ litres, débit 800 l/h, $I = 200$ mA.

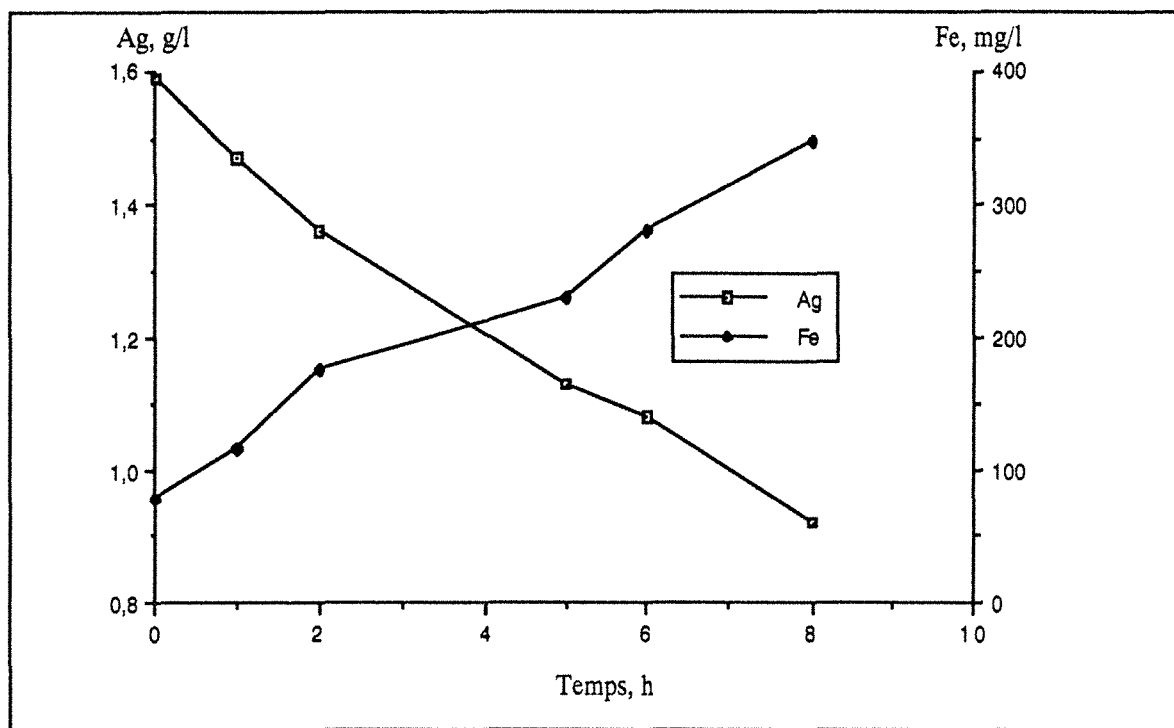


Figure III. 23. b : Résultats de l'électrolyse dans le REAM hors champ magnétique, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41), V = 10 litres, débit 800 l/h, I = 200 mA.

III. 3. 2. c. Solution industrielle contenant le fer-EDTA

Contrairement aux solutions précédentes, le bain que nous allons étudier est concentré en fer (environ 3,6 g/l). Il s'agit du bain de blanchiment-fixage utilisé type EKTACHROME R3. Ce dernier a déjà subi une électrolyse en Eco-Cell, mais la teneur résiduelle est de 100 à 500 mg/l.

Les conditions opératoires, lors des tests en REAM, sont les suivantes :

Ag	100 - 500 mg/l,
Volume	10 litres
Potentiel cathodique	0,5 V/ E.C.S.
Débit	500 l/h

Les résultats d'électrolyse hors et sous champ magnétique sont présentés sur les figures III.24. a et III.24. b. Ils montrent que l'effet du champ magnétique est négligeable. Au cours de l'opération, il y a formation dans la solution d'un précipité rouille qui titre 30% en fer et 20% en argent. La teneur élevée du fer dans le précipité semble être dû a passage du fer en solution qui précipite sous forme d'hydroxyde.

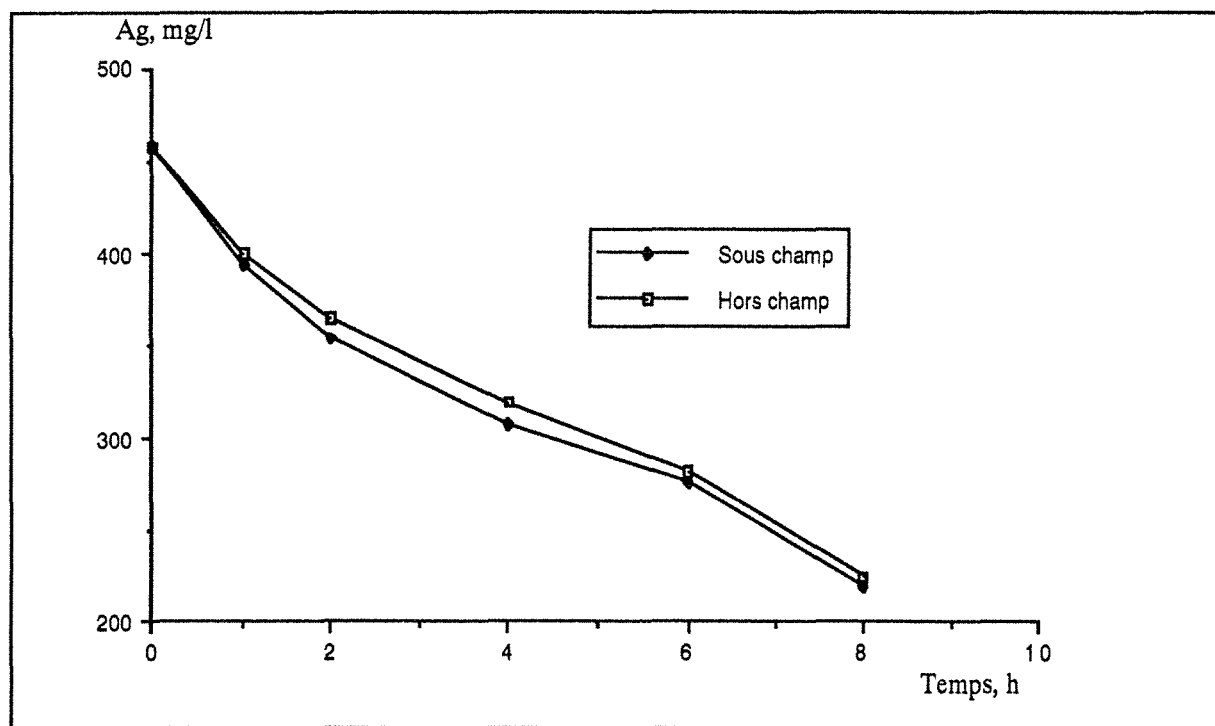


Figure III. 24. a : Electrolyse en REAM, bain industriel de blanchiment-fixage usé EKTACHROME R3, 150 g billes de fer; débit 500 l/h; $v = 10$ litres; $I = 0,2$ A.

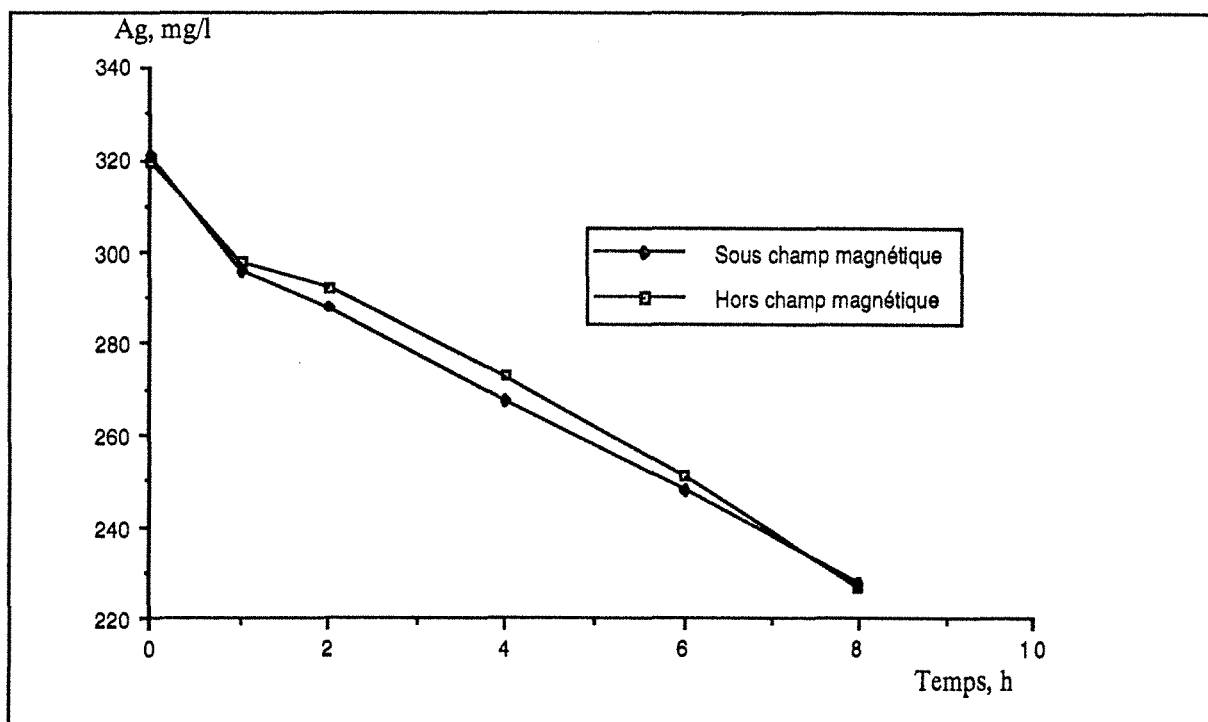


Figure III. 24. b : Electrolyse en REAM, bain industriel de blanchiment-fixage usé EKTACHROME R3, 150 g billes de fer, débit 500 l/h, $V = 10$ litres; $I = 0,5$ A.

On constate aussi que la concentration résiduelle en argent est élevée, contrairement aux solutions ne contenant pas le fer-EDTA, la présence de ce dernier dans le bain ECKTACHROME R3 peut oxyder l'argent déposé selon la réaction suivante :



En effet, il n'y avait pas de dépôt d'argent sur les billes de fer à la fin de l'opération.

Le fer étant entraîné en solution soit par cémentation de l'argent soit par l'abrasion des billes de fer sous l'effet de la fluidisation et le champ magnétique.

Des tests de cémentation et d'électrolyse ont donc été effectués dans le REAM dans les mêmes conditions hydrodynamiques. Le débit et la masse des billes de fer sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont présentés figure III. 25, qui montre que la concentration résiduelle en argent est la même en procédant par électrolyse ou par cémentation et ceci que ce soit sous champ magnétique ou en absence du champ magnétique. Une surconsommation de fer est observée dans les deux cas.

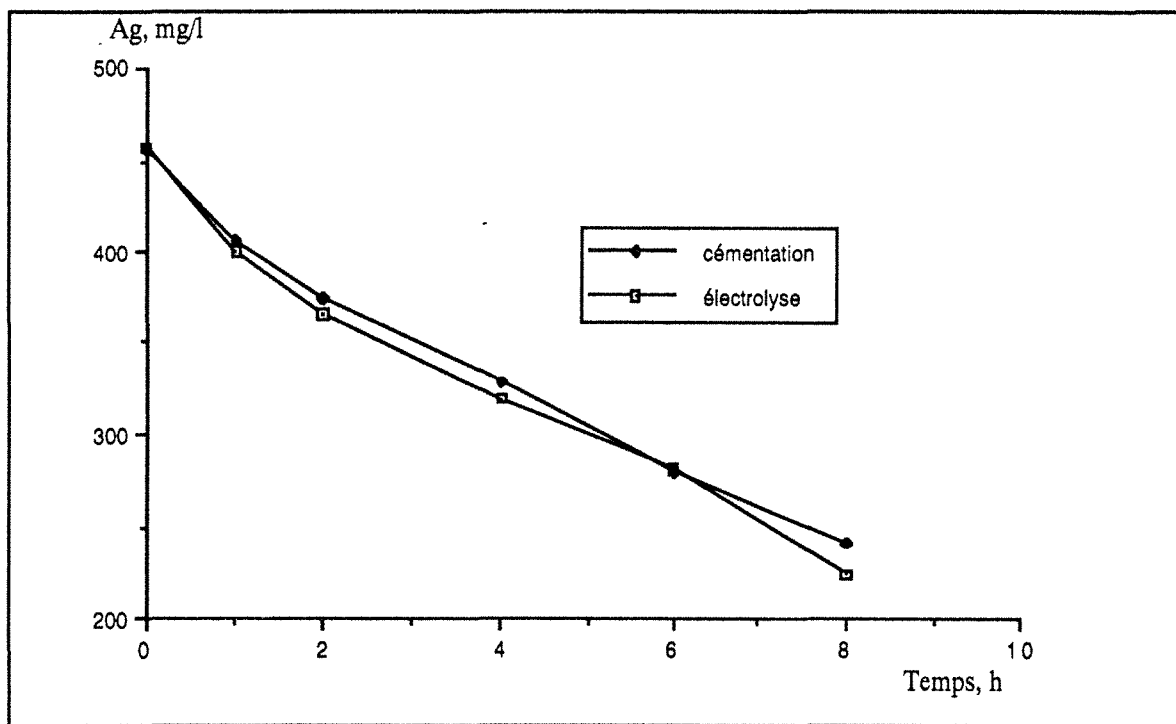


Figure III. 25 : Comparaison de la cémentation et de l'électrolyse en absence du champ magnétique.

Solution EKTACHROME R3; 150 g de billes de fer; débit: 500l/h; V = 10 litres; I = 100 mA.

Etant donné la fluidisation du lit et la faible intensité du champ magnétique, il n'y a pas de contact entre l'amenée de courant et les billes de fer, et c'est la cémentation de l'argent sur le fer

qui se produit.

Lors de l'électrolyse sur électrode poreuse percolée, Cœuret (1977) a démontré que pour un taux d'expansion du lit de 10 %, l'amenée de courant devient la partie la plus active, le reste du lit étant de moins en moins actif électrochimiquement.

Ainsi on a effectué des tests de cémentation et d'électrolyse à faible débit, 200 l/h (minimum de fluidisation des billes de fer), en absence du champ magnétique. Les résultats présentés figure III. 26 montrent que même à faible débit, la concentration résiduelle en argent est la même après 4 heures de cémentation ou d'électrolyse.

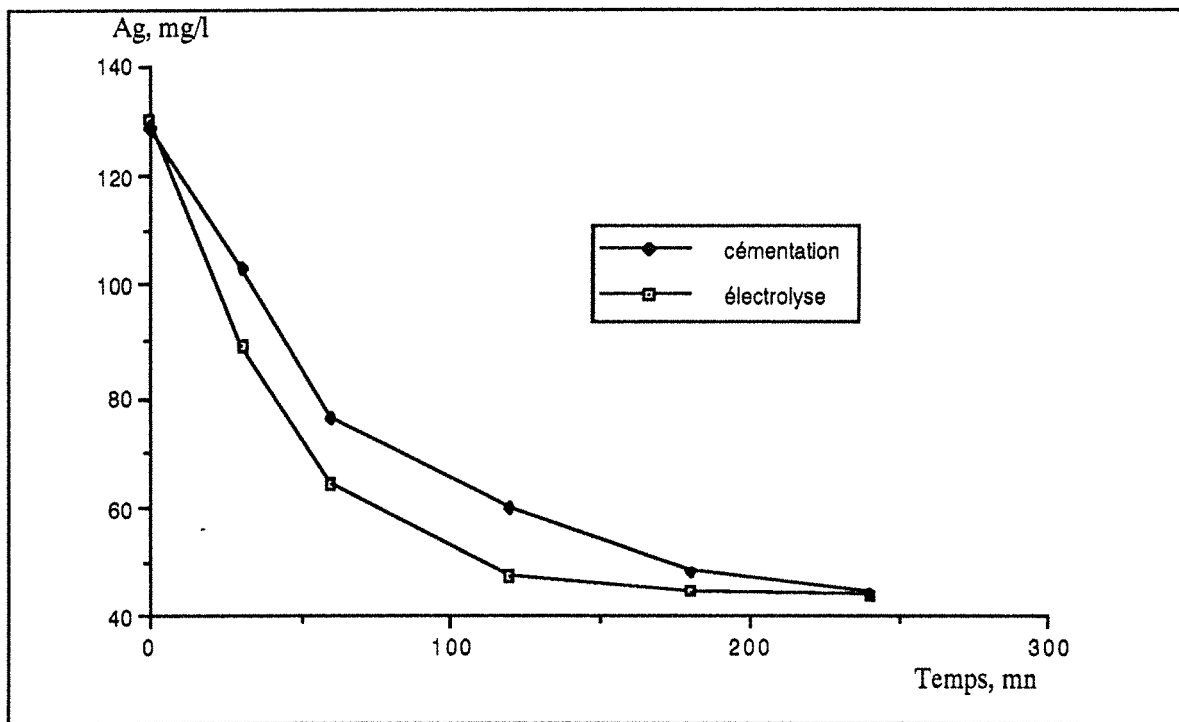


Figure III. 26 : Comparaison de la cémentation et de l'électrolyse en absence du champ magnétique.

Solution EKTACHROME R3 très diluée; débit: 200 l/h; V = 10 litres; I = 100 mA.

Comme le constructeur du REAM ne dispose pas des caractéristiques des inducteurs magnétiques, une tentative de mesure de l'intensité des champs magnétiques a été effectuée à l'aide d'un gaussmètre. La mesure a donné les valeurs suivantes :

Champ d'écaillage = 65 Gauss, champ de maintien = 65 Gauss et champ de rappel = 55 Gauss.

Ces valeurs indiquent que les champs magnétiques sont trop faibles pour avoir un effet sur le lit constitué de billes de fer.

III. 3. 3. Conclusion

Nous pouvons retenir, pour conclure ces essais de récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés, effectués dans le REAM que :

➤ la présence de fer-EDTA présente des inconvénients, en particulier la surconsommation du fer et par suite la formation d'hydroxydes de fer en solution,

➤ à cause du mauvais contact électrique entre l'amenée de courant et le lit cathodique, c'est la cémentation de l'argent qui se produit sur le lit de billes de fer et non l'électrolyse,

➤ le REAM peut être utilisé comme réacteur de récupération par cémentation de l'argent des bains de fixage usés ne contenant pas le fer-EDTA.

On avait constaté aussi qu'aucune amélioration de la cinétique d'épuisement n'est apportée par le champ magnétique.

On verra par la suite, dans le cas du cadmium en milieu cyanuré, où le phénomène de cémentation ne se manifeste pas, qu'à faible débit de circulation de l'électrolyte, la cinétique d'épuisement est meilleure et que le contact électrique entre l'amenée de courant et le lit de billes de fer n'est obtenu qu'au minimum de fluidisation.

CHAPITRE IV

Récupération de l'argent des bains usés de blanchiment-fixage par flottation ionique

IV. 1. INTRODUCTION

La flottation ionique, inventée par Sebba en 1959, est une technique de séparation des ions en solution par adsorption sur bulles de gaz. En dépit de la confusion dans sa définition, on peut dire que c'est une méthode basée sur l'introduction dans la solution d'un tensio-actif (collecteur) capable de former avec l'ion à flotter (colligend) un complexe soluble ou bien sous forme solide (sublate). Ce dernier, étant hydrophobe, s'adsorbe sur les bulles ascendantes (air, azote,...) et remonte en surface où il est récupéré dans les mousses sous forme solide.

La mise en oeuvre de ce procédé s'apparente aux techniques de flottation classiques qui connaissent un grand succès, notamment dans le domaine minier. Elle est donc très simple et peu coûteuse, tant en investissement qu'en maintenance. Il faut cependant souligner quelques différences sur les critères définissant sa performance. En effet, en minéralurgie, les opérations de flottation visent typiquement à séparer plusieurs phases solides alors qu'en flottation ionique, elles ont pour objet, dans le cas où le sublate est insoluble, de séparer une phase solide d'une phase liquide. Le rendement de flottation reste bien sûr un critère primordial, mais le temps de flottation et surtout le volume de liquide entraîné dans les mousses sont des paramètres majeurs du procédé. Dans le cas où la récupération de la solution s'impose (recyclage,...), les mousses issues de l'opération de flottation doivent être filtrées ou décantées. Ainsi, l'opération de flottation revient à réduire le volume de solution à filtrer, ce qui, néanmoins, peut être tout à fait décisif sur la viabilité technique et économique du procédé.

Le collecteur qui est l'élément principal, en tant que réactif apporté, doit avoir une grande affinité pour l'espèce à récupérer, mais il doit être en plus sélectif, voire même spécifique. En outre, il ne doit pas polluer la solution traitée. A l'état actuel des connaissances, deux familles de collecteurs peuvent être distinguées, suivant le type d'interactions qu'ils vont développer avec l'ion à extraire :

❶ les collecteurs à interactions faibles de type paire d'ions (électrostatiques) qui sont souvent des tensio-actifs ioniques. Ces collecteurs sont peu onéreux, disponibles sur le marché et fréquemment utilisés dans le domaine de la flottation des minerais,

❷ les collecteurs à interactions fortes (covalentes) qui peuvent aussi être des agents chélatants.

On se trouve confronté à trois questions fondamentales relatives aux propriétés et à la concentration de l'argent dans les bains de blanchiment-fixage usés, à la sélectivité et aux contraintes liées à la mise en oeuvre du procédé :

① quelle famille de collecteur faut-il sélectionner ?

② dans cette famille, quelle structure doit posséder la molécule sélectionnée afin d'opérer dans les conditions optimales ?

③ quelle est la quantité optimale de collecteur correspondant à la récupération optimale de l'argent ?

Dans un premier temps, on a testé différentes familles de collecteurs; puis, on a étudié l'effet de la variation de différents paramètres opératoires sur la récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usagés, par flottation ionique.

IV. 2. TESTS DE PRECIPITATION DE L'ARGENT

IV. 2. 1. Choix du collecteur

Les tests ont été effectués sur des solutions synthétiques, ne contenant pas le ferri-EDTA, et dont la composition était la suivante :

[Ag]	=	200 mg/l
[S ₂ O ₃ ²⁻]	=	0,7 M
[SO ₃ ²⁻]	=	0,1 M
[CH ₃ COOH]	=	0,07 M
[NaCl]	=	2 · 10 ⁻³ M
pH	=	6,5.

Les collecteurs testés sont :

⇒ collecteurs cationiques

- bromure de l'hexadécyl-tri-méthylammonium ,
- bromure de l'octadécylammonium,
- chlorure de méthyl-tri-octylammonium (Aliquat 336),
- bromure de l'hexadécyl-tri-n-butylphosphonium.

⇒ collecteurs anioniques

- diéthylthiophosphate de sodium (Hostaflo Let),
- diéthyl dithiocarbamide de sodium (DDCNa),
- diéthylthiophosphate ammonium,
- N éthyl-O éthylthiocarbamate,
- acide éthylhexyldithiophosphate (AEHDP),
- acide O,O Di-octyl dithiophosphate (AODP),
- acide diéthylthiophosphate,
- acide O, O,- n-decyldithiophosphate (ADDP),
- di-isobutylthiophosphinate de sodium (Aerophine 4818 A),
- dodécyl ester dithiophosphate de sodium (34 S),

- Aeropromoter 5415 Promoter.

⇒ **collecteurs non ionique :**

- 1 Nitroso-2 Naphtol,
- Salicylaldoxime.

La quantité de collecteur mise en solution est caractérisée par le ratio \emptyset défini comme étant le rapport de la concentration molaire du collecteur sur celle de l'argent. Pour des valeurs de \emptyset variant de 0.5 à 2, les collecteurs qui ont entraîné la formation du précipité sont :

- diéthylthiocarbamide de sodium : précipité jaune,
- Aerophine : précipité blanc bien formé, en absence des ions argent aucun précipité n'est observé,
- les dithiophosphates : précipité blanc très fin.
- hexadécyl-tri-n-butylphosphonium : précipité blanc très fin et en très faible quantité,
- 1 Nitroso-2 Naphtol : précipité noir, réaction très lente.

Le tableau IV. 1 présente les taux de précipitation de l'argent, contenu dans les solutions synthétiques, par le di-éthyl dithiocarbamide de sodium, les alcoyles dithio phosphate acides et l' Aerophine. La concentration de l'argent est de 100 mg/l, le ratio \emptyset étant égal à 2,5 et le temps de conditionnement égale à 10 mn. La séparation Liquide/Solide est effectuée sur papier filtre. L'analyse du tableau montre que les 5 collecteurs testés permettent de précipiter plus de 95% de l'argent et des concentrations résiduelles de 3-5 mg/l sont obtenues.

collecteur	Ag résiduel, mg/l	% R	pH	observations
AODP	3	97	6,09	précipité blanc très fin
AEHDP	5,9	94,1	6,10	//
ADDP	3,4	96,6	6,22	//
Aerophine	3	97	6,33	précipité blanc
DDCNa ($\emptyset = 5$)	3,6	96,4	6,40	précipité jaune

Tableau IV. 1 : Tests de précipitation d'argent, solution synthétique. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\emptyset = 2,5$, $[Ag]_0 = 100$ mg/l, $pH_0 = 6,35$; conditionnement 10 mn.

Les mêmes précipités sont formés dans les solutions industrielles Kodak EKTACHROME R3 et Kodak EKTACOLOR RA 4. Avec le di-éthyl dithio carbamide de

sodium, le précipité formé est noir; il semble qu'il est dû à la coprécipitation du fer. Les résultats sont consignés dans le tableau IV. 2.

collecteur	Ag résiduel mg/l	R, %	Fe résiduel g/l	pH	observations
AODP	3	98,5	3,51	7,15	précipité blanc très fin
AEHDP	10	95,15	3,57	7,20	//
ADDP	1,8	99,12	3,53	7,20	//
Aerophine	3,4	98,4	3,52	7,29	précipité blanc
DDCNa ($\varnothing = 2,5$)	8,9	95,58	3,32	7,44	précipité noir

Tableau IV. 2 : Tests précipitation argent, solution EKTACHROME R3 électrolysée. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\varnothing = 1,5$, $[Ag]_0 = 212$ mg/l, $[Fer\ tot]_0 = 3,70$ g/l, conditionnement 10 mn.

On constate que les 5 collecteurs permettent de précipiter la quasi totalité de l'argent contenu dans la solution industrielle. Cependant, une légère diminution de la concentration en fer est observée pour tous les collecteurs.

Par ailleurs, la non précipitation du fer par l'Aerophine peut être expliquée par la stabilité du complexe Fe-EDTA qui est en grande partie sous forme de dimère (cf §. II. 3)

IV. 2. 2. Conclusion

Les thiols peuvent permettre la récupération par flottation ionique de l'argent contenu dans les bains photographiques de blanchiment-fixage usés. Ceci dépendra de l'hydrophobie du précipité qu'ils forment et une meilleure sélectivité vis à vis du fer pourra être obtenue en faisant varier les différents paramètres opératoires.

Les tests préliminaires de flottation ionique ont montré que le précipité formé par l'Aerophine est facile à flotter dans un volume 10 fois plus petit que le volume de départ; le temps de flottation était d'environ 5 mn. Le précipité formé par les acides alcoyles dithio phosphate est flottable, cependant il est très fin et gras. Les précipités du di-éthyl dithio carbamide de sodium et de l'aeroprometer 5415 sont hydrophiles. On en conclut que c'est l'Aerophine qui est le collecteur adéquat pour la récupération de l'argent par flottation ionique.

IV. 3. FLOTTATION IONIQUE DE L'ARGENT

IV. 3. 1. Dispositif et conditions expérimentaux

Les essais sont menés dans une cellule en verre munie d'un fond poreux (porosité 4) et faisant 30 mm de diamètre et 300 mm de hauteur. La figure IV. 1 présente le schéma de l'ensemble du dispositif de flottation ionique. Avant l'opération de flottation proprement dite, l'espèce à flotter à la concentration C_0 est mise en présence du collecteur à la concentration $\varnothing C_0$ pendant 1 heure, la solution étant agitée. L'opération de flottation est réalisée ensuite dans la cellule de flottation.

Les essais ont porté sur des solutions synthétiques ne contenant pas le fer-EDTA et sur des solutions photographiques industrielles de blanchiment-fixage usées type Kodak EKTACOLOR RA 4, titrant environ 3,23 g/l en argent et concentré en fer (7,50 g/l) et sur des solutions industrielles de blanchiment-fixage usées type Kodak EKTACHROME R3 ayant subi une électrolyse en Eco-Cell, titrant 200 mg/l Ag et 4 g/l Fe.

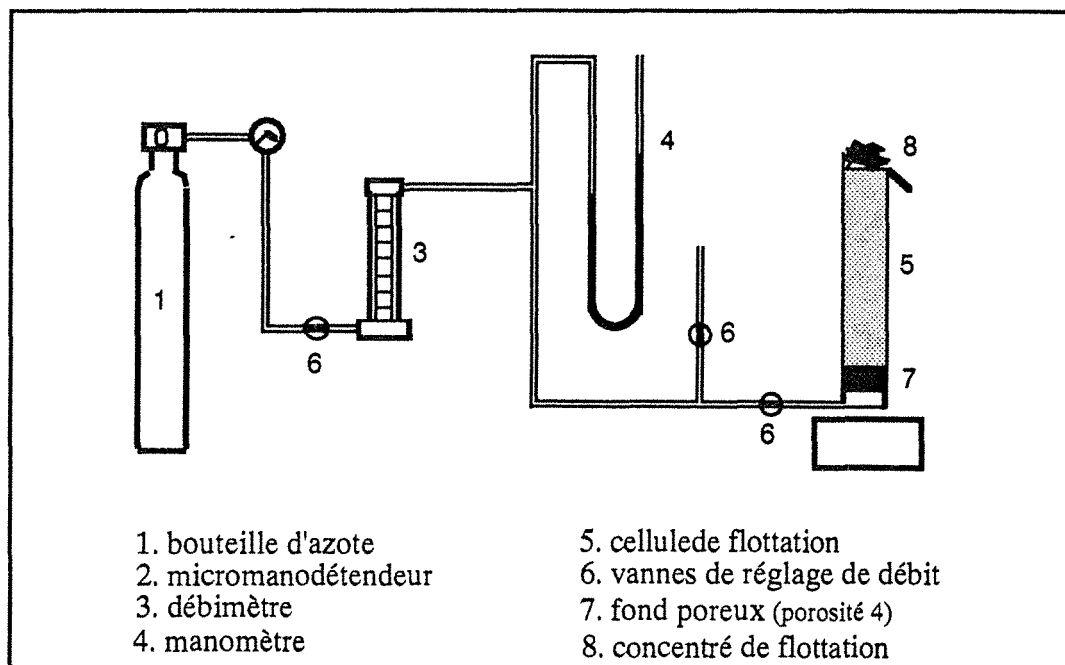


Figure IV. 1 : Schéma de principe de la cellule de flottation ionique.

IV. 3. 2. Caractéristiques de l'Aerophine 4818 A

Le di-isobutyldithiophosphinate de sodium, commercialisé sous l'appellation Aerophine 4818 A Promoter, est un nouveau composé commercialisé par CYANAMID. Sa composition chimique est la suivante :

par la législation.

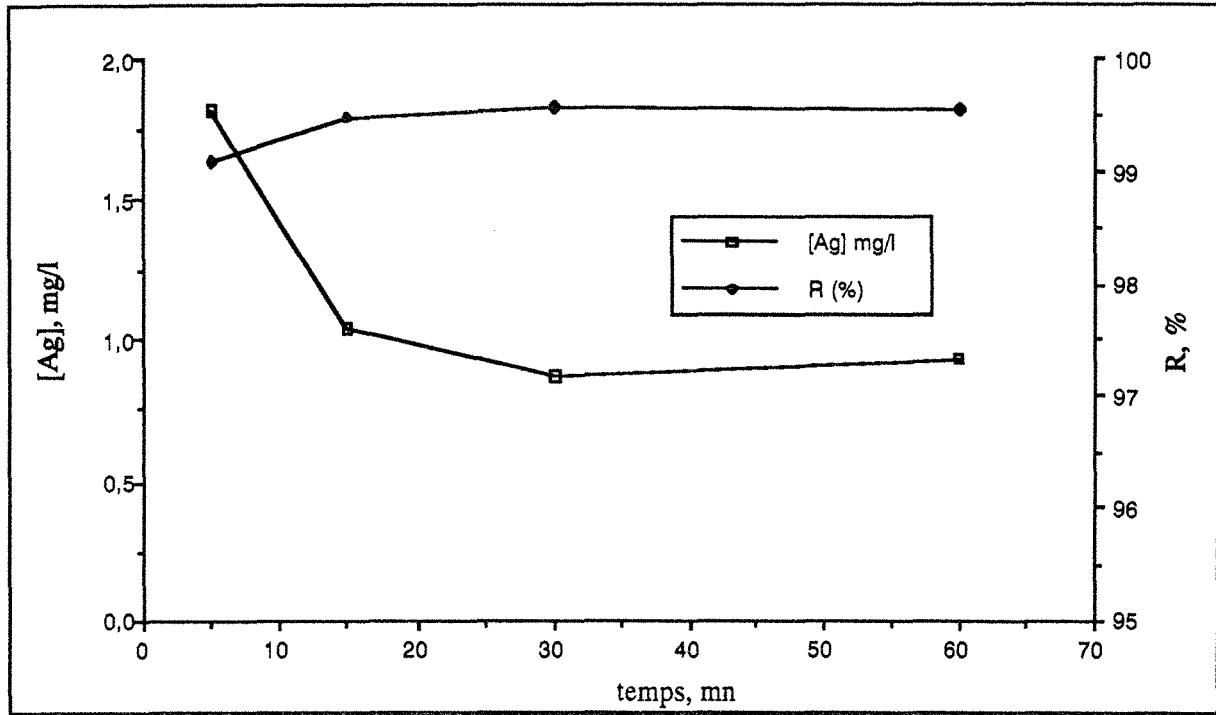


Figure IV. 2 : Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine, solution synthétique : 200 mg/l Ag., 0,65 M $S_2O_3^{2-}$ + 0,1 M SO_3^{2-} + 0,07 M CH_3OOH . $\emptyset = 1,5$, température ambiante.

IV. 3. 3. 2. Effet de la concentration en collecteur

Le but essentiel est de déterminer la quantité optimale du collecteur qui permet la récupération complète de l'argent.

A la solution synthétique, on additionne le collecteur dilué dans l'eau de telle manière à avoir des \emptyset variant de 1 à 6. Le temps de conditionnement est de 1 heure. Le volume total de la solution est 250 ml. Le temps de flottation étant de 5 mn environ.

La figure IV. 3 présente l'évolution de la récupération de l'argent en fonction de \emptyset . On en déduit que pour $\emptyset = 1$ (la stœchiométrie), le taux de récupération est de 95 % et la concentration résiduelle en argent est de 10 mg/l. A partir de $\emptyset = 1,5$ (excès de collecteur), on récupère la totalité de l'argent (99,9 %) et des concentrations résiduelles inférieures à celle exigée par les normes (1 mg/l) sont obtenues. Quelle que soit la valeur de \emptyset , le rendement en poids de la flottation ionique est d'environ 100 % et la teneur du précipité en argent est de 34 % (cf figure IV.5). Il est à noter que pour $\emptyset = 4$ et 6, l'excès du collecteur qui n'a pas réagi reste en suspension dans la solution après la flottation.

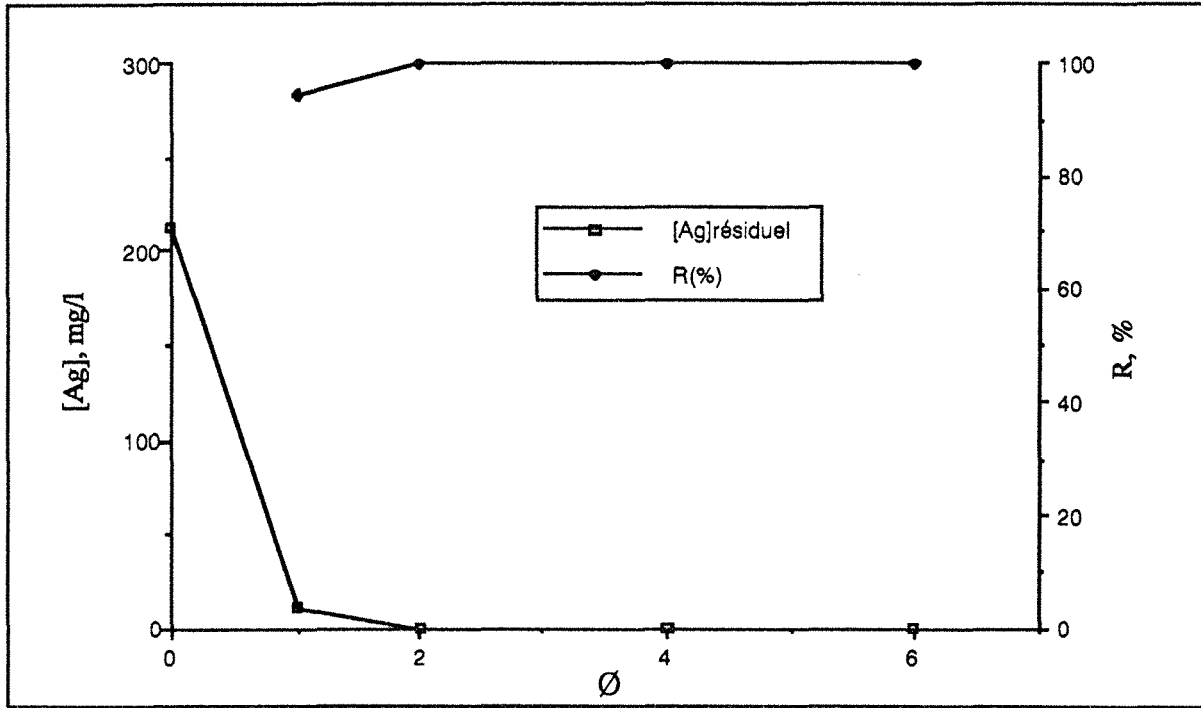
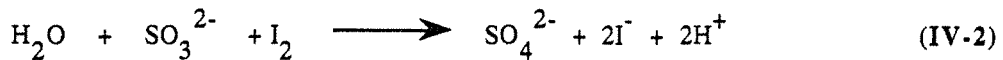
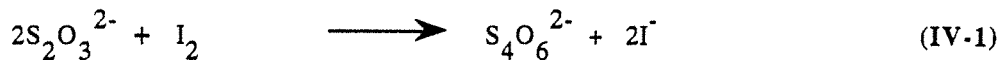


Figure IV. 3 : Effet du ratio \emptyset sur la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique : 200 mg/l Ag + 0,65 M $S_2O_3^{2-}$ + 0,1 M SO_3^{2-} , pH = 6,5, température ambiante.

L'évolution des ions thiosulfates et sulfites en fonction de la concentration de l'Aerophine a été suivie en procédant par dosage volumétrique. Ce dernier est basé sur l'oxydation du sulfite et thiosulfate par l'iode selon les réactions (Charlot, 1983) :



On dose d'abord la somme $S_2O_3^{2-}$ et SO_3^{2-} en ajoutant, à 50 ml du fixateur dilué 100 fois, un excès d'iode 0.05 M et on fait un titrage en retour par une solution de thiosulfate 0.05 M, en présence d'amidon soluble. On recommence le titrage précédent en présence de formaldéhyde, qui forme un composé difficilement oxydable avec le sulfite, ce qui donne la concentration en thiosulfate. Le titre en sulfite est donné par différence.

Sur la figure IV. 4 sont représentées les variations de leur concentration. On constate que leur valeur reste inchangée, quelle que soit la valeur de \emptyset .

De même le pH de la solution reste quasiment stable lorsque la concentration en Aerophine varie, figure IV. 5.

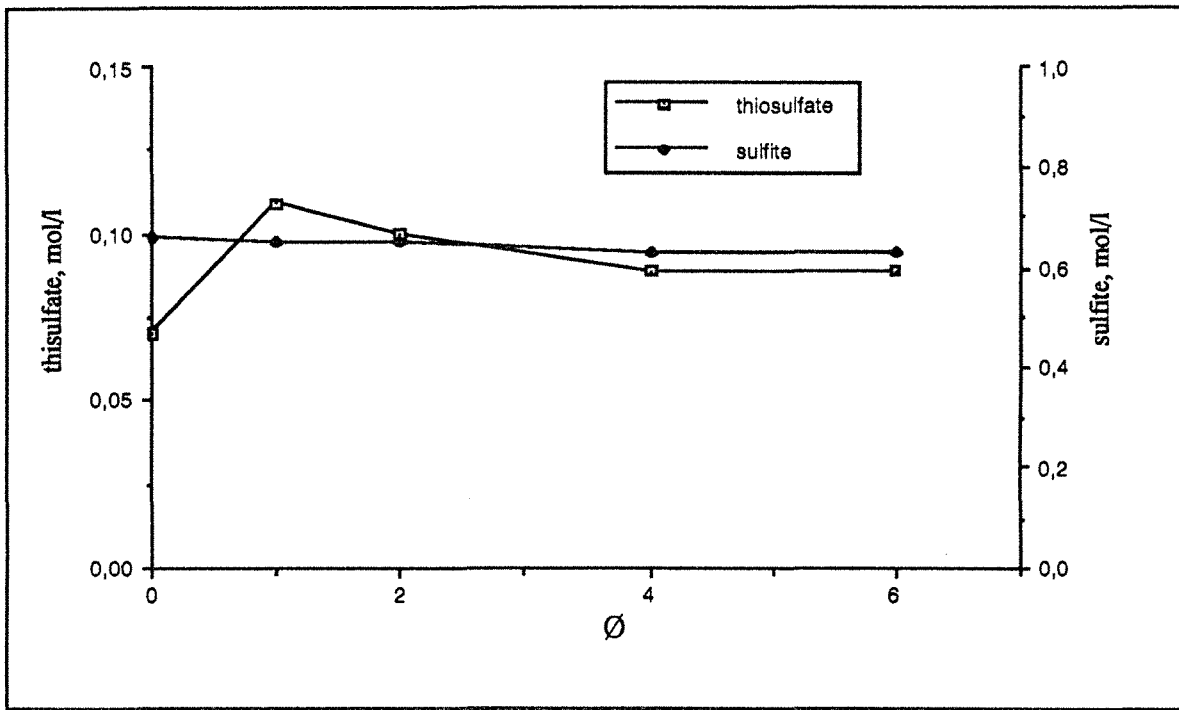


Figure IV. 4 : Effet du ratio \emptyset sur la variation de la concentration en sulfite et thiosulfate lors de la récupération de l'argent par flottation ionique, solution synthétique ne contenant pas le fer-EDTA, conditionnement 1 heure.

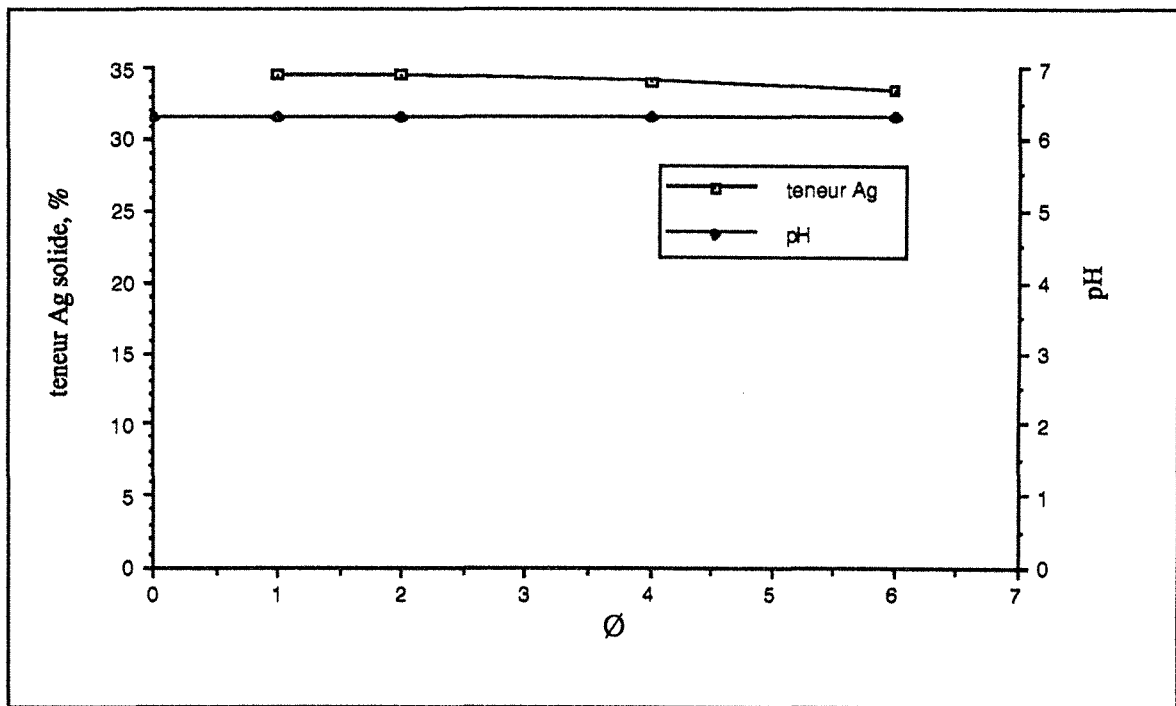


Figure IV. 5 : Effet du ratio \emptyset sur la composition du précipité de flottation et le pH lors de la récupération de l'argent par flottation ionique, solution synthétique ne contenant pas le fer-EDTA, conditionnement 1 heure.

Le tableau IV. 3 donne la variation, en fonction de \emptyset , de la concentration en argent et celle du potentiel d'équilibre E_0 de la solution après récupération de l'argent par flottation ionique. Le potentiel étant mesuré entre l'électrode d'argent et l'électrode au calomel saturée.

\emptyset	Ag, mg/l	E_0 , mV/E.C.S
0	200	-369
0,5	102	-392
1	3	-465
1,5	1	-485
$S_2O_3^{2-} + SO_3^- + CH_3OOH + \text{Aerophine}$	0	-490

Tableau IV. 3 : Variation du potentiel d'équilibre E_0 de la solution synthétique de fixage usé en fonction du ratio \emptyset .

On constate que E_0 diminue en fonction de la concentration du collecteur. A partir de $\emptyset = 1$, il tend vers celui de l'électrolyte support (sulfite, thiosulfate et acide acétique). Ce résultat indique que pour $\emptyset = 1$, la quasi totalité de l'argent contenu dans la solution synthétique est récupérée. On peut donc évaluer la concentration en argent, au cours d'une opération de flottation ionique, en mesurant le potentiel d'équilibre de la solution.

La sélectivité du collecteur vis à vis de l'argent est confirmée par le tracé des branches cathodiques des courbes intensité-potentiel présentées dans la figure IV. 6. Elles correspondent à la solution synthétique avant et après flottation ionique à $\emptyset = 0,5$ et $1,5$ (respectivement courbes 1, 2 et 3). L'analyse de la figure montre qu'après flottation ionique de l'argent, il y a disparition de la vague correspondant à la réduction des complexes argento-thiosulfates. La vague correspondant à la réduction des ions sulfite (courbe 4) est déplacée vers des potentiels plus négatifs; ce phénomène peut être dû à la modification des propriétés électrochimiques de la solution en présence du collecteur. Cependant, la hauteur de la vague n'a pratiquement pas changé et elle est identique à celle de l'électrolyte, ne contenant pas les ions argent, auquel est additionné le collecteur (courbe 5). Ceci laisse à penser que l'Aerophine ne réagit qu'avec l'argent.

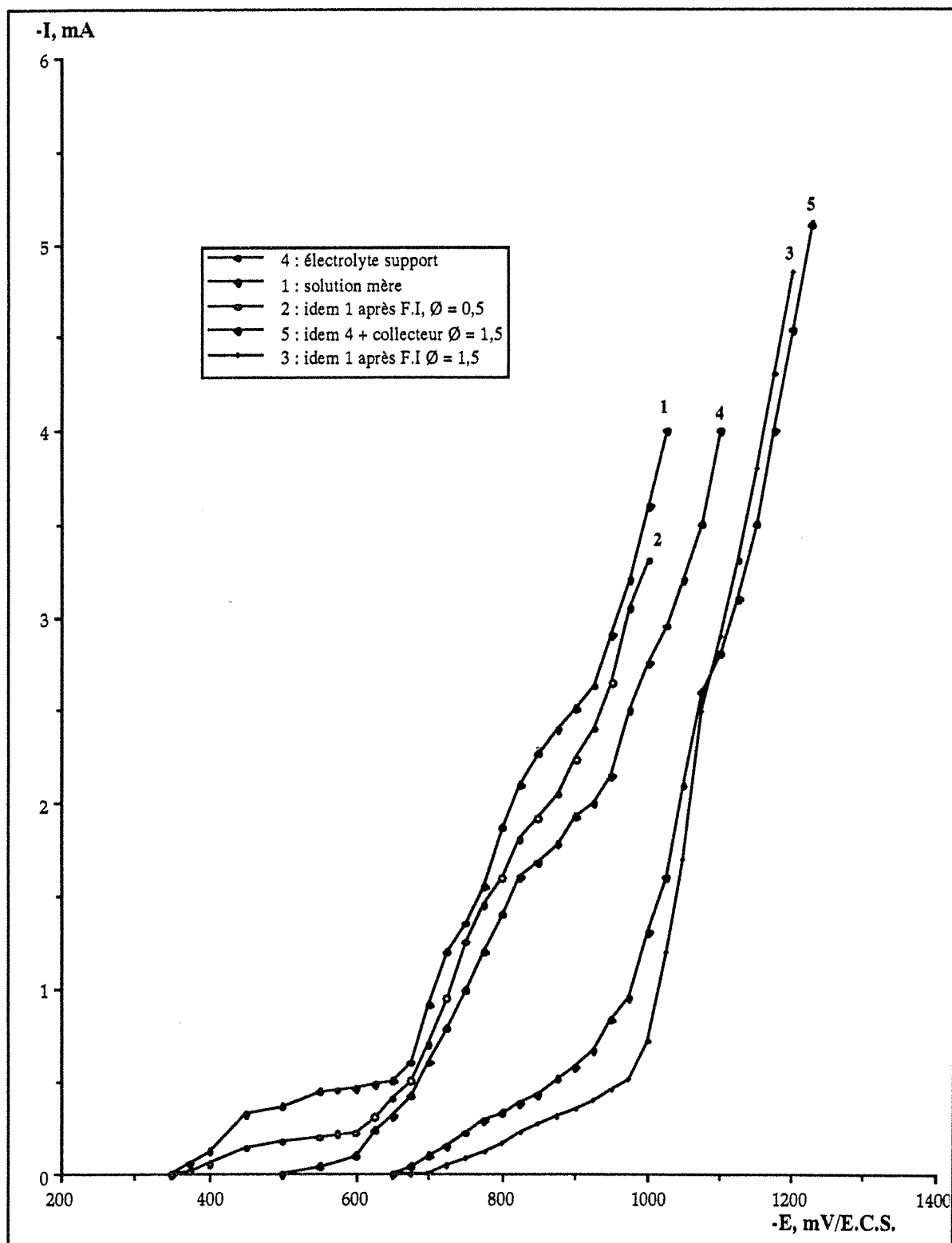


Figure IV. 6 : Evolution des branches cathodiques des courbes intensité-potential, lors de la flottation ionique de l'argent contenu dans le bain synthétique de fixation.

IV. 3. 3. 3. Effet de la concentration initiale en argent

La valeur de \emptyset a été prise égale à 1,5 et lors de chaque test, la concentration en chlorures est prise égale à la concentration en argent; ceci afin d'avoir une solution dont la composition soit proche de celle des solutions industrielles. La concentration en argent a été variée de 5 à 500 mg/l. Les résultats obtenus montrent que le temps de flottation ne varie pas. La figure IV. 7 laisse apparaître que la récupération de l'argent est totale pour une concentration initiale au moins égale à 100 mg/l. Pour une concentration initiale égale à 5 mg/l, un taux de récupération de 80 % est obtenu; ce qui est relativement satisfaisant pour atteindre des teneurs résiduelles inférieures à celles imposées par la législation. Les teneurs en argent dans le concentré flotté restent invariables quelle que soit la concentration initiale en argent dans la solution.

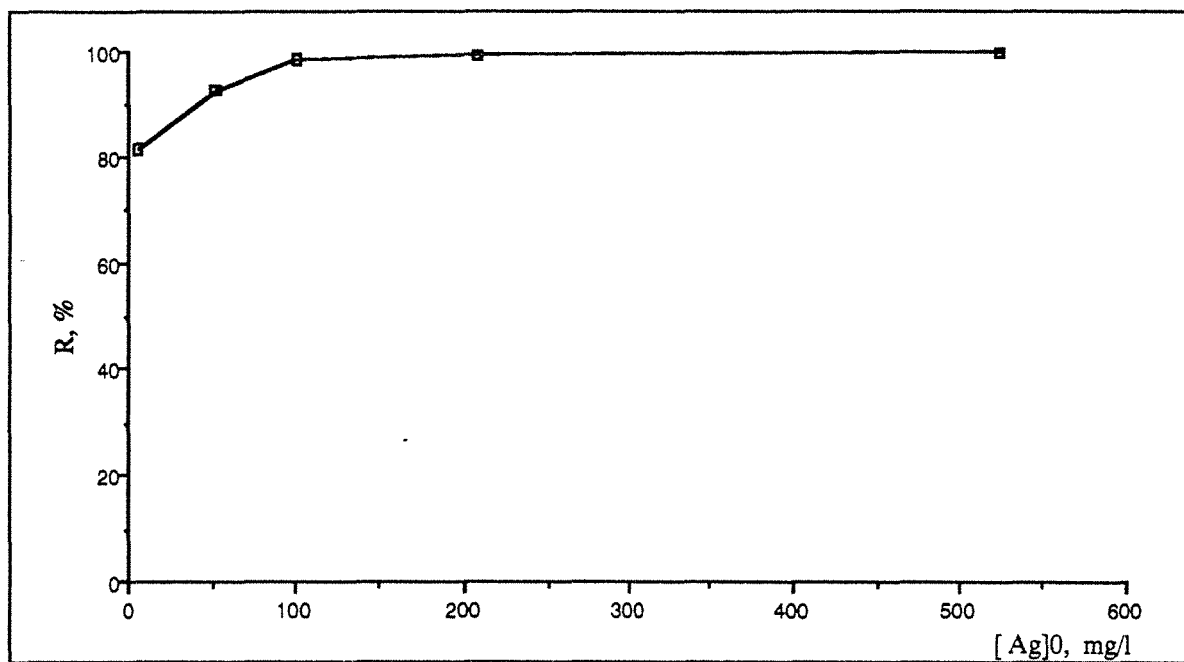


Figure IV. 7 : Effet de la concentration initiale en argent sur la récupération par flottation ionique. Solution synthétique : $0,65 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-} + 0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $\text{pH}_0 = 6,5$, $\emptyset = 1,5$. conditionnement 1 heure. Température ambiante.

Sur le tableau IV. 4 sont données les variations du pH, de la concentration en sulfite et thiosulfate avant et après la flottation ionique de l'argent. On constate qu'elles restent pratiquement constantes quelle que soit la concentration initiale en argent.

Ces résultats permettent de conclure que la flottation ionique par l'Aerophine peut être appliquée à une grande gamme de concentrations en argent.

Il est important de noter ici que, vue la quantitativité de la réaction de précipitation de l'argent par l'Aerophine, la nature du produit formé résulte d'une liaison de covalence entre

l'argent et le collecteur et non pas d'une d'une interaction électrostatique. IL en résulte que la nature des charges du collecteur comme de l'ion métallique ne conditionne pas la formation de l'entité à flotter comme cela serait le cas si les interactions étaient uniquement de type électrostatique.

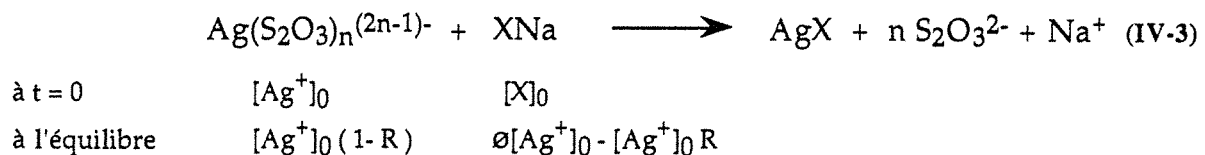
Ag, mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ , M	SO ₃ ²⁻ , M	pH
523	0,64	0,10	6,47
0,5	0,65	0,096	6,45
200,5	0,66	0,095	6,45
0,87	0,65	0,090	6,42
100,1	0,65	0,090	6,45
1,4	0,65	0,085	6,41
51,4	0,66	0,094	6,38
3,7	0,65	0,090	6,33
5,4	0,65	0,09	6,30
1,0	0,65	0,11	6,30

Tableau IV. 4 : Effet de [Ag]₀ sur la récupération de l'argent par flottation ionique, évolution de la composition de la solutions synthétique. Ø = 1,5. Température ambiante.

IV. 3. 3. 4. Calcul du produit de solubilité de Argent-Aerophine

La détermination du produit de solubilité permet de modéliser la réaction de précipitation de l'argent et donc la flottation ionique puisque tout le précipité flotte, quelles que soient les conditions initiales.

La réaction chimique de précipitation de l'argent par l'Aerophine (XNa) est :



L'analyse chimique globale du précipité, a donné les teneurs suivantes :

% Ag = 34, % C = 30, % S = 20 et % P = 9,5.

On en déduit que la stoechiométrie de la réaction est de 1:1. En plus, il n'y a pas adsorption du collecteur sur le précipité formé.

En absence de la phase micellaire, la réaction est gouvernée par le produit de solubilité suivant :

$$\begin{aligned} K_s &= [Ag^+][X] \\ &= [Ag^+]_0^2 (1-R)(\varnothing - R) \end{aligned} \quad (IV-4)$$

avec : $[Ag^+]_0$: concentration initiale en argent (M),
 $R = \text{taux de précipitation } ([Ag^+]_0 - [Ag^+]) / [Ag^+]_0$
 $\varnothing = [X]_0 / [Ag^+]_0$.

La force ionique des solutions synthétiques que nous avons étudiées est élevée étant donné qu'elles sont concentrées en thiosulfate et sulfite. En effet, la force ionique varie de 2,30 à 2,40 M. Ces solutions électrolytes ne peuvent donc pas être considérées comme "très diluées". Les différences entre activité et concentration des ions sont notables et il est nécessaire d'utiliser un modèle thermodynamique pour relier l'une à l'autre. Il est alors préférable d'exprimer le produit de solubilité sur la base des activités plutôt que sur celle des concentrations.

Comme il a été démontré au paragraphe II.5, la quasi totalité de l'argent est sous forme de tri argento-thiosulfate ($Ag(S_2O_3)_3^{5-}$). L'expression (IV-4) devient :

$$K_s = (\delta_{Ag(S_2O_3)_3^{5-}})^2 [Ag^+]_0^2 (1-R)(\varnothing - R) \quad (IV-5)$$

$\delta_{Ag(S_2O_3)_3^{5-}}$ étant le coefficient d'activité du complexe d'argent.

Chateau et Pouradier (1954) ont remarqué que le complexe $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ présente, à cause de sa forte charge négative, un comportement physico-chimique particulier. Ces auteurs ont évalué son coefficient d'activité en fonction de la force ionique de la solution. A partir de leurs résultats, Aimar (1982) a établi une loi phénoménologique valable dans un domaine de forces ioniques correspondant à celui des bains fixateurs usés :

$$-\log \delta_{(Ag(S_2O_3)_3^{5-})}^2 = 0,67 \sqrt{I} (1 - 0,2 \sqrt{I})^{-1} \quad (IV-6)$$

I étant la force ionique de la solution, elle est définie par :
$$I = 1/2 \sum_{j=1}^n (C_j Z_j^2)$$

n : nombre d'espèces ioniques en solution,

C_j : concentration molaire en ions libres j de charge Z_j .

Pour une valeur de ϕ égale à 1,5 et des concentrations en argent variant de 500 à 5 mg/l (cf § ci-dessus), le tableau IV-5 donne les valeurs du produit de solubilité calculées à partir de l'expression (IV-5).

Ag, mg/l	I, M	$\delta \text{ Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	R, %	K_s
523	2,42	$10^{-1,56}$	99,9	$1,15 \cdot 10^{-11}$
200	2,37	$10^{-1,49}$	99,55	$7,8 \cdot 10^{-12}$
100,1	2,35	$10^{-1,48}$	98,7	$5,73 \cdot 10^{-11}$
51,4	2,348	$10^{-1,47}$	92,8	$8,8 \cdot 10^{-11}$
5,4	2,34	$10^{-1,46}$	81,48	$2,7 \cdot 10^{-12}$

Tableau IV. 5 : Evolution du produit de solubilité du précipité Ag-Aerophine en fonction de la concentration initiale en argent. Solution synthétique. $\phi = 1,5$; température ambiante.

D'après ces résultats, on obtient la valeur moyenne suivante : $\text{p}K_s = -\log K_s = 10,9$.

En procédant par titrage potentiométrique de l'argent par l'Aerophine, figure IV.8, et en utilisant l'expression du potentiel d'équilibre donnée par Aïmar (1982) (cf §. II. 5), on obtient un $\text{p}K_s = 11$.

Les valeurs du produit de solubilité obtenues par titrage potentiométrique et par la relation (IV-5) sont donc identiques, ce qui justifie nos hypothèses de calcul.

Par ailleurs, la valeur élevée du produit de solubilité du précipité argent-Aerophine indique que ce dernier est *très stable*.

Connaissant la valeur du $\text{p}K_s$, l'expression (IV-5) permet d'estimer le rendement de récupération en fonction de C_0 pour une valeur donnée de ϕ .

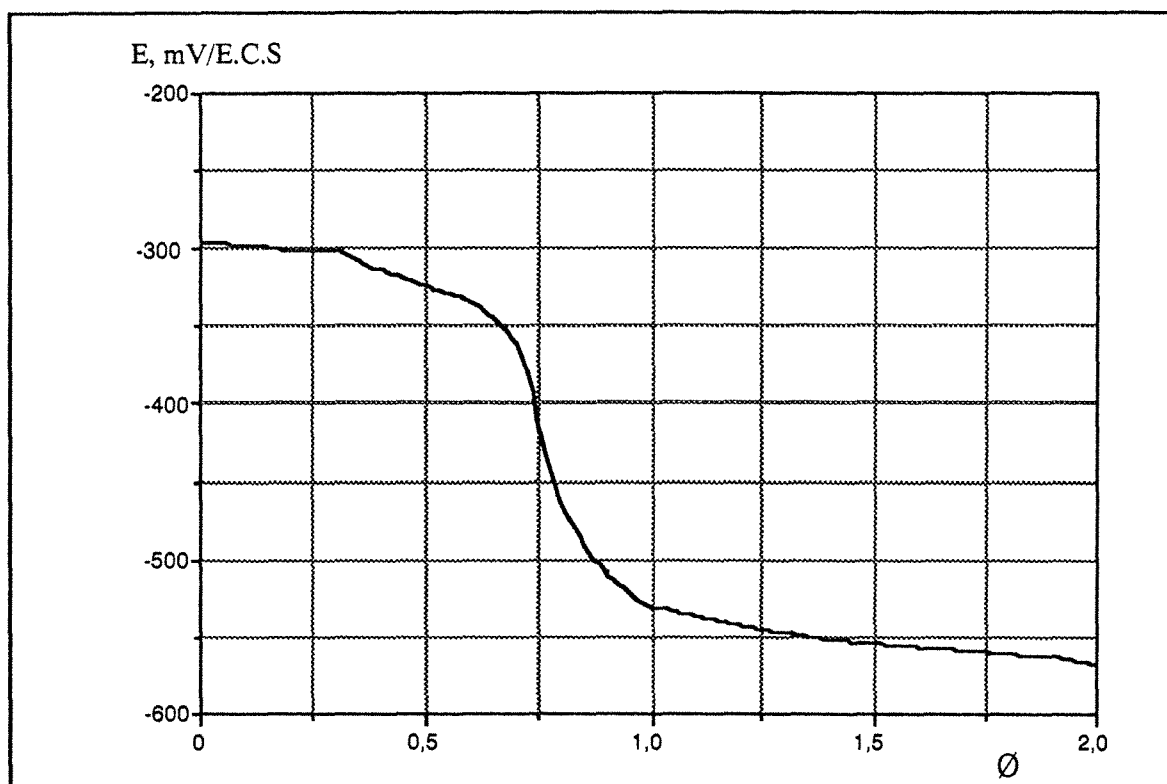


Figure IV. 8 : Titrage potentiométrique de l'argent par l'Aerophine, solution synthétique : 0,03 M Ag + 0,65 M $S_2O_3^{2-}$ + 0,1 M SO_3^{2-} , pH = 6,5; température ambiante.

IV. 3. 3. 5. Effet de la température

La température des bains blanchiment-fixage usés provenant de l'industrie photographique se situe généralement entre 20 et 30 °C. Cependant, quand il s'agit de procédés nouveaux traitant des émulsions présentant une très forte résistance mécanique, la température est d'environ 37 à 51 °C. Toutefois, la précipitation d'un cation métallique et sa récupération par flottation à l'aide d'un tensioactif ionique ne peut être envisagée qu'à une température inférieure à son point de Krafft, c'est à dire la température à laquelle le réactif est sous forme de monomère.

La figure IV. 9 présente la variation du taux de récupération de l'argent en fonction de la température qui est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté, Ø étant égale à 1,5. Quelle que soit la température utilisée, le taux de récupération en argent est pratiquement constant et sa valeur est supérieure à 99 %. Les concentrations des autres espèces présentes en solution (sulfite et thiosulfate) étant inchangées (fig IV. 10). On en conclut aussi que le collecteur est stable chimiquement dans l'intervalle de température compris entre 20 et 45 °C.

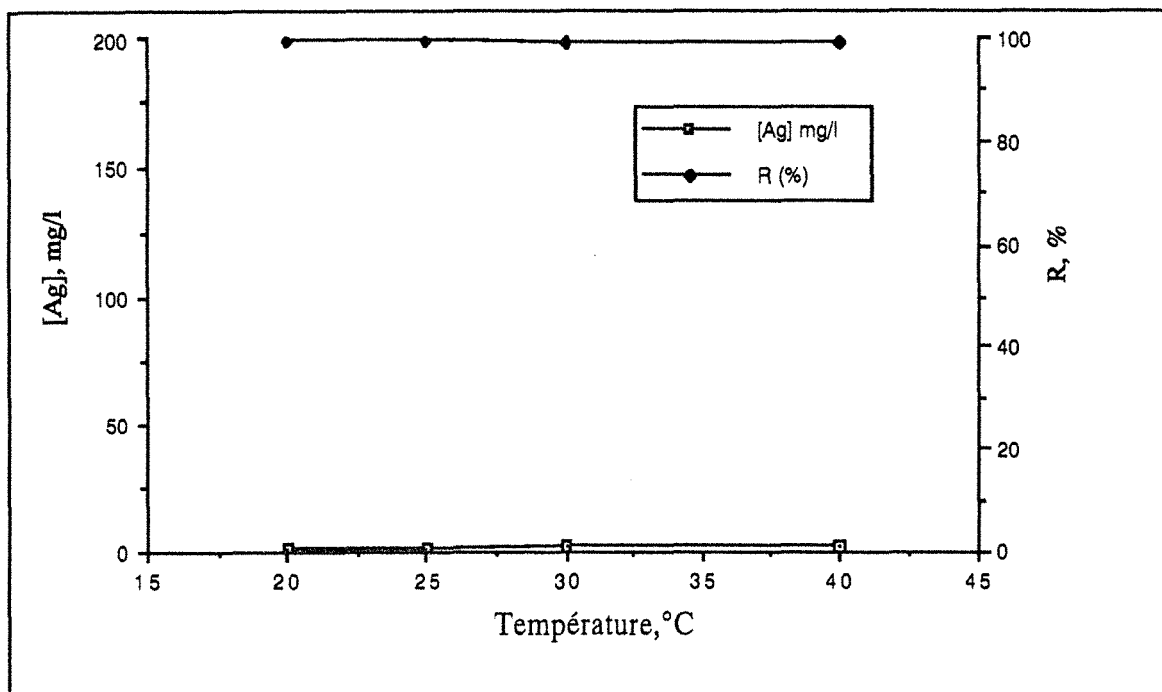


Figure IV. 9 : Effet de la température sur la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[Ag]_0 = 209,7$ mg/l, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,65$ M, $[SO_3^{2-}]_0 = 0,1$ M et $pH_0 = 6,5$. $\varnothing = 1,5$.

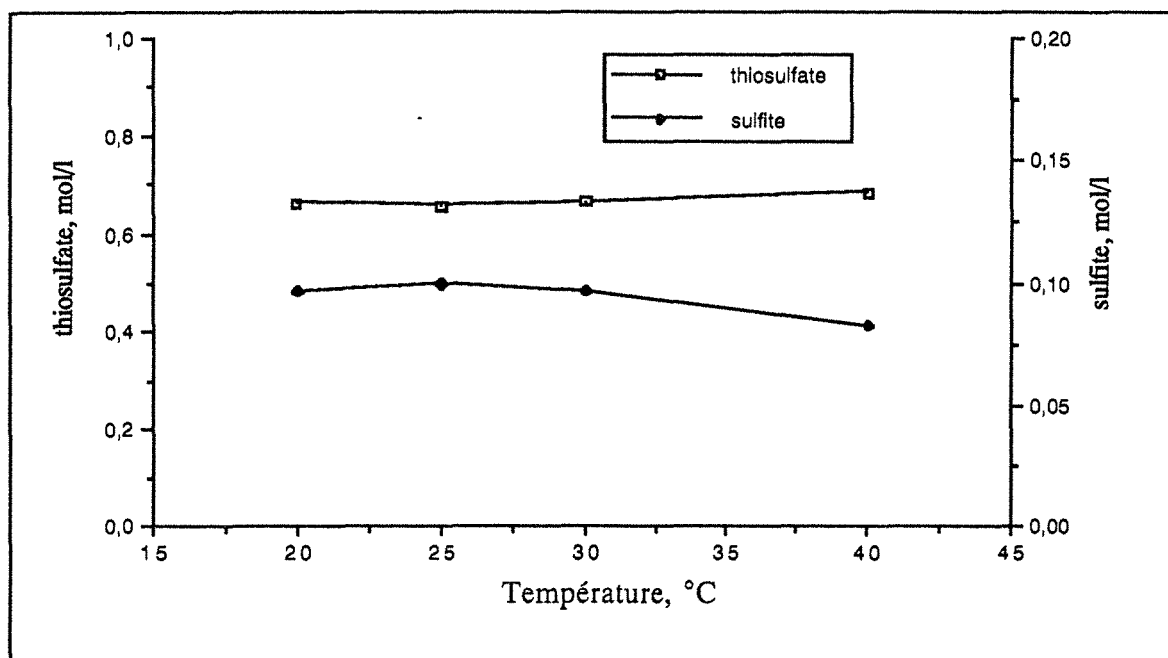


Figure IV. 10 : Effet de la température sur l'évolution des concentrations de thiosulfate et sulfite lors la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[Ag]_0 = 209,7$ mg/l, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,65$ M, $[SO_3^{2-}]_0 = 0,1$ M et $pH_0 = 6,5$. $\varnothing = 1,5$

Si l'installation de blanchiment-fixage est importante et comprend une machine de traitement en continu, on peut relier l'unité de récupération de l'argent par flottation ionique directement à l'orifice d'évacuation de la cuve de fixage ou de blanchiment-fixage.

IV. 3. 3. 6. Effet du pH de la solution

Comme il a été montré aux chapitres I et II, le pH joue un rôle essentiel sur le bon déroulement de l'opération de fixage ainsi que sur la composition de la solution fixatrice.

Dans ce paragraphe, il s'agit d'étudier l'effet du pH sur le taux de récupération de l'argent par flottation ionique. Pour ce faire, nous avons fait varier le pH de la solution synthétique par addition de l'acide acétique. La valeur du pH des bains usés photographiques se situe généralement entre 3 et 9. Rappelons que pour des valeurs de pH inférieures à 3, il y a précipitation de Ag_2S . Les résultats obtenus à différents pH initiaux sont présentés sur la figure IV-11. On remarque que dans tout le domaine du pH étudié, le précipité d'argent garde ses propriétés de flottabilité. Par ailleurs, une diminution du taux de précipitation de l'argent est observée pour une valeur de pH égale à 8. Pour des valeurs de pH faibles le taux de précipitation est pratiquement le même et il est égal à environ 100 %. On peut dire aussi que l'optimum de récupération est situé entre pH 5 et pH 7.

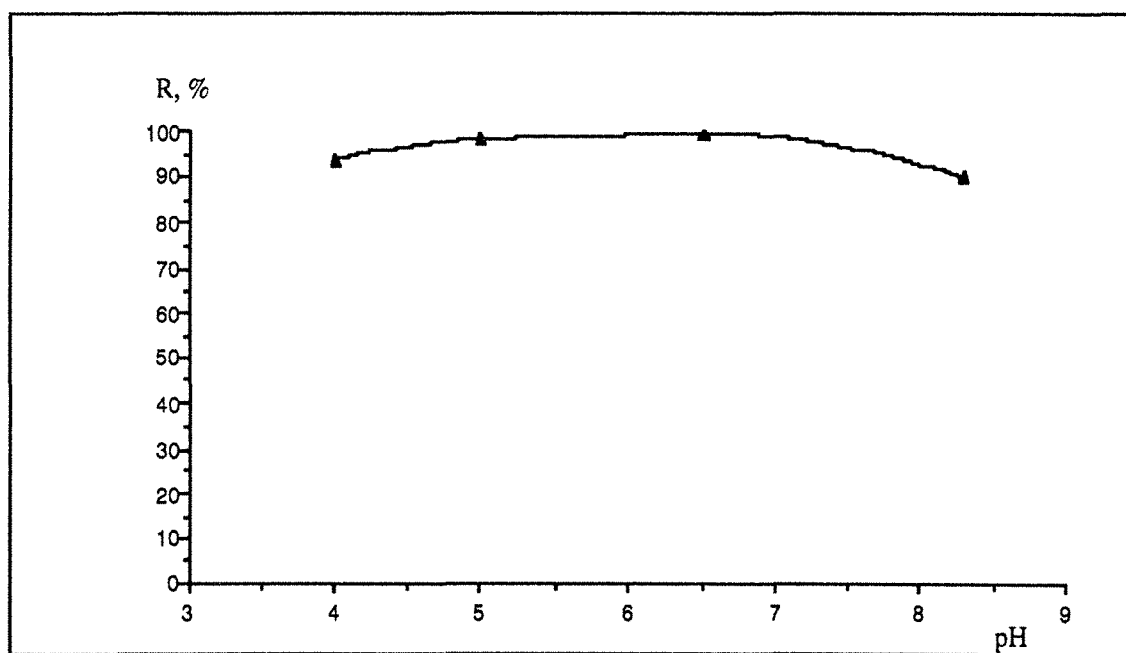


Figure IV. 11 : Effet du pH sur la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[\text{Ag}]_0 = 200 \text{ mg/l}$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,65 \text{ M}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,1 \text{ M}$. $\varnothing = 1,5$.

IV. 3. 4. Solution industrielle

Dans cette partie, on s'est proposé d'étudier la récupération de l'argent contenu dans les bains industriels de blanchiment-fixage usés. L'étude a concerné la solution EKTACOLOR RA-4 et la solution EKTACHROME R3 qui a déjà subi l'électrolyse en ECO-CELL.

L'objectif de l'étude est la détermination de l'influence des espèces (Fe-EDTA, produits organiques,... (cf §. I. 2)) présentes dans ces bains sur la récupération de l'argent, contenu dans les bains photographiques usés, par flottation ionique.

De la même façon que pour la solution synthétique, les paramètres étudiés sont :

- ⇒ cinétique de précipitation de l'argent,
- ⇒ effet de la concentration initiale en argent,
- ⇒ effet de la concentration initiale en collecteur.

L'effet de la dilution de l'Aerophine dans la soude, a été étudié lors de la récupération de l'argent contenu dans le bain ECKTACHROME R3 usé et électrolysé.

IV. 3. 4. 1. Solution industrielle concentrée en argent (EKTACOLOR R4)

La composition de la solution, récupérée à la sortie d'une cuve de blanchiment-fixage, est la suivante :

Ag	3,21 g/l
Fe _{total}	7,51 g/l
S ₂ O ₃ ²⁻	60 g/l
SO ₃ ²⁻	5 g/l
pH	6,5

IV. 3. 4. 1. 1. Cinétique de précipitation de l'argent

A la solution industrielle, KODAK EKTACOLOR RA-4, on ajoute l'Aerophine dans un rapport $\emptyset = 1$ par rapport à la concentration de l'argent et l'on fait varier le temps de précipitation. Après séparation liquide/solide sur papier filtre, le précipité blanc formé est séché puis pesé avant d'être analysé en argent et en fer; le filtrat est analysé en thiosulfate, sulfite, argent et fer. Les résultats sont consignés dans les tableaux IV. 6. a et IV. 6. b.

temps de précipitation, mn	Ag résiduel, mg/l	précipitation Ag, %	Teneur précipité % Ag	Fe, g/l	Teneur précipité % Fe
5	0,72	99,97	33,90	7,53	0,15
15	0,70	99,98	34,45	7,52	0,08
30	0,6	99,98	34,63	7,52	0,07
60	0,3	99,99	34,20	7,51	0,10

Tableau IV. 6. a : Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine, évolution de la composition de la solution industrielle, KODAK EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.

temps précipitation, mn	S ₂ O ₃ ²⁻ , M	SO ₃ ²⁻ , M
5	0,55	0,044
15	0,54	0,045
30	0,55	0,045
60	0,53	0,044

Tableau IV. 6. b : Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine, évolution de la concentration en thiosulfate et sulfite. $\emptyset = 1$.

On constate que la cinétique de précipitation de l'argent, par l'Aerophine ($\emptyset = 1$, la stoechiométrie) est rapide; 5 mn suffisent pour précipiter la quasi totalité de l'argent et atteindre une concentration résiduelle inférieure à celle imposée par la législation, sans modifier la concentration en fer et celles du sulfite et thiosulfate. Le précipité blanc formé est stable et titre environ 34 % Ag (valeur proche de celle calculée théoriquement); la teneur en fer dans le solide étant négligeable environ 0,1 % (limite de détection du dosage par spectrométrie d'absorption atomique), et ceci quel que soit le temps de conditionnement.

Remarque

Dans le cas des bains de blanchiment-fixage usés, on ne peut pas déterminer la concentration en argent à l'aide de la mesure du potentiel E_0 . En effet, en présence du Fe-EDTA la variation de E_0 en fonction de la concentration en argent est faible (cf § . II. 5).

IV. 3. 4. 1. 2. Influence de la concentration en collecteur

A 50 ml d'un échantillon de solution industrielle, on ajoute l'Aerophine de manière à avoir la valeur de \emptyset désirée par rapport à l'argent. Le conditionnement étant de 1 heure. Les

variations de la concentration en argent, en fer, en thiosulfate et en sulfite ainsi que la variation du pH en fonction de \emptyset sont données dans le tableau IV. 7. Les teneurs en fer et en argent dans le précipité sont consignées tableau IV. 8.

	Ag	R, %	Fe	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	pH
Solution mère	3,23 g/l	-	7,52 g/l	0,54 M	0,045 M	6,50
$\emptyset = 1$	0,3 mg/l	99,99	7,51 g/l	0,53 M	0,035 M	6,49
$\emptyset = 2$	0,3 mg/l	99,99	7,51 g/l	0,54 M	0,03 M	6,46

Tableau IV. 7 : Effet du ratio \emptyset sur la taux de précipitation de l'argent, solution industrielle KODAK EKTACOLOR RA-4.

\emptyset	Teneur précipité, % Ag	Teneur précipité, % Fe
1	33,94	0,05
2	33,75	0,05

Tableau IV. 8 : Influence du ratio \emptyset sur la composition du précipité issu de la solution industrielle KODAK EKTACOLOR RA-4.

L'analyse des tableaux ci-dessus montre que l'Aerophine, à $\emptyset = 1$, permet de précipiter sélectivement la totalité de l'argent contenu dans le bain de blanchiment-fixage industriel utilisé. La teneur de l'argent dans le précipité coïncide parfaitement avec celle calculée théoriquement.

IV. 3. 4. 1. 3. Test de flottation ionique

A concentration élevée en argent, le précipité formé garde ses propriétés de flottabilité. Cependant, le volume de la solution entraîné est élevé, environ 30 % du volume initial. Ceci est dû à la forte concentration en argent et au fait que la solution contient des produits organiques (Hydroquinone,...) qui sont moussants. Nous nous sommes confrontés au même problème en utilisant les appareils de flottation (WEMCO, MINIMET) employés pour la flottation des minerais.

On en conclut que pour les bains usés de blanchiment-fixage photographique concentrés en argent, la séparation liquide-solide par filtration serait préférable pour récupérer le précipité argent-collecteur si les volumes à mettre en œuvres sont moins importants. En effet, le précipité est facilement filtrable.

IV. 3. 4. 1. 4. Influence de la concentration initiale en argent

Dans la pratique industrielle, la concentration en argent peut varier à tout moment dans les solutions de blanchiment-fixage usés. Cette concentration est fonction des conditions de fixage et de la quantité des films traités. Il importe donc d'évaluer l'influence que peut avoir la variation de cette concentration sur la récupération par flottation ionique.

La solution EKTACOLOR RA-4, concentrée en argent, est diluée avec une solution titrant 0,1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , 0,07 M CH_3COOH et 7,50 g/l FeY^- de telle manière à avoir les concentrations désirées en argent (500, 200, 100, 50 et 5 mg/l) et garder la concentration des autres espèces constante. Comme les solutions sont diluées, la récupération du précipité est effectuée par flottation ionique.

La figure IV. 12 donne les variations de la récupération en argent en fonction de la concentration initiale de Ag pour $\emptyset = 1$ et un temps de conditionnement de 1 heure. Elle laisse apparaître que la récupération est totale pour une concentration initiale au moins égale à 200 mg/l. En dessous de cette concentration, il y a diminution du taux de récupération de l'argent. Les concentrations des autres espèces (fer, thiosulfate et sulfite) ainsi que la variation du pH restent inchangées quelle que soit la concentration initiale en argent.

Les valeurs du rendement calculées à l'aide de l'expression IV-2 (cf § IV. 3. 3. 4) sont portées sur la figure IV. 13. Le produit de solubilité du précipité étant égal à 11. Il est à noter également que pour le calcul de la force ionique, les concentrations du Fe-EDTA et des halogénures sont prises en compte. On constate que, pour des concentrations en argent supérieures ou égales à 100 mg/l, il existe un bon accord entre les rendements de récupération expérimentaux (cf fig IV. 12) et la quantitativité de la réaction de précipitation.

IV. 3. 4. 2. Solution industrielle EKTACHROME R3 ayant subi l'électrolyse

Le bain blanchiment-fixage usé KODAK EKTACHROME R3 que nous avons étudié a déjà subi une électrolyse en Eco-Cell, mais elle contient encore 200 mg/l.

La composition chimique de la solution est :

[Ag]	206,5 mg/l
[fer] total	3,71 g/l
[$S_2O_3^{2-}$]	0,5 M
[SO_3^{2-}]	0,06 M
pH	7,02

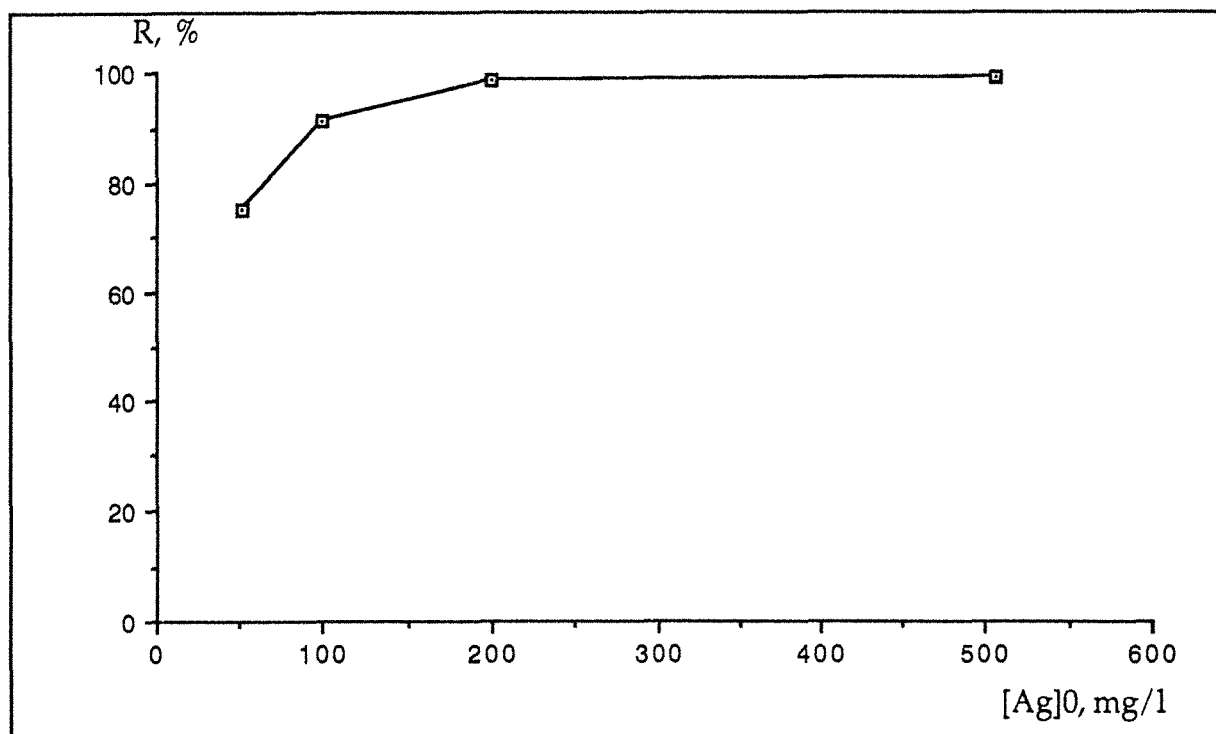


Figure IV. 12 : Effet de la concentration initiale de l'argent sur la récupération de l'argent par flottation ionique. bain industriel de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.

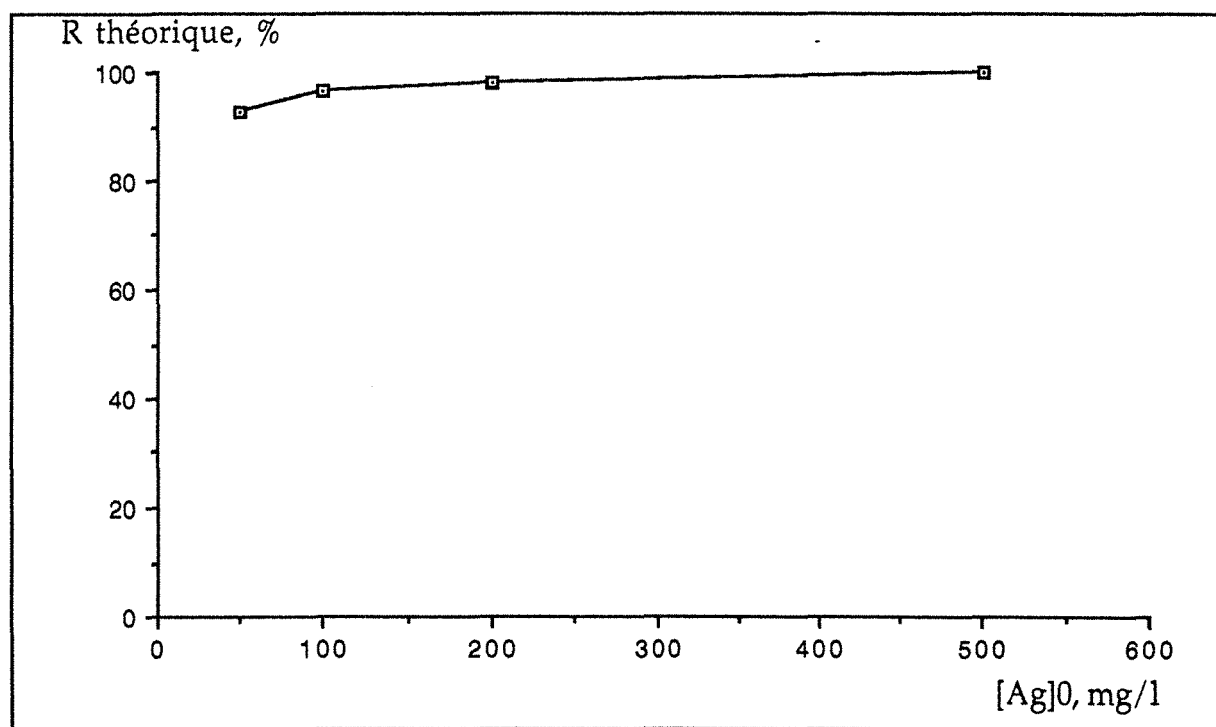


Figure IV. 13 : Evolution du taux de récupération théorique en fonction de la concentration initiale en agenet. Bain industriel de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.

IV. 3. 4. 2. 1. Précipitation de l'argent, cinétique et influence de la préparation du collecteur

A la solution industrielle, on ajoute l'Aerophine dans un rapport $\emptyset = 1$, puis on fait varier le temps de précipitation; le précipité étant récupéré par flottation ionique.

Les tableaux IV. 9 et IV. 10 donnent les taux de précipitation de Ag et Fe pour le collecteur dilué respectivement dans l'eau et dans une solution alcaline (eau + NaOH).

Temps, mn	taux de Ag précipité, %	Teneur précipité % Ag	Teneur précipité % Fe
5	95	32	0,12
30	96	31,3	0,22
60	98	32,1	0,16

Tableau IV. 9 : Cinétique de précipitation de l'argent et effet de la dilution du collecteur dans H₂O sur le taux de précipitation et la composition du concentré de flottation, $\emptyset = 1$, solution EKTACHROME R3 électrolysée.

Temps, mn	taux de Ag précipité, %	Teneur précipité % Ag	Teneur précipité % Fe
5	94	30,5	0,12
30	97	31,7	0,16
60	97,5	32,1	0,19

Tableau IV. 10 : Cinétique de précipitation de l'argent et effet de la dilution du collecteur dans H₂O + NaOH sur le taux de précipitation et la composition du concentré de flottation, $\emptyset = 1$, solution EKTACHROME R3 électrolysée.

Ces tableaux laissent apparaître que la soude n'a aucun effet sur le taux de précipitation de l'argent. On constate aussi que la cinétique de précipitation est rapide (5 mn suffisent pour précipiter 96 % de Ag). En augmentant le temps de conditionnement, le taux de précipitation de l'argent est amélioré; cependant, la teneur en fer dans le précipité augmente, mais elle reste tout de même très faible, ce qui indique que la précipitation de fer est lente.

IV. 3. 4. 2. 2. Effet de la dilution du collecteur

Dans le tableau IV. 11 sont consignés les taux de récupération de l'argent en fonction du rapport \emptyset (par rapport à la concentration en Ag). Le collecteur est ajouté à la solution sans être

dilué, le temps de conditionnement étant de 60 mn et la séparation L/S est effectuée par filtration. On constate que l'Aerophine non diluée permet, à $\emptyset = 1$ (stœchiométrie), de précipiter la totalité de l'argent contenu dans le bain photographique usé et la concentration en fer n'a pratiquement pas changé. La réaction est donc très quantitative.

\emptyset	Ag, mg/l	R, %	Fe, g/l	pH
1	0,6	99,7	3,79	7,09
3	0,2	99,9	3,82	7,11
6	0,1	99,95	3,77	7,13
9	0,1	99,95	3,77	7,11

Tableau IV. 11 : Effet du ratio \emptyset , Aerophine non diluée, solution EKTACHROME R3 usée et électrolysée Conditionnement 1 heure, séparation L/S par filtration.

La figure IV. 14 présente les taux de récupération de l'argent, par flottation ionique, en fonction de la dilution de l'Aerophine dans l'eau. Les tests ont été effectués à $\emptyset = 1$, pour un temps de conditionnement de 1 heure. Le temps de flottation ionique égale à 5 mn. L'analyse de la figure montre que quelle que soit la dilution, le taux de récupération de l'argent et la sélectivité vis à vis du fer sont presque identiques.

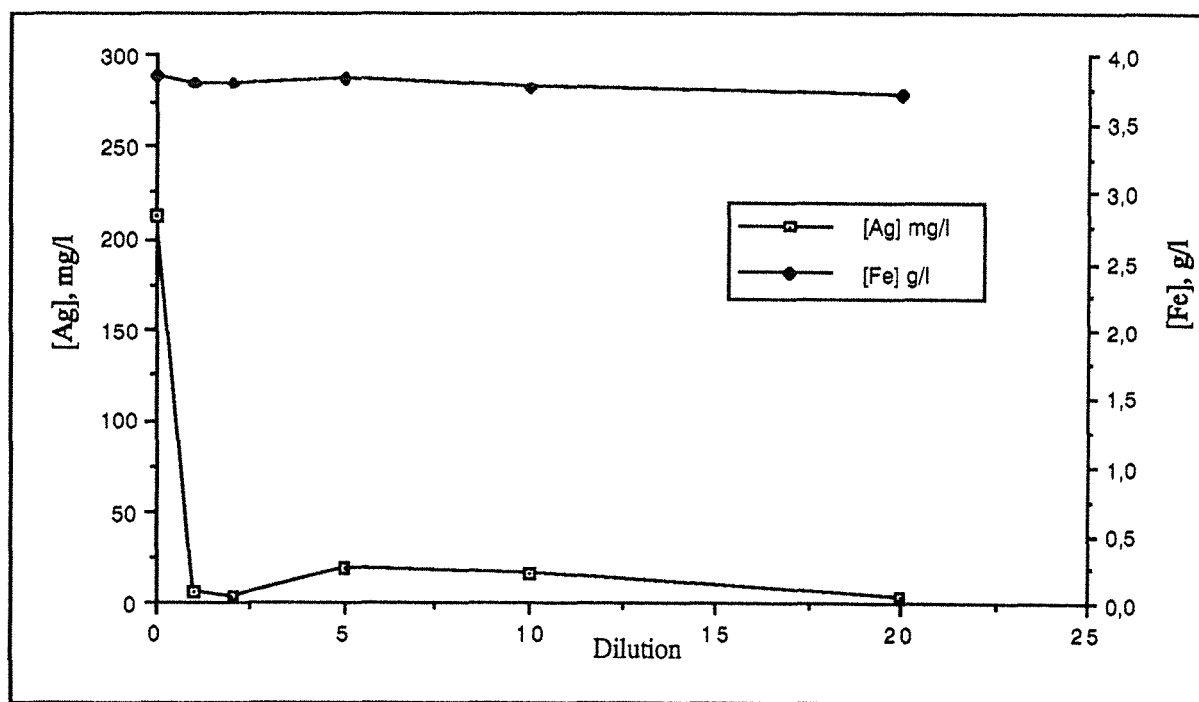


Figure IV. 14 : Effet de la dilution du collecteur sur la récupération de l'argent par la flottation ionique, solution EKTACHROME R3 usée et électrolysée.

IV. 3. 4. 2. 3. Effet de la concentration en collecteur

On ajoute à la solution industrielle l'Aerophine diluée à $5 \cdot 10^{-3}$ M dans l'eau de telle manière à avoir des valeurs de \emptyset variant de 1 à 6. Le temps de conditionnement est de 1 heure. Le volume total de la solution est 250 ml. Le temps de flottation étant de 5 mn environ.

La figure IV. 15 présente l'évolution de la récupération de l'argent et du fer en fonction de \emptyset . Elle montre que pour $\emptyset = 1$, le taux de récupération de Ag est de 99 % et des concentrations résiduelles inférieures à celle exigée par les normes (1 mg/l) sont obtenues. Quelle que soit la valeur de \emptyset , le rendement de la flottation ionique est d'environ 100 % et la teneur du précipité en argent est de 32,5 % (figure IV. 16). La teneur en fer, est quant à elle négligeable (< 0,2 %). Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en collecteur entraîne une augmentation de la coprécipitation du fer.

Les variations des concentrations en FeY^- et FeY^{2-} sont données figure IV. 17 On constate que pour $\emptyset = 1$, il y a une diminution de la concentration en ferreux-EDTA, alors que celle du ferri-EDTA est pratiquement inchangée.

Sur la figure IV. 18 sont représentées les variations des concentrations en thiosulfate et du pH en fonction de \emptyset . On constate qu'elles restent inchangées, quelle que soit la valeur de \emptyset . La concentration en sulfite n'est pas représentée à cause de la non reproductibilité des résultats lors du dosage volumétrique.

IV. 3. 5. Conclusion

Il ressort des résultats obtenus que la flottation ionique de l'argent par l'Aerophine peut être utilisée comme procédé d'épuisement des bains blanchiment-fixage usés ayant subi une électrolyse. Elle peut être réalisée à différents pH et températures. De plus, elle peut être adaptée à une grande gamme de concentrations en argent. La présence du fer-EDTA en forte concentration dans les solutions n'inhibe pas la précipitation de l'argent

Des concentrations résiduelles en argent inférieures à celles imposées par la législation, ont été obtenues. Le collecteur réagit d'une manière sélective avec l'argent, la stœchiométrie étant de 1:1. En effet, après récupération de l'argent, la composition chimique de la solution n'a pratiquement pas changé.

Le précipité issu de la solution synthétique titre environ 34 % en argent. Celui obtenu à partir des solutions industrielles titre environ 32 % Ag.

La poursuite du travail consiste à récupérer l'argent contenu dans le précipité. Pour ce faire, Une caractérisation physico-chimique de ce précipité a été nécessaire.

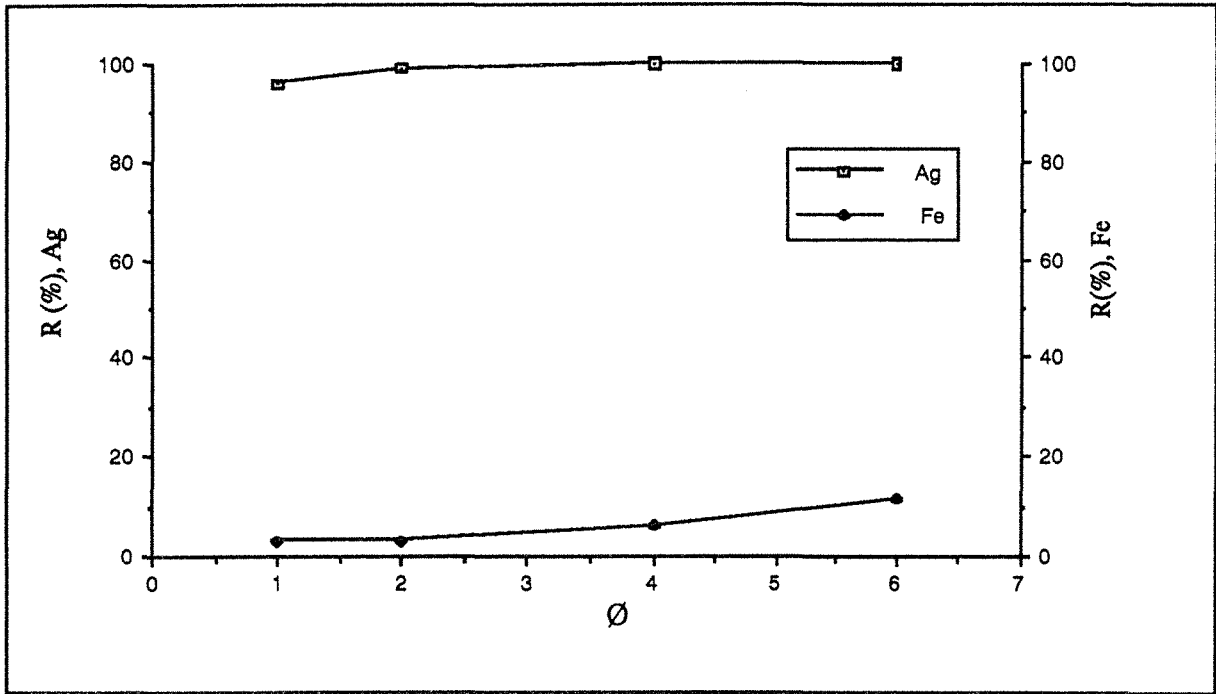


Figure IV. 15 : Effet du ratio \emptyset sur la récupération de l'argent par la flottation ionique, solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.

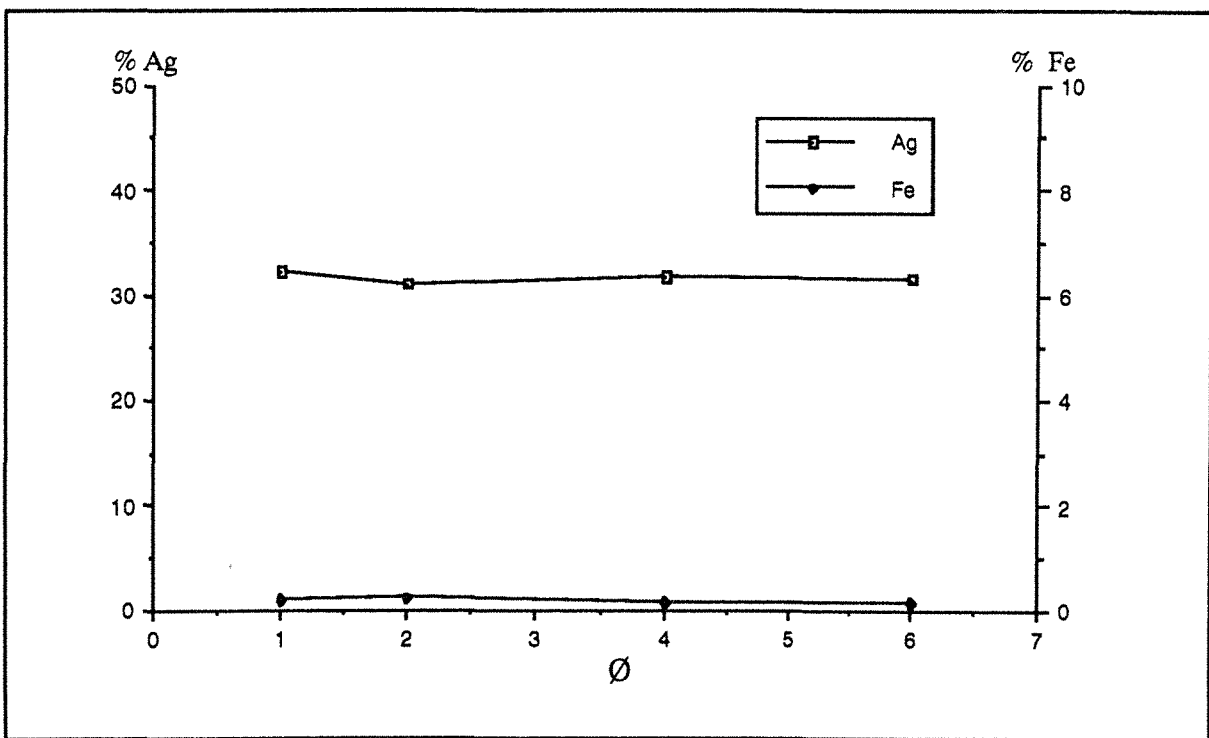


Figure IV. 16 : Composition du précipité de flottation en fonction de \emptyset , solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.

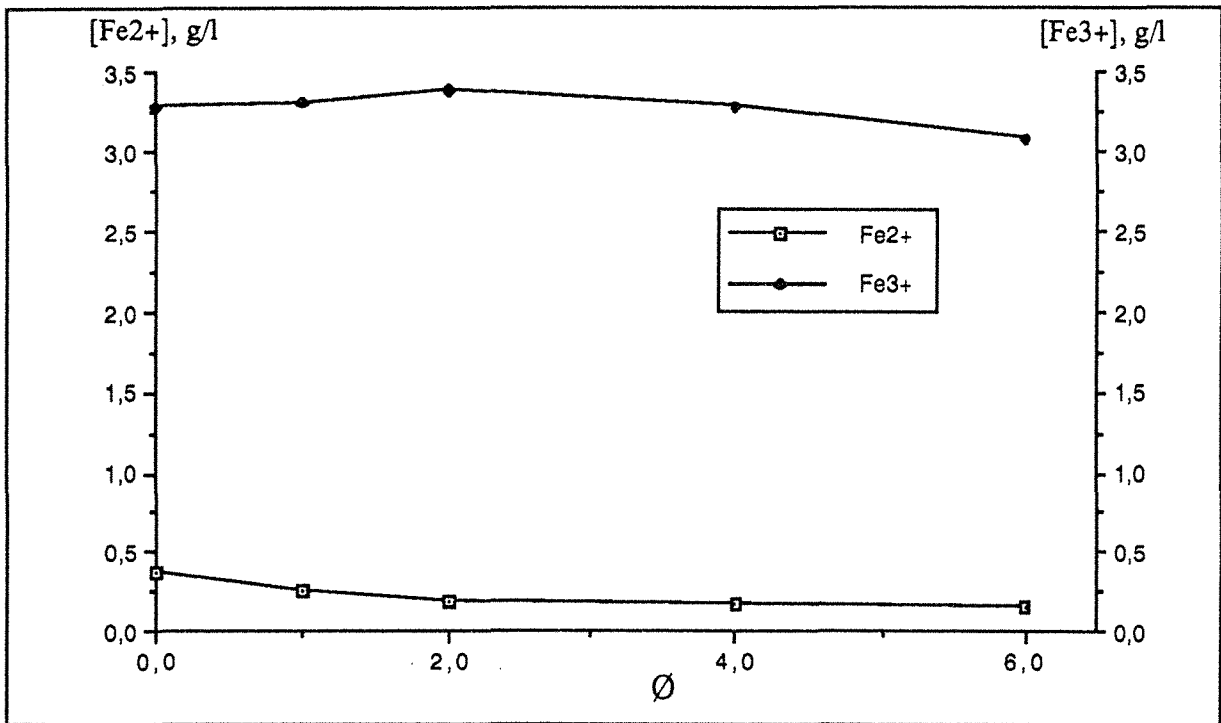


Figure IV. 17 : Effet du ratio \emptyset sur la précipitation du Fe-Y^{2-} et Fe-Y^- Solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.

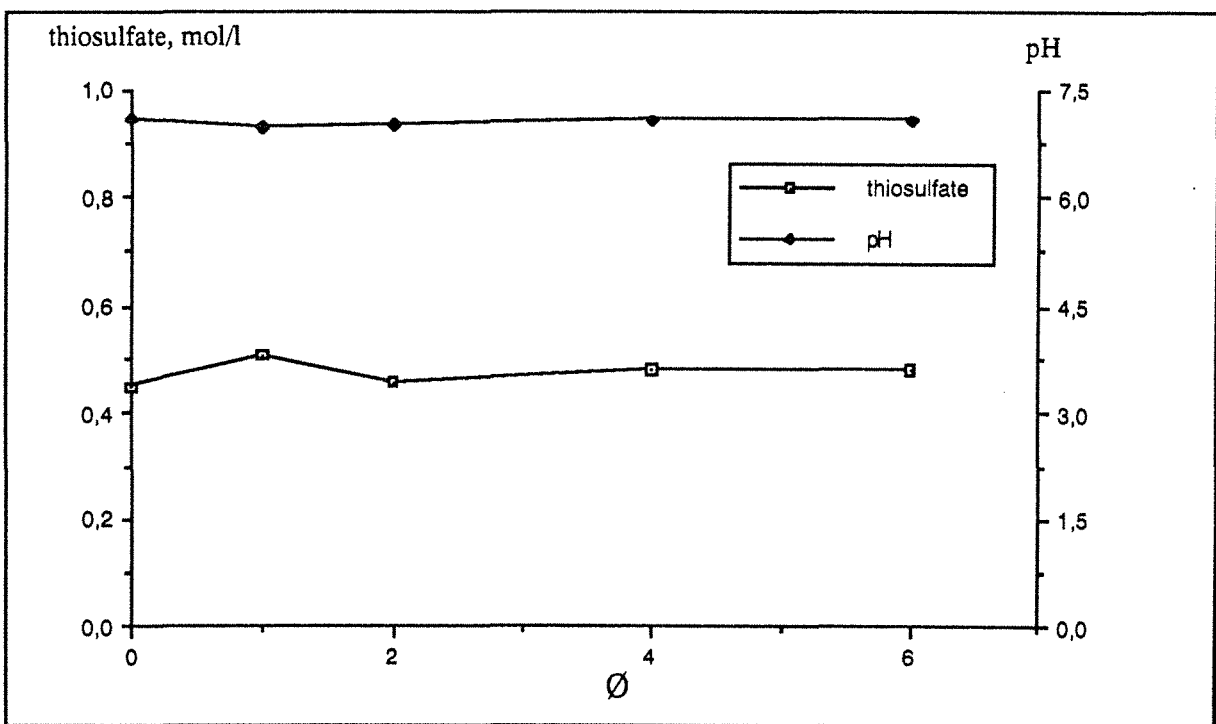


Figure IV. 18 : Effet du ratio \emptyset , évolution du pH et de la concentration en thiosulfate, Solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.

IV. 4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU PRECIPITE ARAGENT-AEROPHINE

IV. 4. 1. Introduction

Différentes méthodes d'analyses (chimiques, radiocristallographiques, microscope électronique à balayage et spectrométrie infrarouge) ont été employées pour la caractérisation des phases précipitées au cours de la récupération de l'argent des bains photographiques usés. Il s'agit des précipités d'argent obtenus, pour $\varnothing = 1$, à partir de la solution synthétique, du bain blanchiment-fixage usé KODAK EKTACOLOR RA-4 et du bain blanchiment-fixage usé KODAK EKTACHROME R3 ayant subi l'électrolyse en Eco-Cell.

L'observation macroscopique de ces précipités montre qu'ils sont homogènes et aucune distinction ne peut se faire entre les trois précipités.

IV. 4. 2. Analyse radiocristallographique

Les analyses radiocristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre CGR, type Jobin et Yvon, opérant à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) monochromatisé. L'échantillon à examiner est porphyrisé de manière à éviter une orientation préférentielle des plans h, k, l. La diffraction des rayons X s'effectue alors selon la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{IV-7})$$

Où :

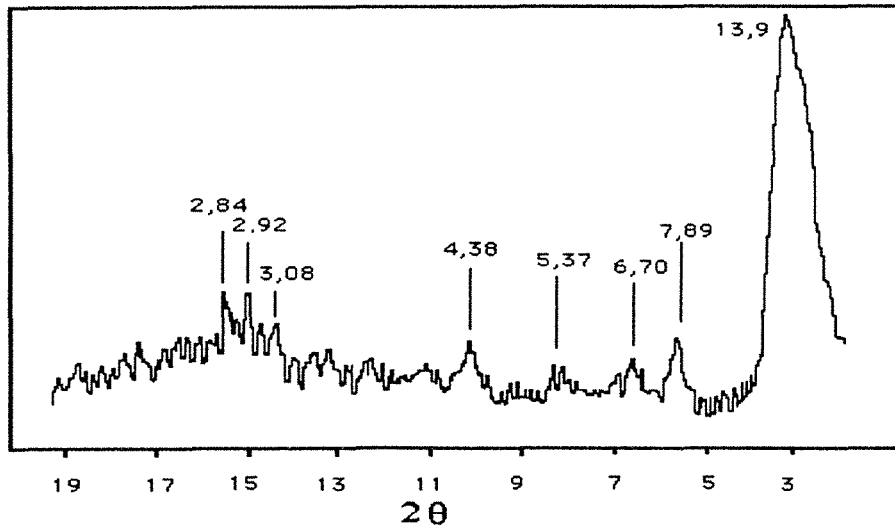
λ = longueur d'onde des RX incidents;

n = ordre de la raie diffractée;

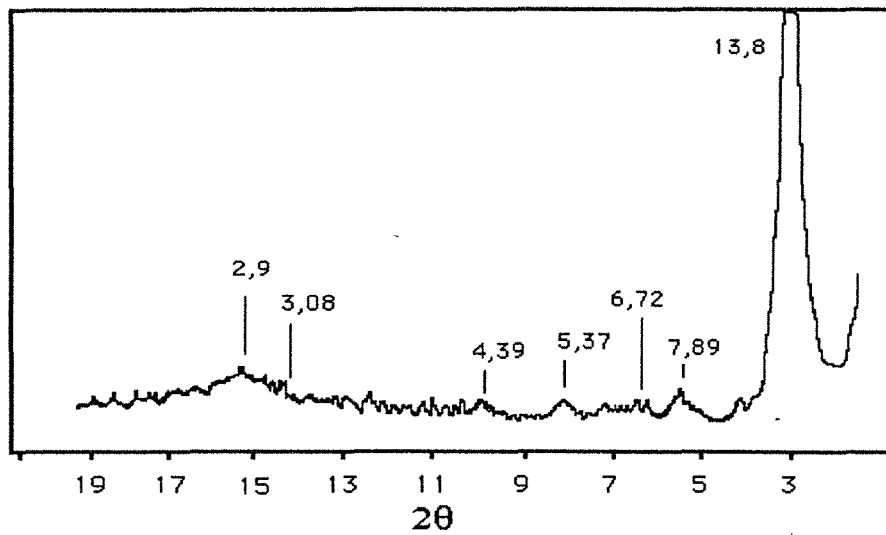
d = distance inter-réticulaire du cristal;

θ = angle de diffraction

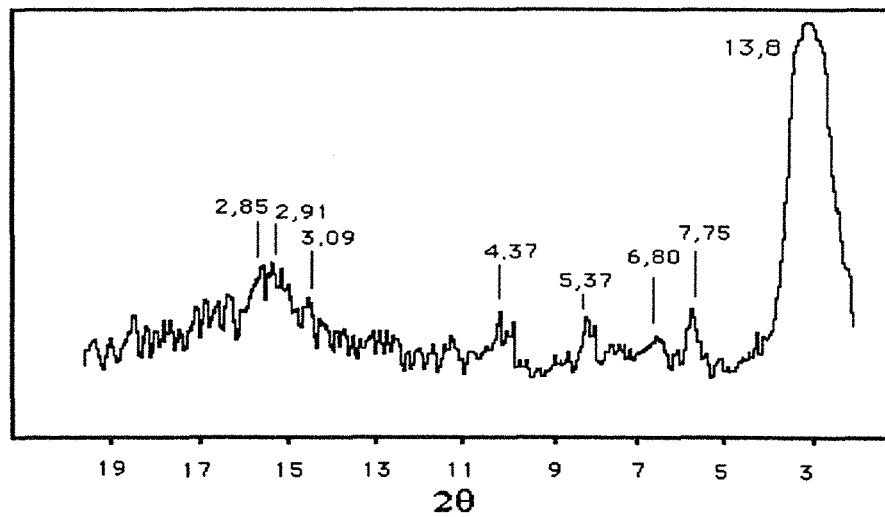
Les diffractogrammes des trois précipités d'argent sont présentés sur la figure IV. 19. On constate qu'ils sont identiques et révèlent l'existence d'une seule phase. On en déduit aussi que le précipité formé par l'argent et l'Aerophine est cristallisé sous forme d'une structure lamellaire. Les plans les plus développés présentent entre eux une distance de $13,8 \text{ \AA}$.



a : précipité issu de la solution synthétique



b : précipité issu du bain EKTACHROME R3 usé et électrolysé



c : précipité issu du bain EKTACOLOR RA-4 usé

Figure IV. 19 : Diffractogrammes R-X réalisés sur les précipités d'argent-collecteur.

IV. 4. 3. Analyses au microscope électronique à balayage (MEB)

Des analyses au microscope électronique à balayage, (F.B. Cambridge Stereoscan du Service Commun de Microanalyse de la faculté des sciences, Université de Nancy I) équipé d'un détecteur de photons X par dispersion d'énergie Si-Li (Princeton), sont faites sur les précipités d'argent issus des solutions synthétique et industrielles. Les spectres et les photos obtenus sont illustrés par les planches IV. 1 et IV. 2. L'analyse des spectres confirme l'homogénéité du précipité. Les photos montrent que les grains sont très fins et agglomérés.

La comparaison des photos et des spectres confirme qu'il n'y a aucune différence entre les précipités d'argent obtenus à partir de la solution synthétique, du bain blanchiment-fixage usé Kodak EKTACOLOR RA-4 et du bain blanchiment-fixage usé Kodak EKTACHROME R3 ayant subi l'électrolyse en Eco-Cell.

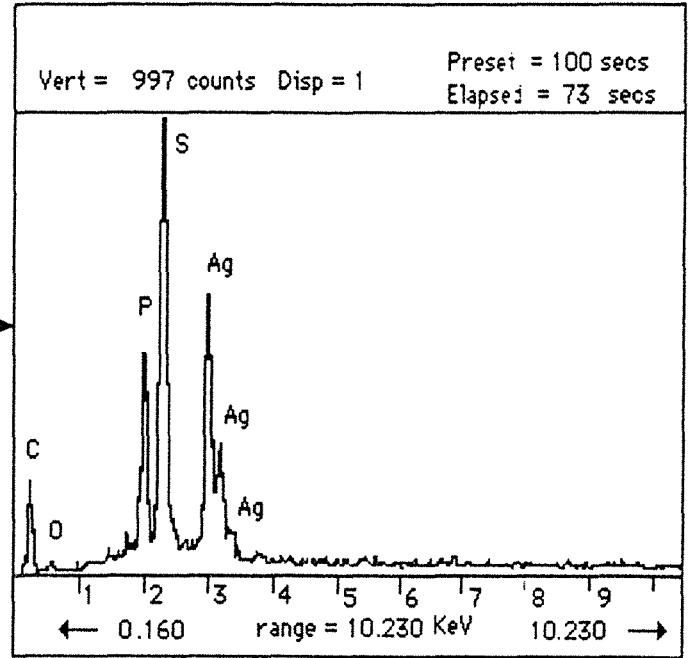
IV. 4. 4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS88, équipé d'un détecteur DTGS (Deuterium Trilycine Sulfide) pour l'obtention des spectres en transmission et d'un détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) pour les spectres en réflexion diffuse. Chaque spectre a été enregistré avec un nombre d'accumulations de 200, entre 2000 et 600 cm^{-1} . Les analyses par réflexion diffuse ont été effectués sur 70 mg du précipité séché sous azote et dilué dans 370 mg de bromure de potassium finement broyé. Tandis que pour les analyses par transmission, seulement 2 mg d'échantillon ont été dilués dans 150 mg de bromure de potassium.

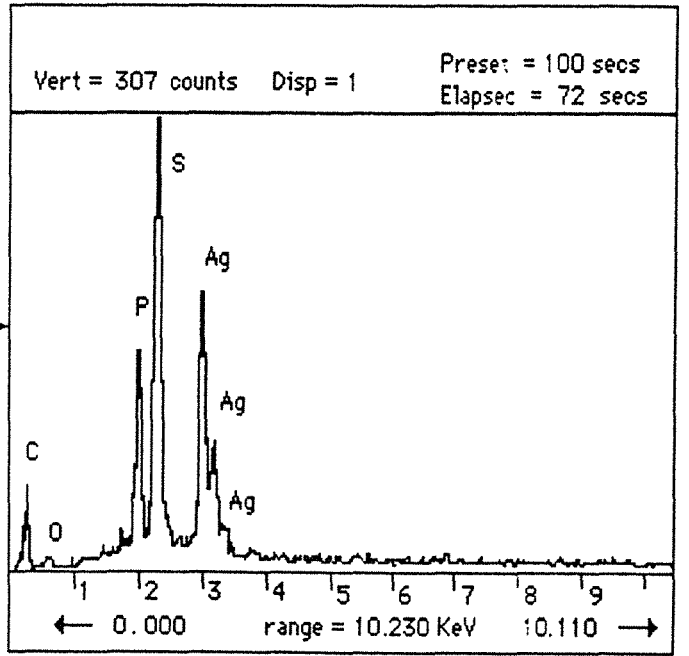
La figure IV. 20. a, présente le spectre de l'analyse par Absorption Infrarouge en transmission de l'Aerophine en phase aqueuse, et les figures IV. 20. b, IV. 20. c et IV. 20. d ceux obtenus en réflexion diffuse des trois précipités. L'attribution des différentes bandes est donnée dans le tableau IV. 12. Il est à noter que les spectres obtenus par analyse infrarouge en transmission effectuée sur les précipités sont identiques à ceux obtenus en réflexion diffuse.

L'analyse des spectres montre qu'il y a une reproduction parfaite des bandes du collecteur dans les spectres des trois précipités; la bande 1742 cm^{-1} est attribuée à la liaison Ag-S. Par ailleurs, pour les précipités issus du bain blanchiment-fixage usé Kodak EKTACOLOR RA-4 et du bain blanchiment fixage-usé Kodak EKTACHROME R3 ayant subi l'électrolyse en Eco-Cell deux bandes apparaissent à 1650 et 1538 cm^{-1} . Elles sont attribuées à l'adsorption d'un composé contenant de l'azote et du carbone sur le précipité. En effet, l'analyse chimique globale de ce dernier a montré une augmentation de la teneur en ces éléments; les résultats sont consignés dans le tableau IV.13.

PLANCHE IV. 1.

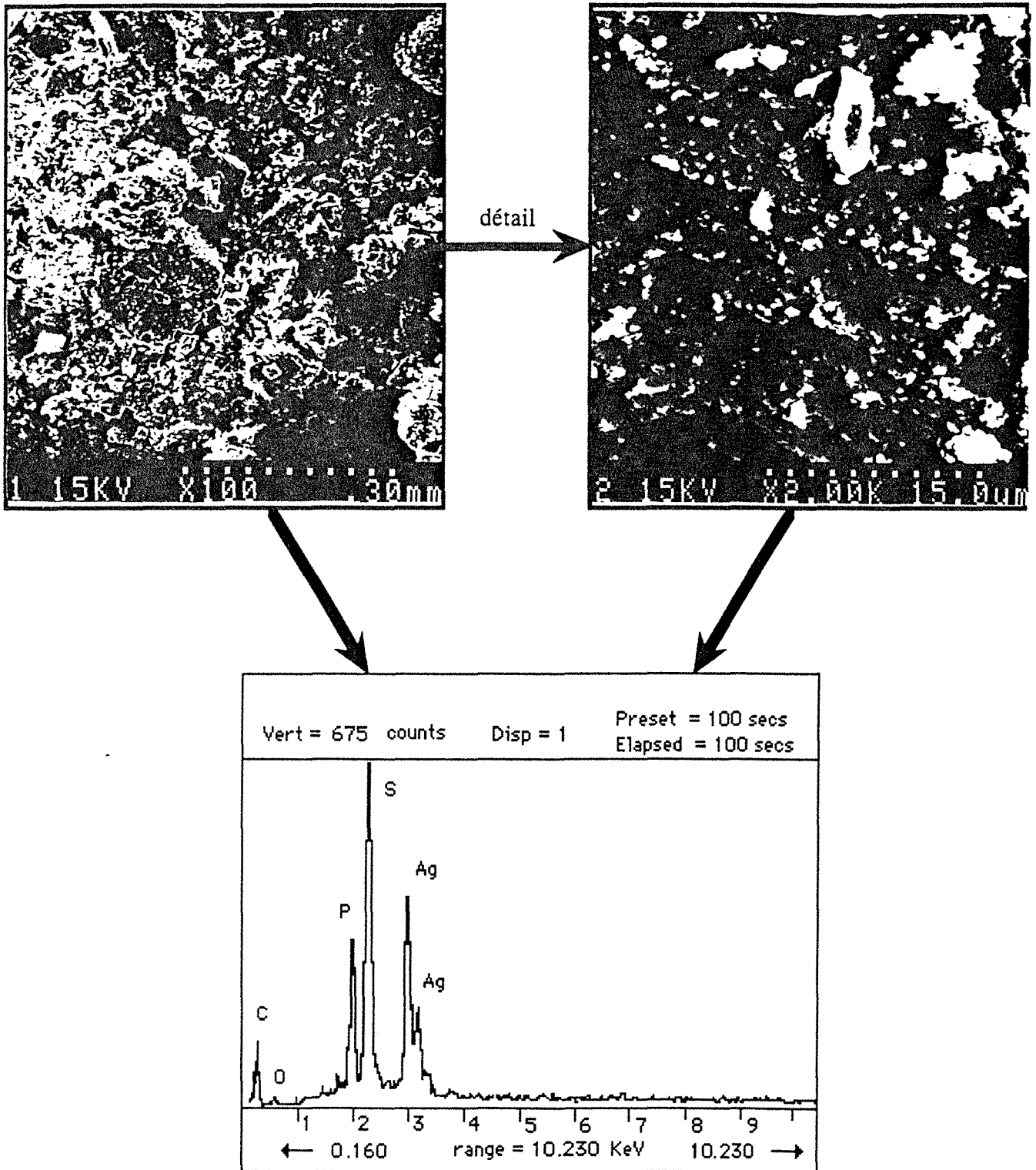


A : Microphotographie du précipité issu de la solution synthétique (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.



B : Microphotographie du précipité issu du bain de blanchiment-fixage EKTCHROME R3 utilisé et électrolysé en Eco-Cell (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.

PLANCHE IV. 2.



Microphotographie du précipité issu du bain de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4 usé (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.

Absorbance (AU)

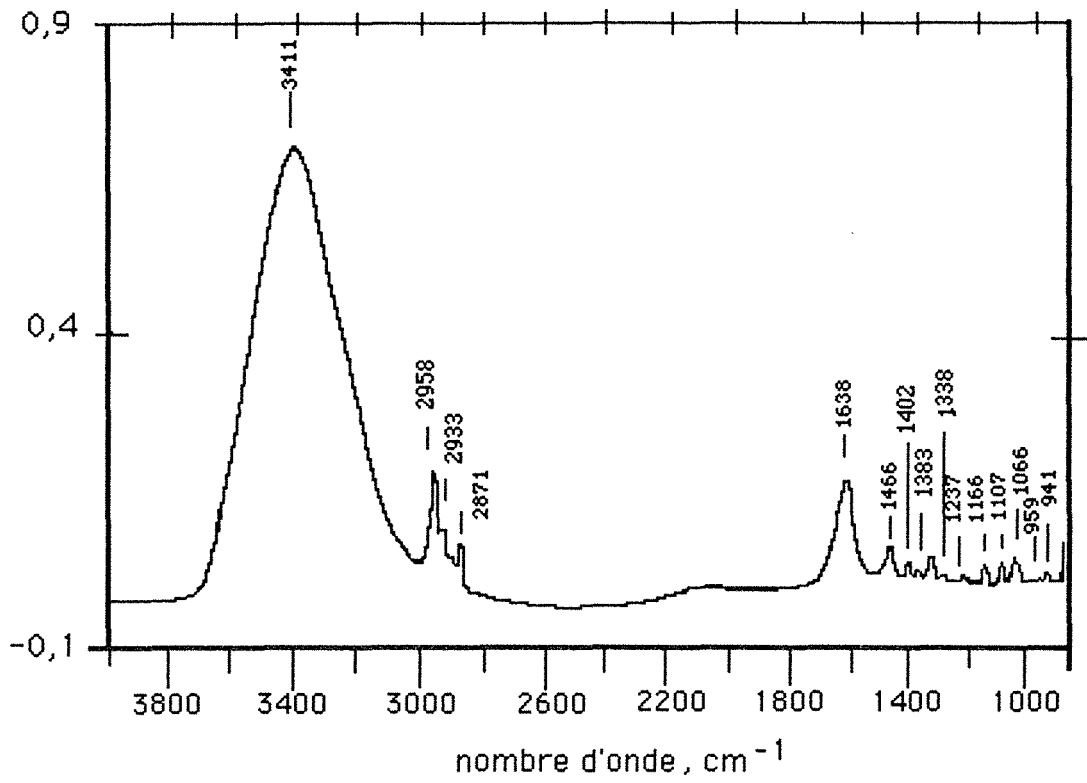


Figure IV. 20-a : Spectre infra-rouge en transmission réalisé sur le collecteur en phase aqueuse.

Absorbance (AU)

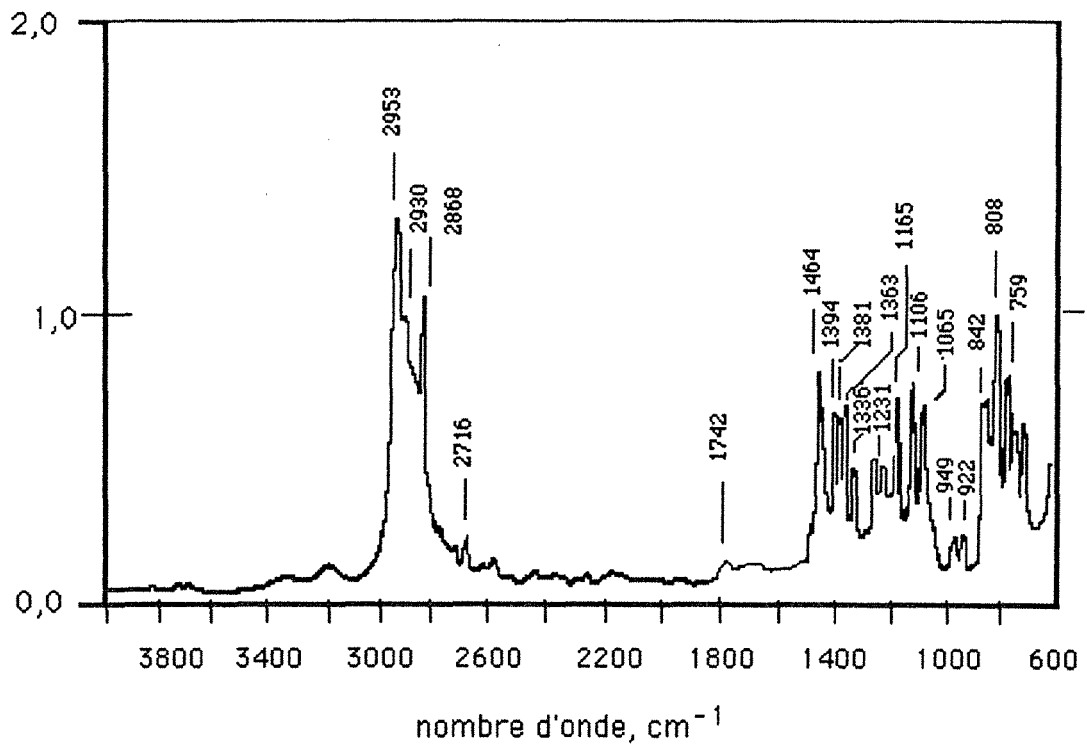


Figure IV. 20 - b : Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu de la solution synthétique.

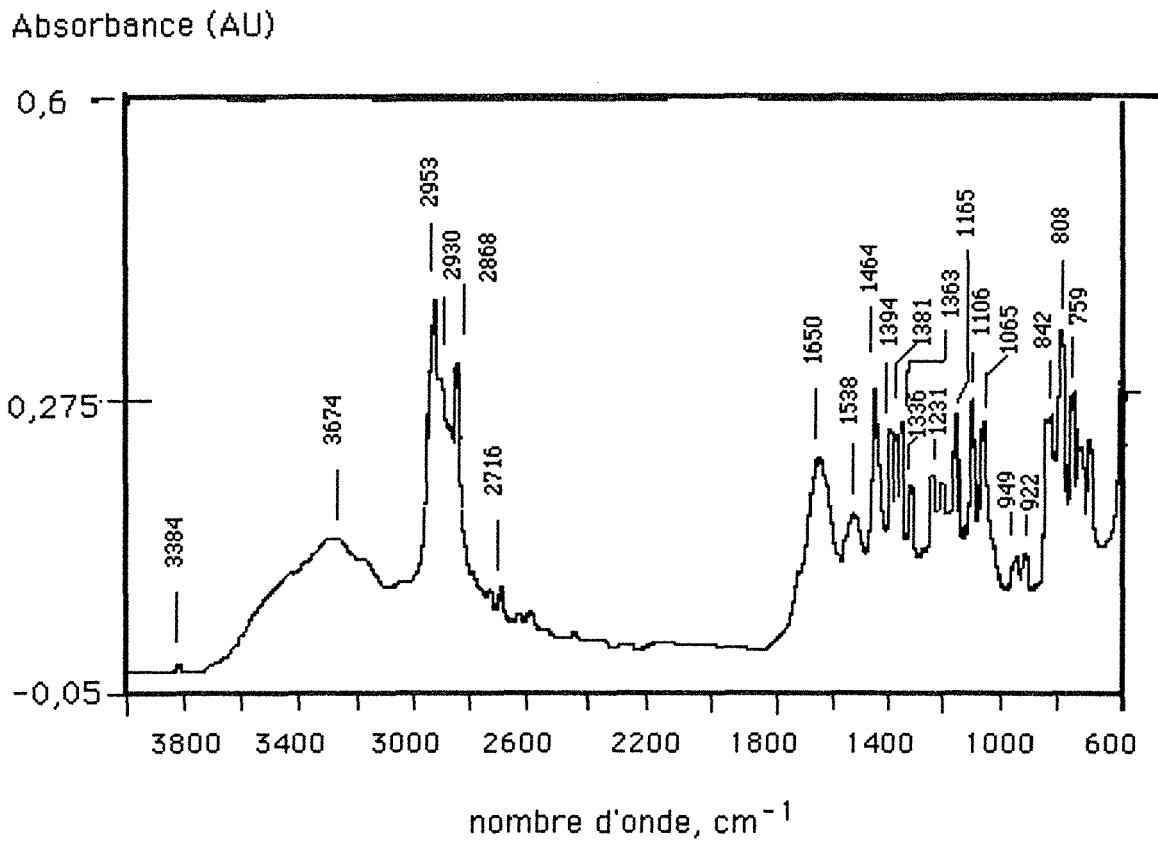


Figure IV. 20-c : Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu du bain EKTACHROME R3 utilisé et électrolysé.

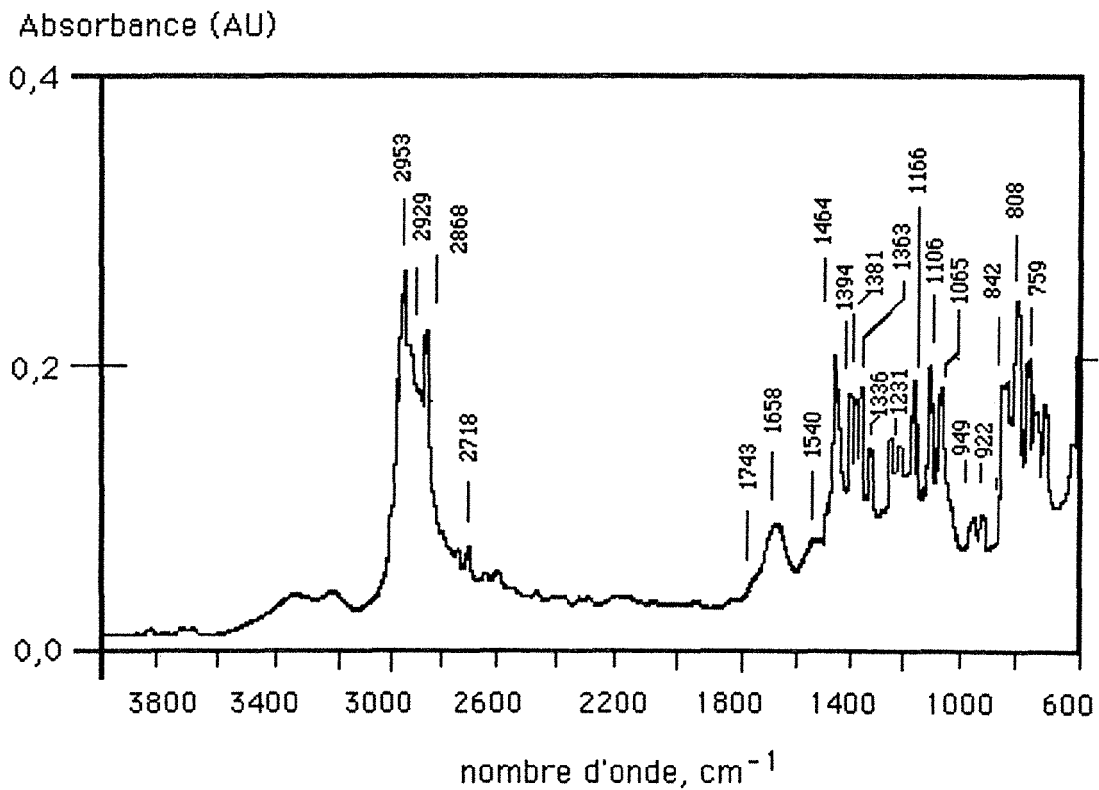


Figure IV. 20-d : Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu du bain Ektacolor RA-4 utilisé

fréquence, cm-1	nature de vibration
3411	eau
296	CH ₃ asy
2925	CH ₂ asy
2890	CH
2855	CH ₂ sym
2716	¹³ C-H
2600-2500	S-H
1743	Ag-S
1638	eau
1467	CH ₂ aliph
1460	C-H asy
1380	CH ₃ sy
1395 et 1365	-C-(CH ₃) ₃ sy
1385 et 1375	-C-(CH ₃) ₂ sy
1215 et 1195	-C-(CH ₃) ₂ (C quaternaire)
1055-950	P-O-C alkyl
980	P=S
750-650	P-C
620-510	P-S
558-553, 571-548	P=S

Tableau IV. 12 : Attribution des bandes d'absorption infra-rouge de l'Aerophine et du précipité argent-Aerophine.

précipité	Ag	Fe	C	N	S
synthétique	34	0	30,13	0	20
EKTACHROME R3 usé et électrol	32,20	0,2	32,04	0,78	21,10
EKTACOLOR RA-4 usé	33,94	0,05	31,15	0,26	20,04

Tableau IV. 13 : Composition chimique globale du précipité Ag-Aerophine issu de la solution synthétique et des solutions industrielles de blanchiment-fixage usés, teneur en %.

D'après les analyses ci-dessus, on remarque que pour les bains industriels, les valeurs des concentrations en carbone et en azote sont élevées par rapport à celle du fer. Ceci indique qu'en plus de la légère précipitation du fer il y a adsorption de certains produits organiques du bain révélateur qui contaminent le bain de blanchiment-fixage usé. Ce phénomène est intéressant dans la mesure où l'on peut à la fois récupérer l'argent contenu dans les bains photographiques usés et les dépolluer de la matière organique qu'ils contiennent.

IV. 4. 5. Conclusion

Les observations morphologique, chimique et cristallographique de la phase précipitée argent-collecteur ont montré qu'il y a formation d'une phase solide argentifère qui est d'un point de vue chimique et cristallographique, homogène. Dans le cas des bains industriels usés de blanchiment-fixage, il semble que la récupération de l'argent s'accompagne de l'adsorption sur le précipité des produits organiques du bain révélateur qui contaminent le bain.

IV. 5. RECUPERATION DE L'ARGENT DU CONCENTRE DE FLOTTATION

IV. 5. 1. Introduction

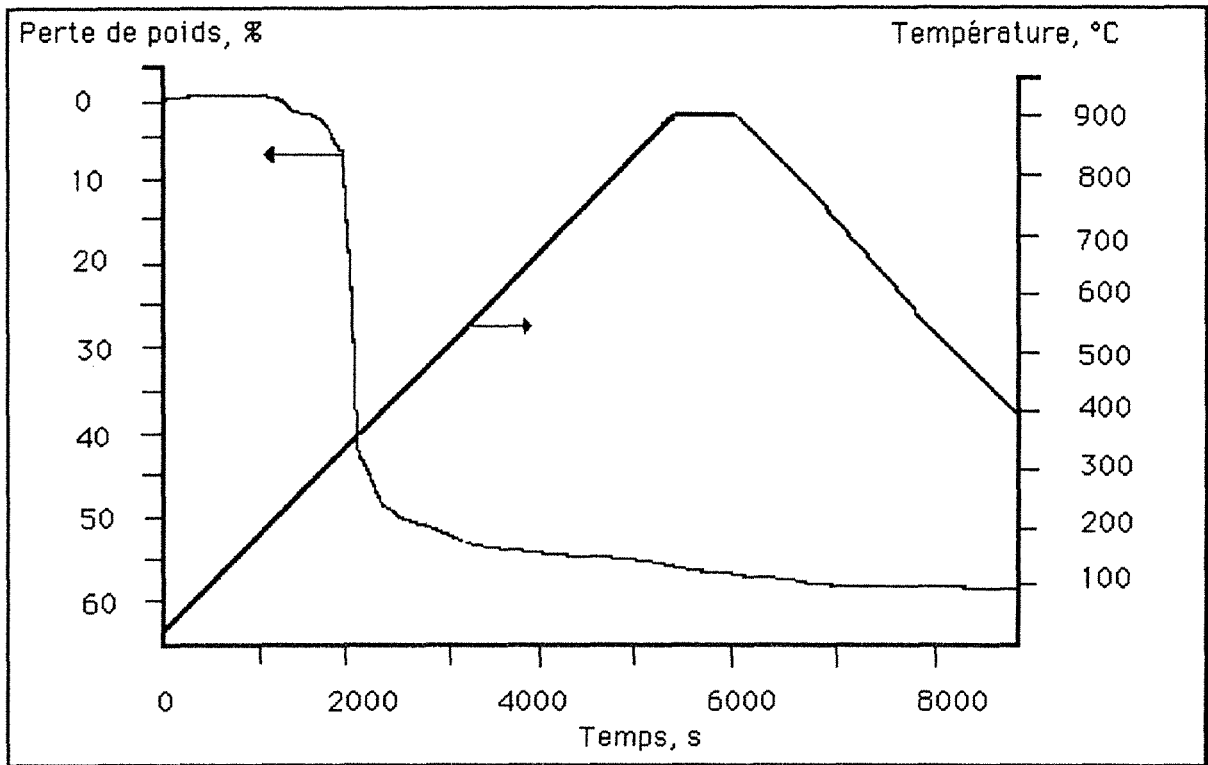
La méthode que nous avons adoptée pour récupérer l'argent contenu dans le précipité Ag-Aerophine est le traitement thermique. Afin de déterminer la température à laquelle on obtient l'argent métal et d'élucider les réactions qui se produisent lors du traitement thermique du précipité d'argent, on a effectué différentes analyses: chimique, thermogravimétrique (ATG) et au MEB.

IV. 5. 2 . Analyse thermogravimétrique

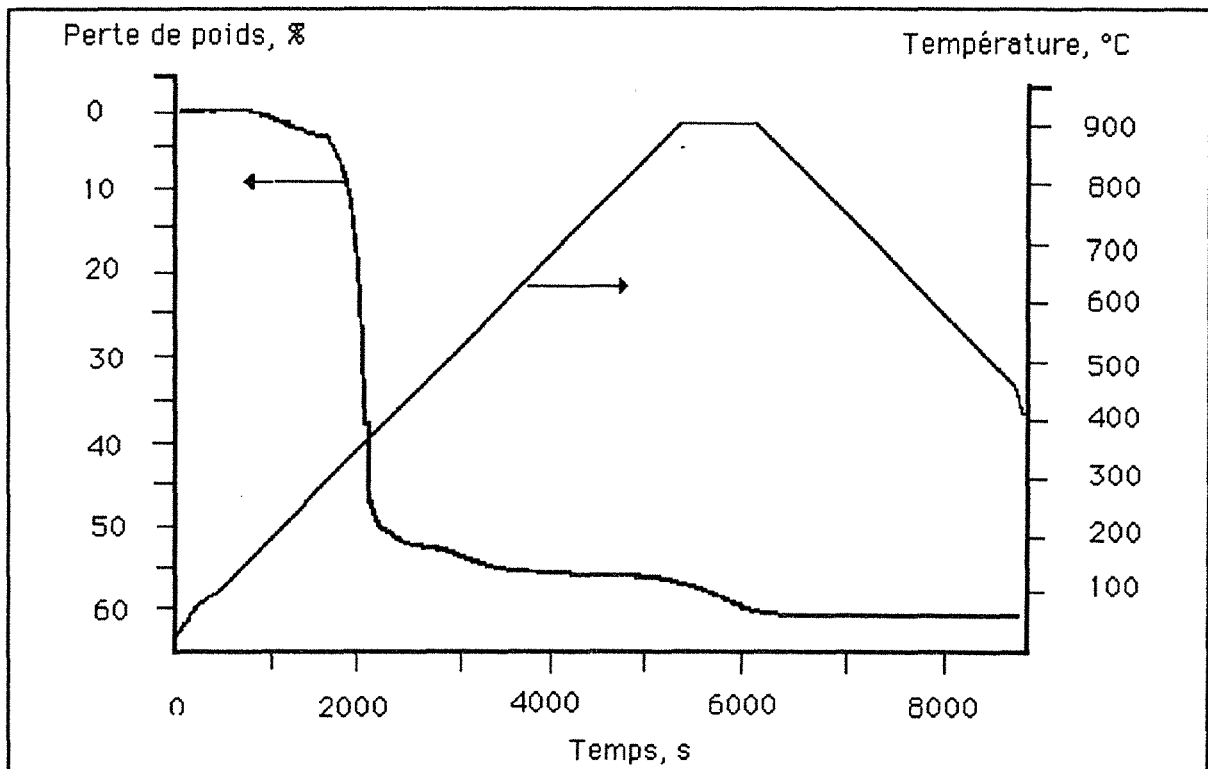
L'analyse thermogravimétrique " ATG " est réalisée par une thermo-balance type SETARAM G 85 , d'une sensibilité $\approx 0,01$ mg, reliée à un système d'acquisition H. P (Labo Chimie minérale, Nancy I). Les tests sont effectués sur une prise d'essai d'environ 100 mg , avec un débit d'air de 3 l/h et une montée libre de température de l'ordre de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{mn}$ jusqu'à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'expérience est arrêtée dès que la perte de poids est stabilisée. Les courbes ATG obtenues pour les précipités issus de la solution synthétique et du bain blanchiment-fixage usé KODAK EKTACOLOR RA 4 sont données dans la figure IV. 21. Elles décrivent la perte en poids de l'échantillon en fonction de la température. On en déduit que le précipité est anhydre; en effet, aucune perte en poids n'est observée entre 100 et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, toute la matière organique est consommée. La perte de poids correspondant à l'obtention de l'argent métal se manifeste à partir de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Il importe de noter que les courbes ATG sont identiques pour les précipités obtenus en milieu synthétique ou en milieu industriel.

Pour élucider les réactions chimiques se produisant à différentes températures, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes dans un four horizontal, afin de pouvoir éviter tout dépôt de condensat sur la nacelle comme c'est le cas lors de l'ATG.



a : précipité issu de la solution synthétique.



b : précipité issu du bain EKTACOLOR RA-4 utilisé.

Figure IV. 21: Résultats de l'A.T.G en montée libre de température, $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, sous atmosphère d'air 3 l/h.

IV. 5. 3. Traitement thermique en isotherme du précipité d'argent-Aerophine

Le dispositif expérimental, utilisé pour le traitement thermique isotherme du précipité Ag-Aerophine, est représenté figure IV. 22. Il s'agit d'un four horizontal comprenant un circuit de purification des gaz (destiné à éliminer l'eau), un réacteur suivi d'un système de condensation et un circuit de neutralisation des gaz non condensés. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine, est pesé avant et après chaque essai de façon à calculer sa perte de poids. Les essais sont effectués sous atmosphère d'air, débit 3 l/h. Chaque traitement thermique produit un résidu et un condensat. Les condensats, déposés sur le réacteur ou le doigt de condensation, sont récupérés après chaque essai pour être examinés.

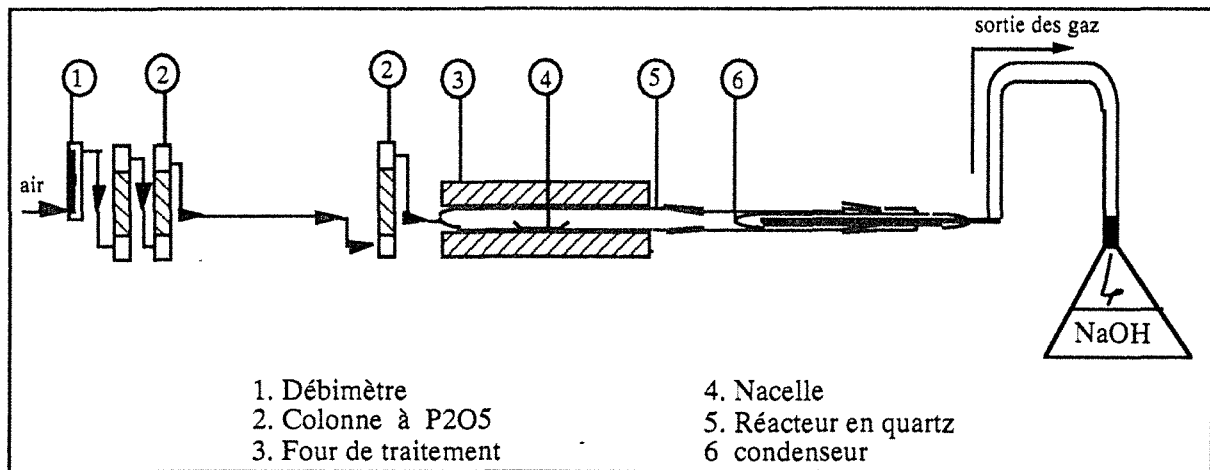


Figure IV. 22 : Schéma du dispositif de traitement thermique.

Les traitements thermiques isothermes respectivement à 350, 500, 800 et 900 °C sont effectués sur le précipité obtenu à partir de la solution industrielle Kodak EKTACOLOR RA-4 pour $\phi = 1$. La durée de chaque réaction étant d'une demi heure, le débit d'air est maintenu constant (3 l/h).

On en déduit les observations suivantes :

lorsqu'on ramène la charge dans le four et qu'on chauffe à 350 °C environ, il y a une diminution du volume de la charge observée par le début de dégagement de gaz,

à 500 °C, la perte en poids est de 55,5 %, le résidu obtenu étant de couleur noir et aucune forme métallique n'est observée,

à partir de 800 °C le résidu est métallique mais de couleur noire,

□ à 900 °C, il y a mise en évidence d'une réaction plus rapide, accompagnée par une flamme au-dessus de la charge et dégagement de bulles abondantes à la surface. Le volume de la charge diminue considérablement, environ 66 %, par le tassement de cette dernière et l'on peut facilement voir la formation de l'argent métal (éclair de l'argent connu des métallurgistes).

L'analyse chimique des résidus est consignée dans le tableau IV. 14. On déduit donc qu'à 900 °C l'argent obtenu ne contient pratiquement pas d'impuretés. La perte de poids obtenu lors du traitement était d'environ 65%, ceci indique que la quasi totalité de l'argent contenu dans le précipité est récupéré.

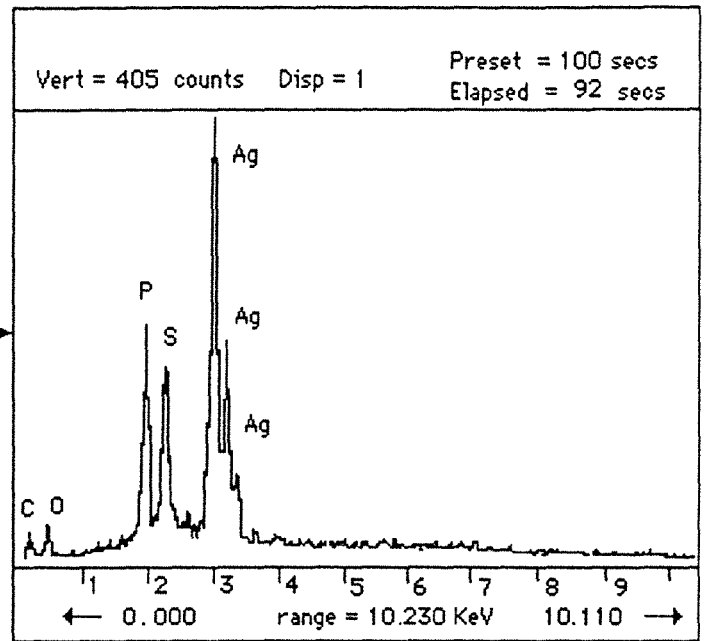
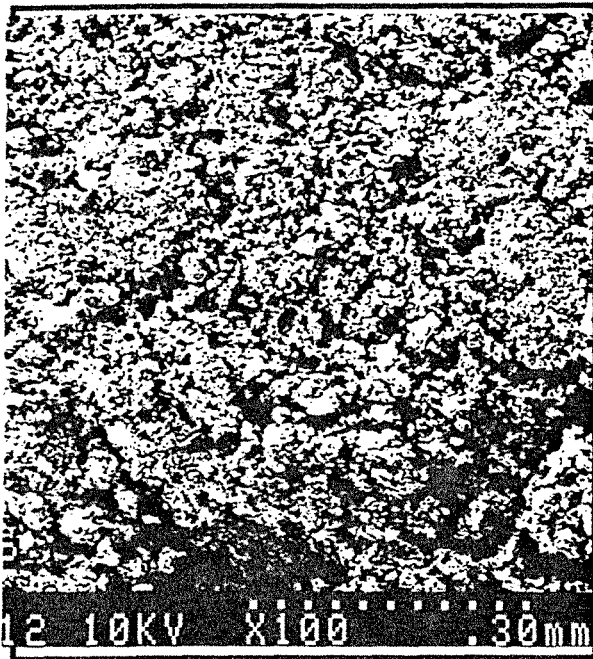
Température, °C	% Ag	% S	% C	% P
350	68,99	9,78	2,74	9,46
500	77,45	7,49	0,55	7,24
800	91,27	8,73	0	0
900	99,9	0	0	0

Tableau IV. 14 : Composition chimique des résidus du traitement thermique sous air du précipité argent-Aerophine.

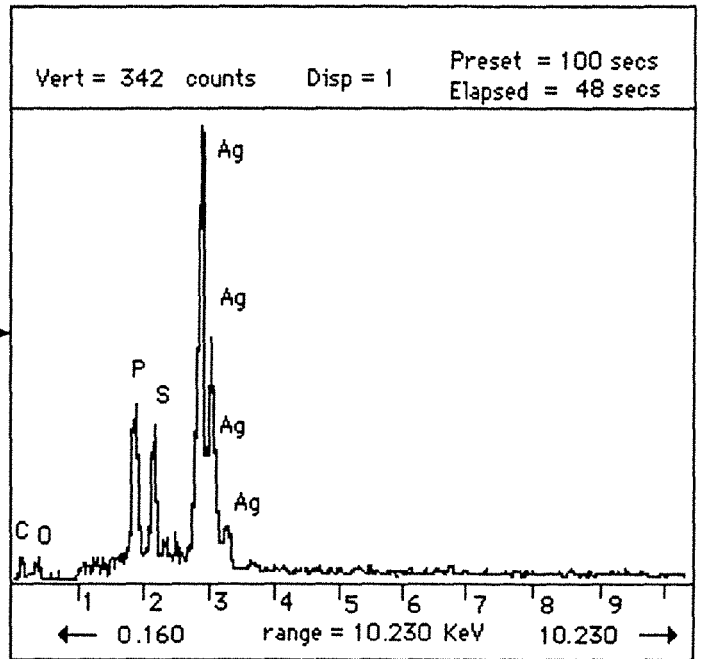
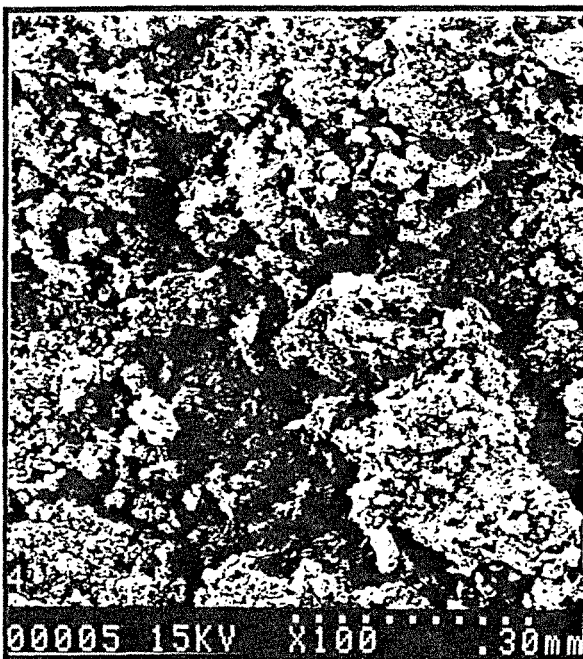
Dans les planche IV. 3, IV. 4 et IV. 5 figurent les photos ainsi que les spectres de l'analyse semi quantitative des résidus du traitement thermiques isotherme, obtenus au Microscope Electronique à Balayage. On constate que les résidus obtenus à 350, 500 et 800 °C n'ont pas la même morphologie et leur granulométrie augmente avec la température. Ce phénomène est courant en pyrométallurgie (Szchely et al., 1976). A 900 °C, l'argent métallique obtenu est aggloméré sous forme d'amas de taille pouvant atteindre 1 mm (cf photo a/planche IV.5); une liquéfaction a vraisemblablement eu lieu à cette température.

Les observations au MEB effectuées sur le résidu obtenu à 800 °C (planche IV. 4) révèlent l'existence de deux phases : Ag et Ag₂S. Ceci est confirmé par le diagramme binaire argent-soufre (figure IV. 23). Ce dernier met en évidence l'existence de deux phases pour une température égale à 800 °C et pour une composition de 10 % en soufre et 90 % en argent (composition proche de celle du résidu obtenu à 800 °C, tableau IV. 14). Les deux phases sont Ag et Ag₂S. Cependant à 900 °C, tout Ag₂S est transformé en argent bien que cette température soit inférieure à celle du point de fusion de l'argent métal. La solubilité du soufre dans l'argent solide étant très faible (Sharma et Chang, 1986).

PLANCHE IV. 3.

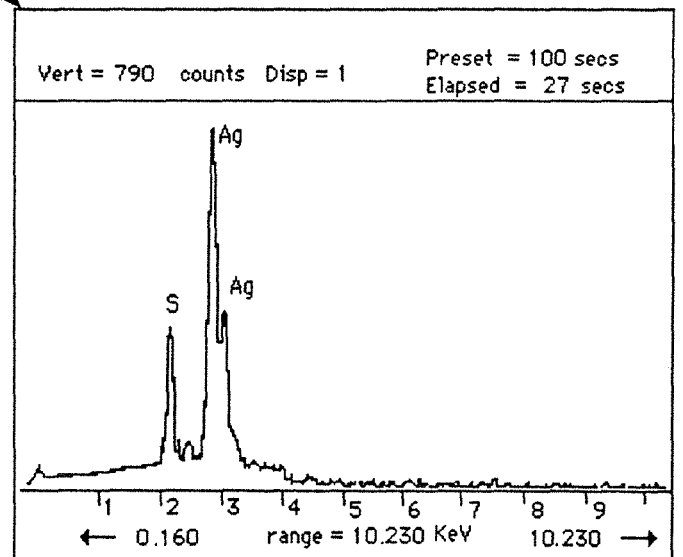
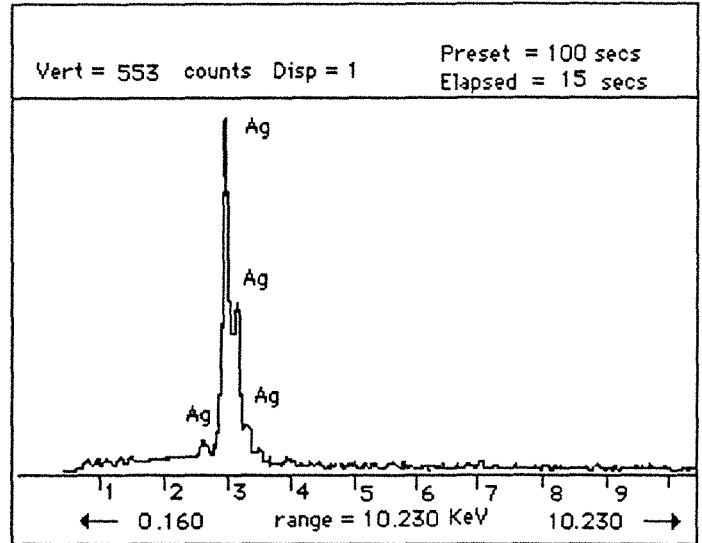


A : Microphotographie du résidu obtenu à 350 °C, sous air (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.



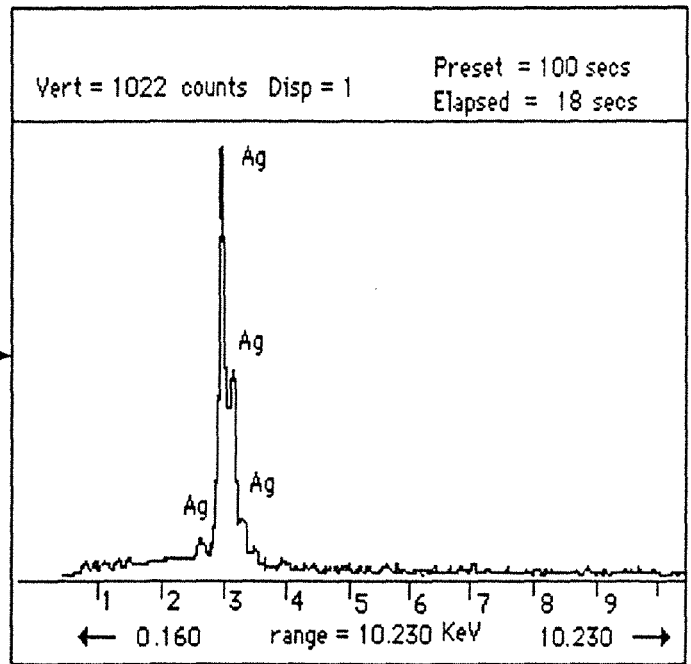
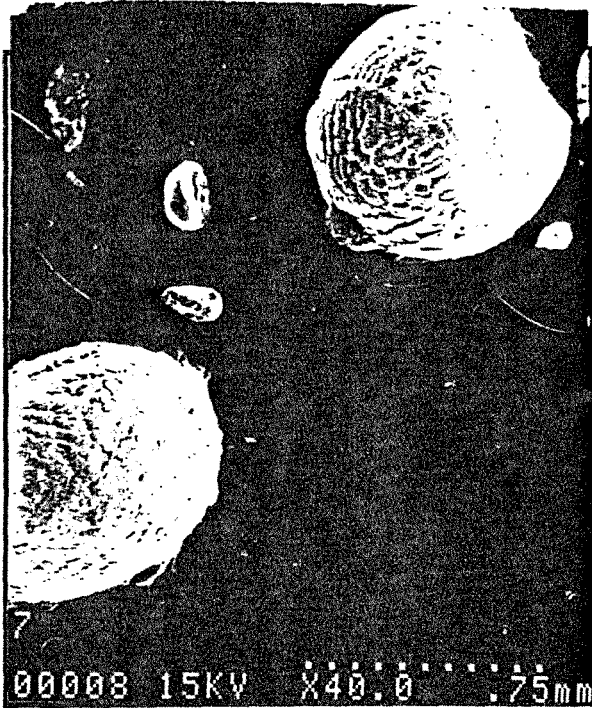
B : Microphotographie du résidu obtenu à 500 °C, sous air (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.

PLANCHE IV. 4.

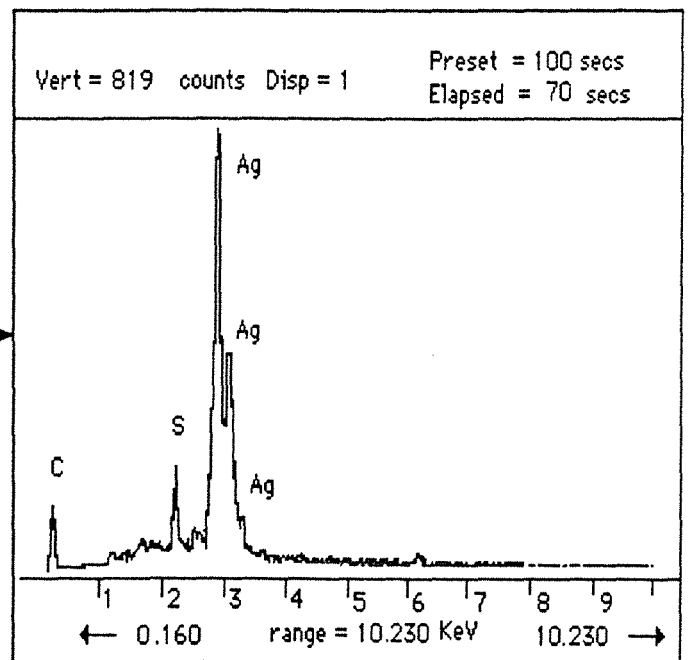
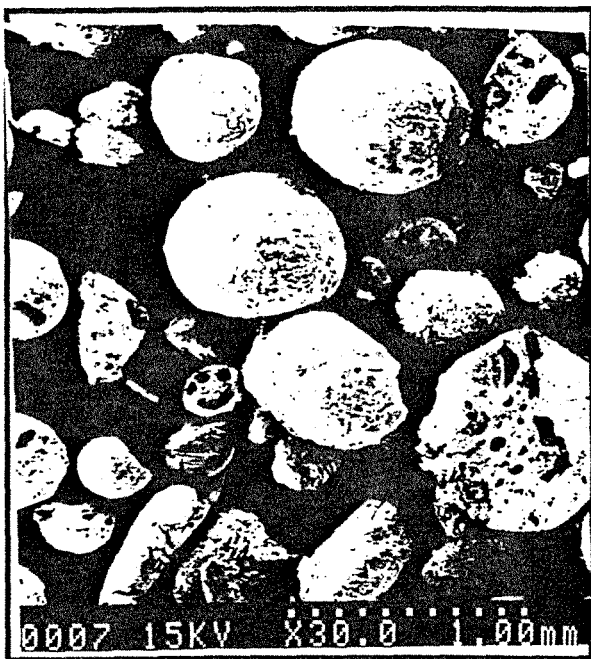


Microphotographie du résidu obtenu à 800 °C, sous air (MEB-électrons secondaires) et spectres en énergie dispersive correspondants.

PLANCHE IV. 5.



A : Microphotographie du résidu obtenu à 900 °C, sous air (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.



B : Microphotographie du résidu obtenu à 900 °C, sous atmosphère inerte (azote) (MEB-électrons secondaires) et spectre en énergie dispersive correspondant.

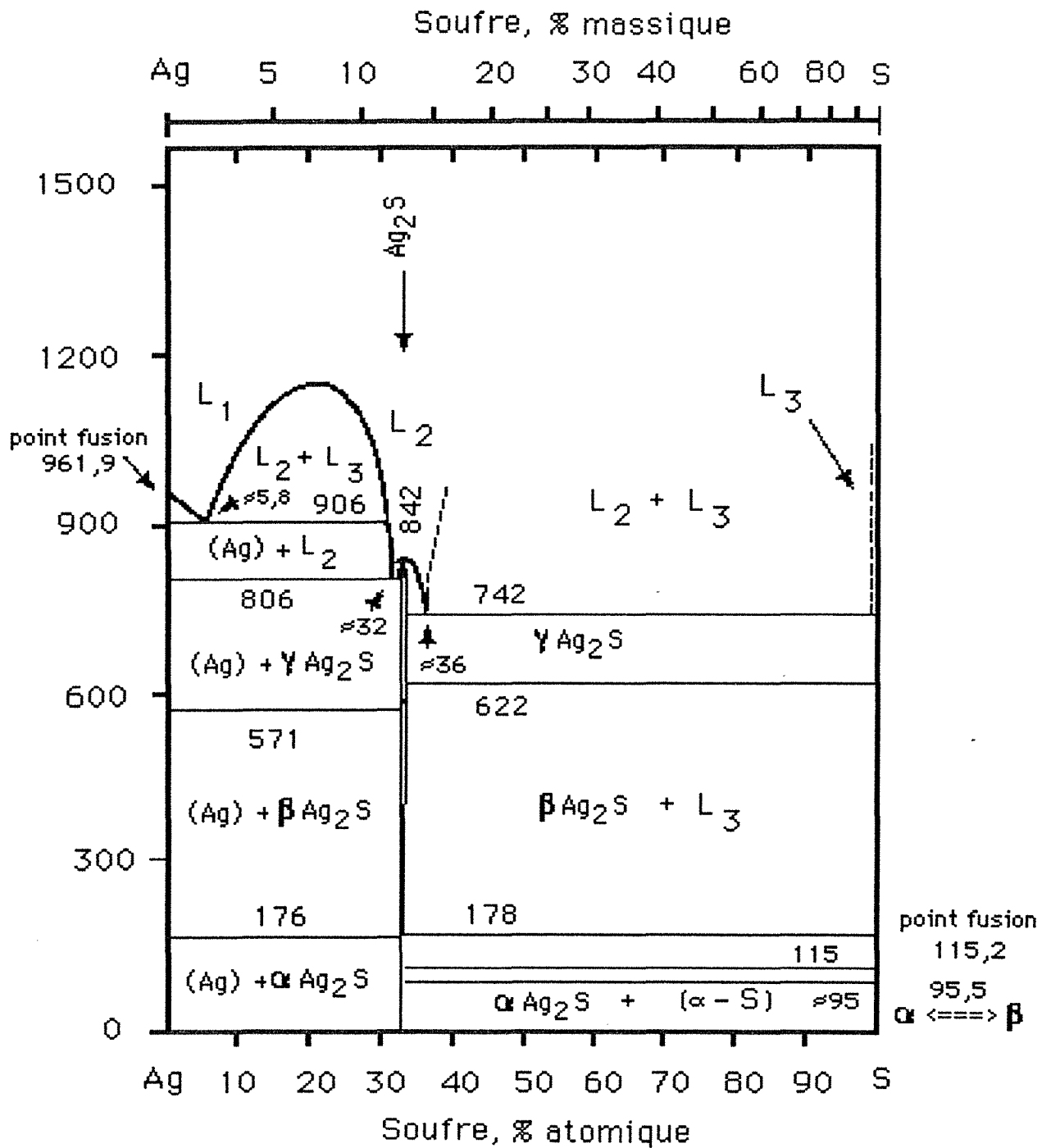
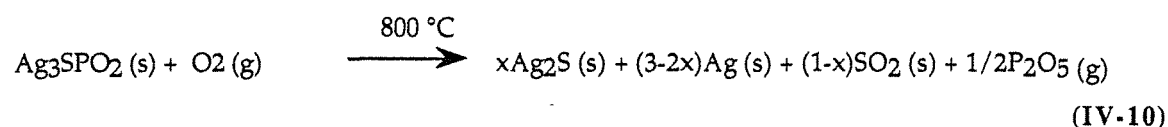
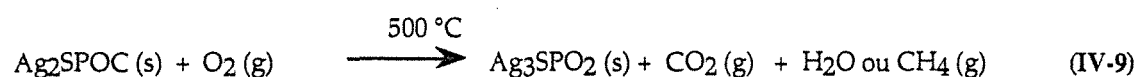


Figure IV. 23 : Diagramme de phase du système argent-soufre (Sharma et Chang, 1986).

Dans notre cas, il semble que l'oxygène est indispensable pour obtenir l'argent métal à 900 °C. En effet, le résidu obtenu sous atmosphère d'azote contient encore du soufre et du carbone (cf planche IV. 5. b).

IV. 5. 4. Mécanisme réactionnel de la récupération de l'argent par traitement thermique

L'utilisation couplée des résultats d'analyses chimiques, du MEB, de IR et de RX, nous permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant :



Ensuite Ag_2S est transformé en argent métal selon :



Les différents gaz produits lors des réactions peuvent se combiner entre eux et former des composés qui se condensent à la sortie du four. En effet, le condensat noir récupéré lors du traitement thermique à 900°C a été révélé par l'observation au MEB, qu'il contient du soufre, du phosphore, du carbone et de l'oxygène.

Remarque : Les réactions (IV-8) et (IV-9) ne sont pas équilibrées, étant donné qu'on ne connaît pas avec exactitude la nature des gaz qui se dégagent.

IV. 5. 5. Conclusion

Le traitement thermique à 900 °C sous air permet donc d'obtenir à l'état métallique la quasi totalité (99,9 %) de l'argent contenu dans le concentré de flottation ionique ou de précipitation. L'aspect à la fois brillant et lisse de l'argent ainsi récupéré par ce procédé, indique

qu'il s'est formé convenablement sous forme métallique à une température inférieure à celle du point de fusion du métal blanc. Du fait que l'argent s'est formé à une température plus basse que celle de son point de fusion, il n'absorbe pas l'oxygène provenant de l'atmosphère. Le phénomène indésirable connu sous le nom de rochage qui donne lieu à un dégagement rapide de l'oxygène absorbé au cours du refroidissement de l'argent fondu, ne se manifeste pas du tout, ce qui prouve que la réaction fournit de l'argent d'une qualité supérieure.

IV. 6. TEST DE RECYCLAGE D'UN BAIN DE FIXAGE USE APRES RECUPERATION DE L'ARGENT

IV. 6. 1. Introduction

Dans le but de pouvoir tester l'efficacité des bains photographiques usés après récupération de l'argent, nous avons effectué un tirage photographique sur papier en utilisant un bain de fixage, issu du procédé noir et blanc, épuisé en argent par flottation ionique.

Un bain de fixage est mis hors service quand le fixage y est devenu trop lent. Le fixage se ralentit au fur et à mesure que le bain se charge en argent. Les données ci-dessous (tableau IV. 15) correspondent à la saturation de l'hyposulfite, longuement agité au contact d'un sel d'argent, en l'absence de la gélatine (Leclerc, 1956).

$S_2O_3^{2-}$	poids des halogénures dissous par litre		
	AgCl	AgBr	AgI
10 %	41 g	37 g	3 g
20 %	91 g	78 g	30 g
50 %	-	213	-

Tableau IV. 15 : Evolution de la solubilité des halogénures d'argent en fonction de la concentration en thiosulfate.

On constate que pour une même concentration en thiosulfate, la solubilité du sel d'argent diminue en passant du chlorure au bromure, puis à l'iodure, bien que la teneur de ces sels s'abaisse dans le même ordre. La solubilité du sel d'argent n'est donc pas limitée par la solubilité du complexe argento-thiosulfate mais par la concentration de l'ion halogénure libéré de l'halogénure d'argent lors de la solubilisation. Le pouvoir solvant de l'hyposulfite disponible est abaissé par l'accumulation des halogénures dans le bain.

Si le bain de fixage peut être réutilisé après récupération de l'argent, son emploi ne sera alors limité que par la concentration des halogénures qui s'y accumulent.

IV. 6. 2. Résultats de recyclage du bain de fixage

Le test de recyclage est effectué avec une solution de fixage issue du procédé noir et blanc. Sa composition est la suivante :

E_0	-395 mV/E.C.S
Ag	250,8 mg/l
$S_2O_3^{2-}$	1,25 M
HSO_3^-	0,055 M
pH	5,50

A la solution précédente, on ajoute l'Aerophine de manière à avoir une valeur de $\emptyset = 1$. Après récupération de l'argent, la nouvelle composition de la solution est la suivante :

E_0	-514 mV/E.C.S
Ag	0,49 mg/l
$S_2O_3^{2-}$	1,24 M
HSO_3^-	0,050 M
pH	5,54

Avec cette solution résiduelle de flottation ionique, après récupération de l'argent, on a procédé à un tirage tirage photographique sur papier.

Les résultats sont illustrés par la planche IV. 6. Elle montre deux photos obtenues lors du fixage dans un bain neuf (photo a), et dans le bain ayant subi la flottation ionique (photo b). On constate que le contraste est le même et aucune distinction ne peut se faire entre les deux photos. Par ailleurs, un précipité blanc s'est formé dans la cuve de fixage. Il est certainement dû à l'excès du collecteur. D'où l'intérêt de bien ajuster la valeur de \emptyset à 1. L'excès du collecteur a entraîné une diminution de la brillance des 3 premières photos du film; une fois éliminé par précipitation avec l'argent issu du nouveau fixage, le contraste et la brillance des dernières photos sont identiques à ceux obtenus avec un fixateur neuf.

IV. 6. 3. Conclusions

Ce test nous a donc permis de confirmer que :

PLANCHE IV. 6.

Résultats du recyclage du bain de fixage utilisé après récupération de l'argent.

a : Photo obtenue à l'aide du fixateur neuf.



b : Photo obtenue à l'aide du fixateur usagé et épuisé en argent par flottation ionique.

⇨ les propriétés physico-chimiques des bains photographiques ne sont pas modifiées après récupération de l'argent par flottation ionique,

⇨ les bains photographiques usés peuvent être recyclés une fois épuisés en argent par flottation ionique,

⇨ afin de ne pas affecter la qualité de l'image, il est nécessaire de ne pas utiliser un excès de collecteur.

IV. 7. APPROCHE ECONOMIQUE

Tout projet de récupération des métaux nécessite un bilan économique. Dans ce paragraphe, il s'agit d'estimer le coût de la récupération, par flottation ionique suivie de traitement thermique, de 1 kg d'argent à partir des bains photographiques usés. Les paramètres pris en considération sont le prix de l'Aerophine et le coût du traitement thermique.

Etant donné la stoechiométrie 1:1 de la réaction de précipitation de l'argent par le collecteur, il faut 4 kg de réactif (conditionné à 2,36 M) pour récupérer 1 kg d'argent métal; le prix moyen du collecteur étant d'environ 40 FF/kg. En se basant sur des calculs effectués par Quinones (1985), le coût du traitement thermique est estimé à environ 200 FF/kg Ag récupéré. Les coûts d'investissement en matériel ne sont pas déterminants car le procédé peut être mis en œuvre dans les installations classiques de traitement de minerais. Cela signifie qu'un bénéfice d'environ 450 FF peut être réalisé par kg d'argent métal récupéré. Ce bénéfice fluctuera avec le cours de l'argent métal.

IV. 8. CONCLUSIONS

Le but principal de notre étude était la récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés en utilisant de nouvelles techniques. Comme nous l'avons montré, la flottation ionique de l'argent par l'Aerophine présente les avantages suivants :

➤ elle est bien adaptée à la récupération de l'argent contenu dans les bains de blanchiment-fixage photographique usés,

➤ la cinétique de récupération est rapide,

➤ malgré le nombre élevé d'espèces présentes dans les bains de blanchiment-fixage usés, le collecteur utilisé réagit d'une manière sélective avec l'argent. La réaction est quantitative et permet d'obtenir, pour une concentration juste stoechiométrique, des rendements > 99 % et d'atteindre des concentrations résiduelles en argent inférieures à 1 mg/l, norme actuellement en vigueur,

- elle peut être adaptée à une grande gamme de concentration de l'argent et à plusieurs types de bains photographiques (radiologiques, industrie blanc et noir ou couleur,...),
- elle autorise le recyclage des bains photographiques,
- elle ne demande qu'un investissement faible.

L'argent contenu dans le concentré solide de flottation est facilement obtenu sous forme métallique par traitement thermique à 900 °C sous atmosphère d'air.

En comparaison avec les méthodes classiques de récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés (cf § I. 3), il semble que le procédé que nous proposons est compétitif.

Le tableau IV-16 réunit les résultats que nous avons obtenus, lors de la récupération de l'argent des bains photographiques usés par flottation ionique ou séparation L/S sur papier filtre.

Compte tenu de ces résultats obtenus, le schéma de traitement que nous proposons pour la récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés, est donné figure IV. 24.

D'autre part, les axes suivants peuvent être proposés pour compléter l'étude :

- ① vérifier la validité du procédé à l'échelle industrielle,
- ② déterminer la nature des gaz qui se dégagent lors du traitement thermique du précipité.

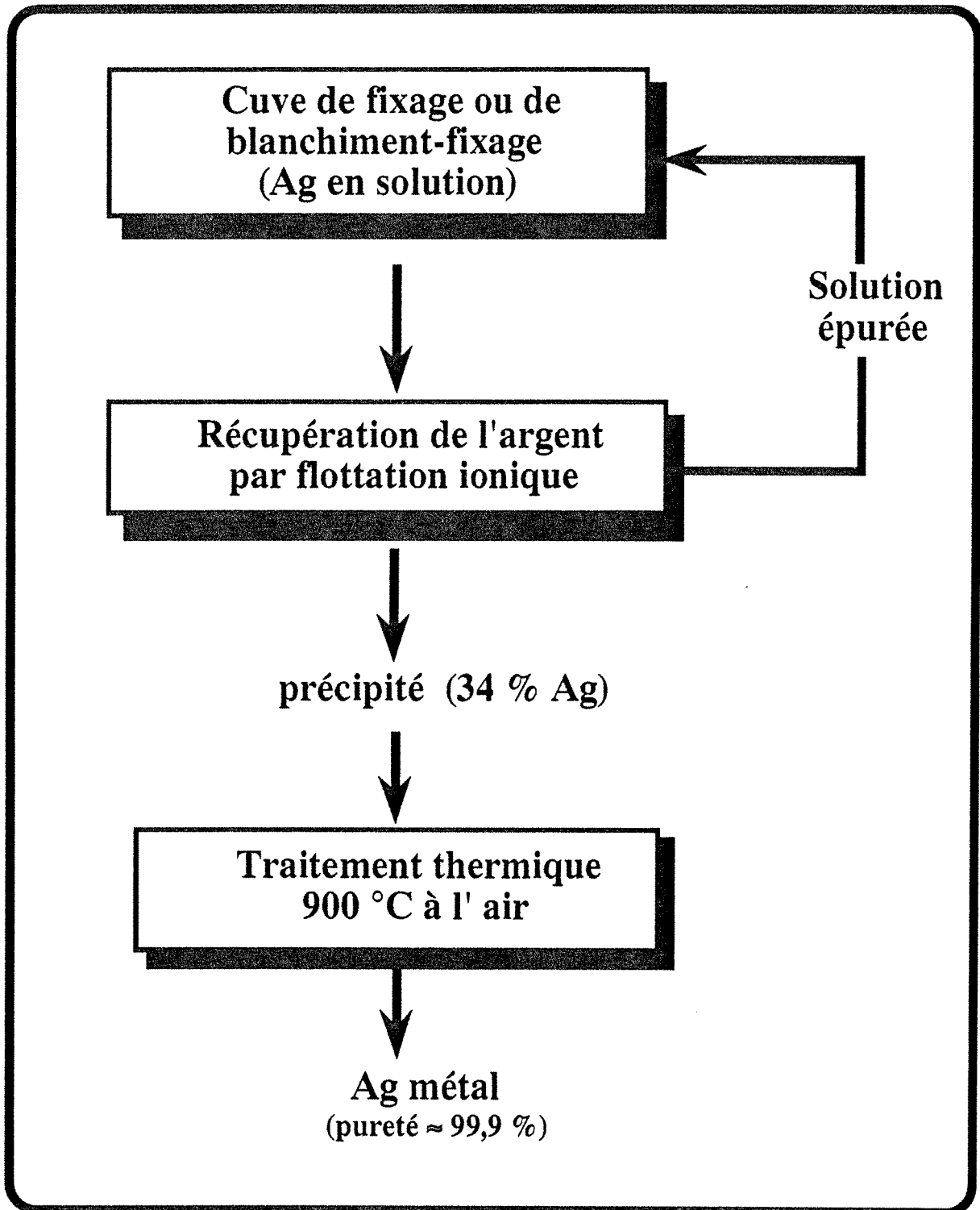


Figure IV. 24 : Schéma de principe de récupération de l'argent des bains photographiques usés.

		Etape					
		flottation ionique ou filtration			traitement thermique 900 °C à l'air		
type de bain photographique	[Ag] ₀	Ag résiduel, mg/l	R, %	% Ag dans le précipité	% Ag dans le résidu	R, %	récupération totale, %
solution synthétique	200,5 mg/l	0,87 (Ø = 1,5)	99,56	34	99,9	99,9	99,7
bain de fixage utilisé, procédé noir et blanc	250,8 mg/l	0,49 (Ø = 1)	99,8	–	–	–	–
bain blanchiment-fixage utilisé Ektachrome R3 ayant subi l'électrolyse en Ecco-Cell	210 mg/l	0,6 (Ø = 1)	99,7	32,20	99,9	99,9	99,6
bain blanchiment-fixage utilisé Ektacolor R4	3,23 g/l	0,3 (Ø = 1)	99,99	33,94	99,9	99,9	99,9

Tableau IV. 16 : Résumé des résultats de récupération de l'argent, contenu dans les bains photographiques utilisés, par flottation ionique et traitement thermique.

Partie 11

Élimination du cadmium des effluents cyanurés de traitement de surface

CHAPITRE V

Etat des connaissances sur la récupération du cadmium contenu dans les bains usés de galvanoplastie

V. 1. UTILISATION ET MARCHÉ ACTUEL DU CADMIUM

Le cadmium possède un ensemble de propriétés qui sont à l'origine de son utilisation dans le revêtement métallique : résistance à la corrosion (même en milieu humide), bonne propriété de frottement ou de glissement, conductivité électrique élevée, grande ductilité et aptitude à la soudure.

Les minéraux de cadmium comme la greenockite (CdS hexagonal 77% Cd), la hawleyite (CdS cubique), l'otavite (CdCO₃), la montopenite (CdO) et la cadmoselite (CdSe) sont rarement rencontrés dans la nature. Le cadmium est surtout un sous-produit de l'hydrométallurgie des minerais de zinc (blende, smithsonite ZnCO₃,...), qui peuvent en contenir jusqu'à 3%, car les propriétés physico-chimique du cadmium sont très voisines de celles du zinc.

La production mondiale du cadmium est passée de 16 800 tonnes en 1970 à 18 700 tonnes en 1980. Ensuite, elle a subi des fluctuations pendant les années 80 : 12 350 tonnes en 1982 (Saager, 1984), 19 700 tonnes en 1986 (Metallstatistik, 1988) et 15 142 tonnes en 1992 (Cook, 1993). Les principaux pays producteurs sont l'ex URSS, le Japon, les Etats Unis et le Canada. Les productions de ces pays sont données dans le tableau V. 1 (Metallstatistik, 1987; Cook, 1993).

Pays	production en tonnes		
	1980	1986	1992
URSS	2 900	2 700	-
Japon	2 170	2 490	2922
USA	1 950	2 350	1914
Canada	1 300	1 550	1993
Belgique-Luxembourg	1 530	1 380	1550
RFA	1 190	1 220	961
Australie	1 010	910	1001
Mexique	860	720	-
Pologne	700	600	-
Pays-bas	455	560	594

Tableau V.1 : Les principaux pays producteurs du cadmium en 1980, 1986 et 1992 (Metallstatistik, 1987; Cook, 1993).

La galvanoplastie (revêtement électrolytique) était le domaine le plus consommateur du cadmium, environ 34% de la production mondiale en 1979. Actuellement ce domaine n'en consomme plus que 7%. Le reste est consommé principalement par les piles cadmium-nickel

(CdNi), l'industrie des plastiques (le Cd est stabilisateur du PVC) et l'industrie des pigments (colorants) utilisés dans les peintures. La figure V. 1 donne le taux de consommation du cadmium par ces différentes industries (Shulte-Schrepping et Piscator, 1985; Cook, 1993).

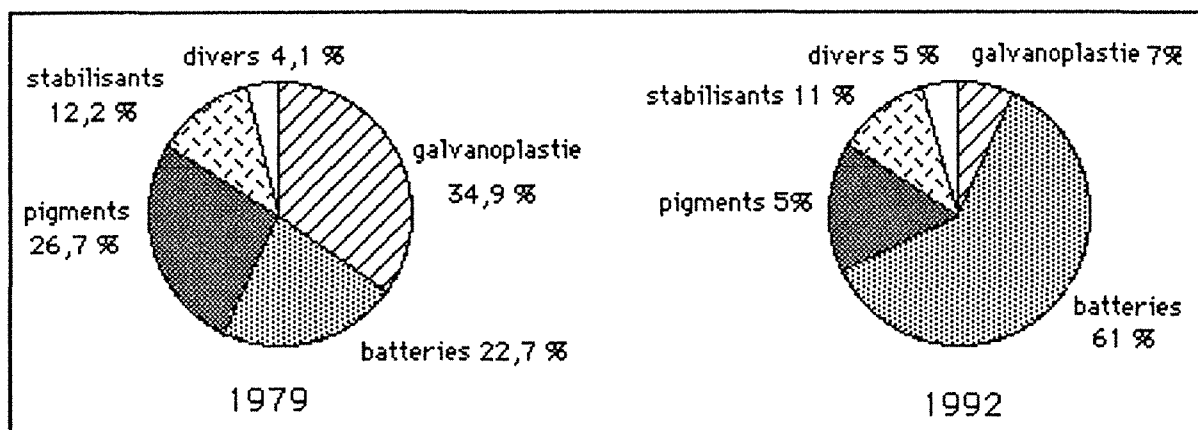


Figure V. 1 : Secteurs d'utilisation du cadmium en 1979 et 1992 (Shulte-Schrepping et Piscator, 1985 ; Cook, 1993).

Le tableau V. 2 (Metallstatistik, 1987) rassemble quelques chiffres relatifs aux dix principaux pays consommateurs du cadmium en 1985, 1986 et 1990. Au sein de la CEE la France occupe le deuxième rang avec une consommation en 1990 de 1525 tonnes dont 1 316 sont importées (Cook, 1991). Les problèmes de pollution causés par le cadmium explique la baisse générale, en dehors du Japon, de sa consommation .

Pays	Consommation du cadmium en tonnes		
	1985	1986	1990
USA	3 670	5 140	2 006
URSS	2 900	2 700	-
Belgique/Luxembourg	1 620	2 255	-
Japon	1 930	1 980	4 828
GBR	1 390	1 450	934
France	1 085	1 170	1 525
RFA	1 200	1 150	804
Chine	425	450	-
GDR	420	400	-
Afrique du sud	305	355	-

Tableau V. 2 : Les principaux pays consommateur du cadmium en 1985 et 1986 (Metallstatistik, 1987) et en 1990 (Cook, 1991),

Le cadmium était à son prix le plus élevé, 8,5 \$ la livre, en 1988 (Tribune de L'Expansion 22-12-1988). La figure V. 2 illustre la variation du cours du cadmium entre janvier et décembre 1990 (Ministère de l'Environnement, 1990), actuellement il est coté à 0,55 \$ la livre (E.M.J, aout 1993)., soit une chute d'environ 8 \$ entre 1988 et 1993.

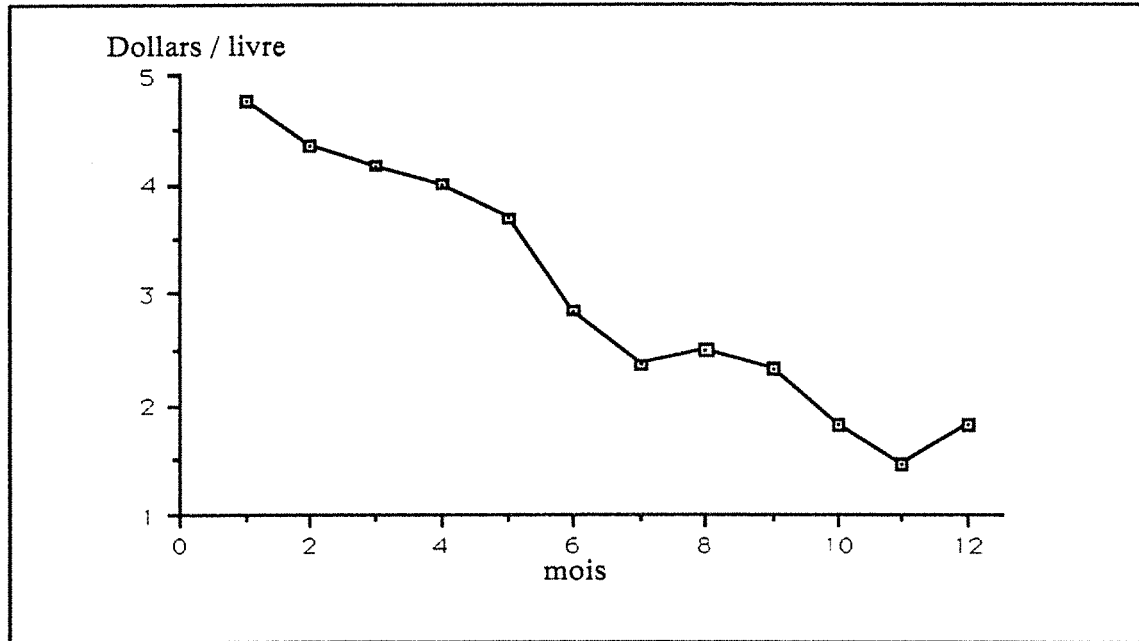


Figure V. 2 : Cours du cadmium entre janvier et décembre 1990 (Ministère de l'Environnement, 1990).

V. 2. GENERALITES SUR LE CADMIAGE CYANURE

Le revêtement électrolytique des métaux et des surfaces conductrices par le cadmium ou placage électrique (electroplating), préconisé il y a plus de 120 ans, n'a commencé à se développer qu'après la première guerre mondiale. Actuellement, il consomme environ un dixième du cadmium produit par l'industrie.

Le cadmiage est effectué principalement sur le fer, l'acier, les alliages du cuivre ou sur l'aluminium, tout à la fois pour améliorer leur résistance à la corrosion, comme la galvanisation, que pour améliorer leur aspect. En effet, une couche de cadmium d'épaisseur égale à 8 μm est suffisante pour protéger le fer et l'acier contre la corrosion même en milieu humide. Il est à noter qu'actuellement le cadmiage n'est utilisé que lorsque toutes ses caractéristiques sont indispensables.

Les électrolytes (Akila et al., 1989; Tournier, 1986; Veerashamnugamani et al., 1982) utilisés pour le cadmiage sont généralement alcalins cyanurés car ils permettent d'obtenir, contrairement aux électrolytes acides (sulfate, fluoborate BF_4^- ou borate BO_3^{3-}) ou organiques

(pyridine, triéthanolamine,...), un dépôt brillant et un bon pouvoir de répartition. Le tableau V. 3 (Tournier, 1986) présente les avantages et les inconvénients de chaque électrolyte.

Electrolytes	Avantages	Inconvénients
<i>Bain alcalin cyanuré</i> classique	Dépôt brillant, bon pouvoir de répartition, facile à conduire	Forte fragilisation des aciers à haute résistance
Bain Douglas Aircraft	Fragilisation faible	Pouvoir de pénétration inférieur au bain classique, Dépôt mat
<i>Bain acide</i> au sulfate	Dépôt très brillant. Rendement élevé. Traitement des effluents simplifié. Rendement élevé	Pouvoir de pénétration légèrement inférieur au bain classique. Coût élevé.
au fluoborate	Possibilité d'utiliser de hautes densités de courant, traitement des effluents simplifié.	Pouvoir de pénétration faible, dépôt mat.
Dépôt en solution organique	Cristallisation fine Fragilisation nulle	Pouvoir de pénétration faible, Intensité de courant faible d'où dépôt lent.

Tableau V. 3 : Choix d'un électrolyte pour le cadmiage (Tournier, 1986).

La composition du bain de cadmiage cyanuré et les conditions opératoires sont données dans le tableau V. 4. On constate que le rapport CN_{total}/Cd varie de 4 à 5. Ces paramètres sont fixés de telle manière à obtenir un dépôt de bonne qualité et aussi pour minimiser la fragilisation par l'hydrogène des pièces traitées, qui affecte les propriétés mécaniques du dépôt : fissuration, rupture,...(Kudryatsev et al., 1972). Pour réduire la fragilisation par l'hydrogène qui diffuse dans l'acier lors de l'électrodéposition du cadmium, différents moyens sont utilisés; on cite l'étuvage (190-230 °C) avant et après le dépôt électrolytique (Vieu et Verré, 1990) et l'ajout de produits organiques (ammoniums quaternaires) dans le bain de cadmiage (Franklin et al., 1989).

	Bain classique g/l	Douglas Aircraft g/l
<i>constituants</i>		
Oxyde de Cadmium	23	34
Cyanure de sodium	100	105
Soude caustique	5	-
Carbonate de sodium	-	15
Brillanteur (2 g/l glycyvihisine, 0,5 g/l NiSO ₄)	suivant fournisseur	sans
<i>Conditions d'utilisation</i>		
température	20-25°C	25-30°C
Densité de courant cathodique	1-4 A/dm ²	6A/dm ²
Rendement	90%	95%
Densité de courant anodique	1-3	1-3
Anode	cadmium	cadmium
Filtration	recommandé	obligatoire

Tableau V. 4 : Conditions opératoires du cadmiage cyanuré (Tounier, 1986).

Le procédé utilisé dans les chaînes de revêtement métallique comprend schématiquement (figure V. 3) trois étapes qui consistent en :

- ① dépôt métallique sur les pièces à traiter,
- ② l'extraction de la pièce du bain précédent à forte teneur en métaux et rinçage "mort" de celle-ci,
- ③ l'extraction de la pièce du bain "mort" et rinçage courant en eaux perdues (rinçage courant).

Les *pertes de cadmium* sur une telle chaîne proviennent de la quantité de solution chargée en métal et en cyanures entraînés par la pièce traitée lors de son passage d'un bain à l'autre.

La concentration du cadmium dans les eaux de rinçage usées de galvanoplastie varie de 7 à 250 mg/l et celle des cyanures libres varie de 300 à 700 mg/l (Vachon et al., 1985; Forst, 1981). Le pH étant généralement de l'ordre de 11.

Le cadmium est un produit *bioaccumulable* très toxique pour les végétaux, les animaux et l'Homme (atteinte sélective des reins et du foie avec troubles enzymatiques). Aussi la réglementation française, reprenant les valeurs d'une directive européenne (82/177-83/513 et 84/156), limite sa teneur dans les eaux résiduaires de traitement de surface à 0,2 mg/l et à 0,3 g/kg de cadmium utilisé pour prévenir une dilution éventuelle des rejets (Journal Officiel du 16-11-1985). Des objectifs de qualité des eaux douces ou de mer sont même fixés : 5 µg/l pour les eaux de surface et d'estuaire, 2,5 µg/l pour les eaux de mer côtières et une surveillance particulière est demandée pour le cadmium.

Quant aux cyanures, leur concentration dans les eaux résiduaires est limitée à 0,1 mg/l. Le pH des effluents doit être compris entre 6,5 et 9.

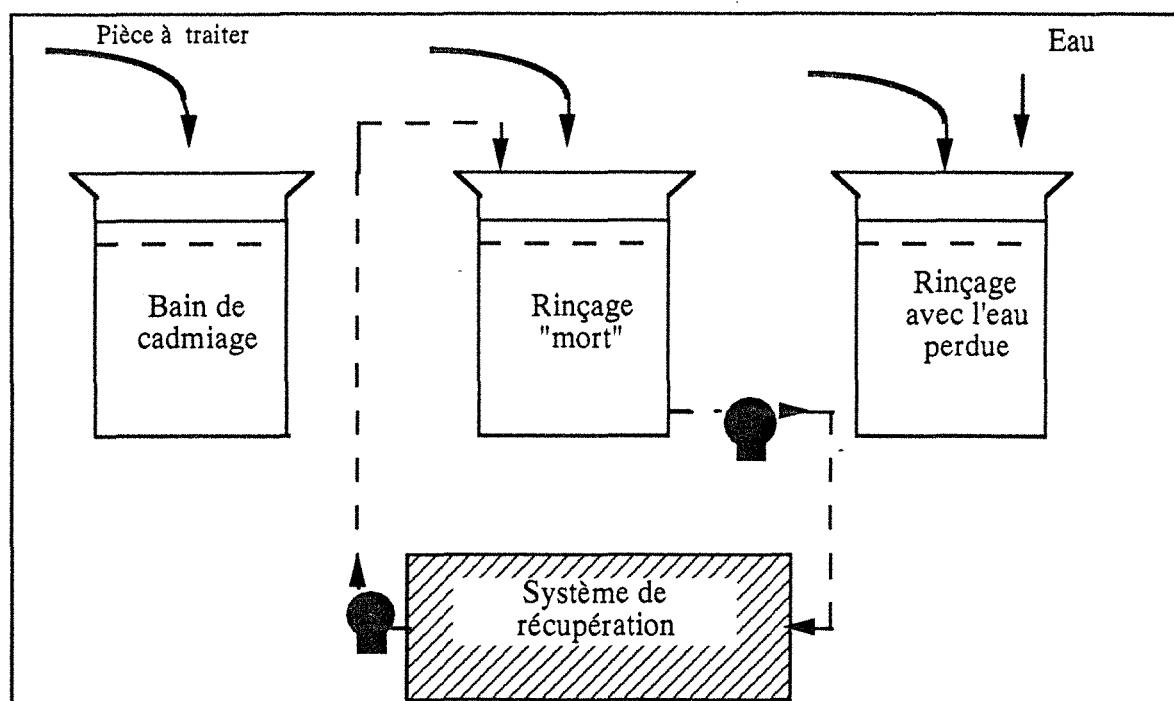


Figure V. 3 : Schéma général du procédé de revêtement métallique.

La figure V. 4 (Ministère de l'Environnement, 1987) montre une cartographie de la pollution industrielle, en France, par le cadmium en 1987, on constate que treize unités françaises rejettent à elles seules plus de 90% de la quantité totale de cadmium émise à l'échelle de l'hexagone. L'industrie française de la galvanoplastie a consommé environ 150 tonnes de ce métal en 1985 (Rigaud, 1988) et il a été estimé que cette pollution par le cadmium d'origine industrielle s'élèverait à 41 t/an en l'an 2000 contre 30 t/an en 1987. Cependant, la même carte réalisée en mars 1992 (cf figure V. 5) montre que des progrès ont été fait, par certains industriels, pour réduire la pollution causée par le cadmium; et que certains sites ont fermé. Mais, le problème est loin d'être résolu définitivement.

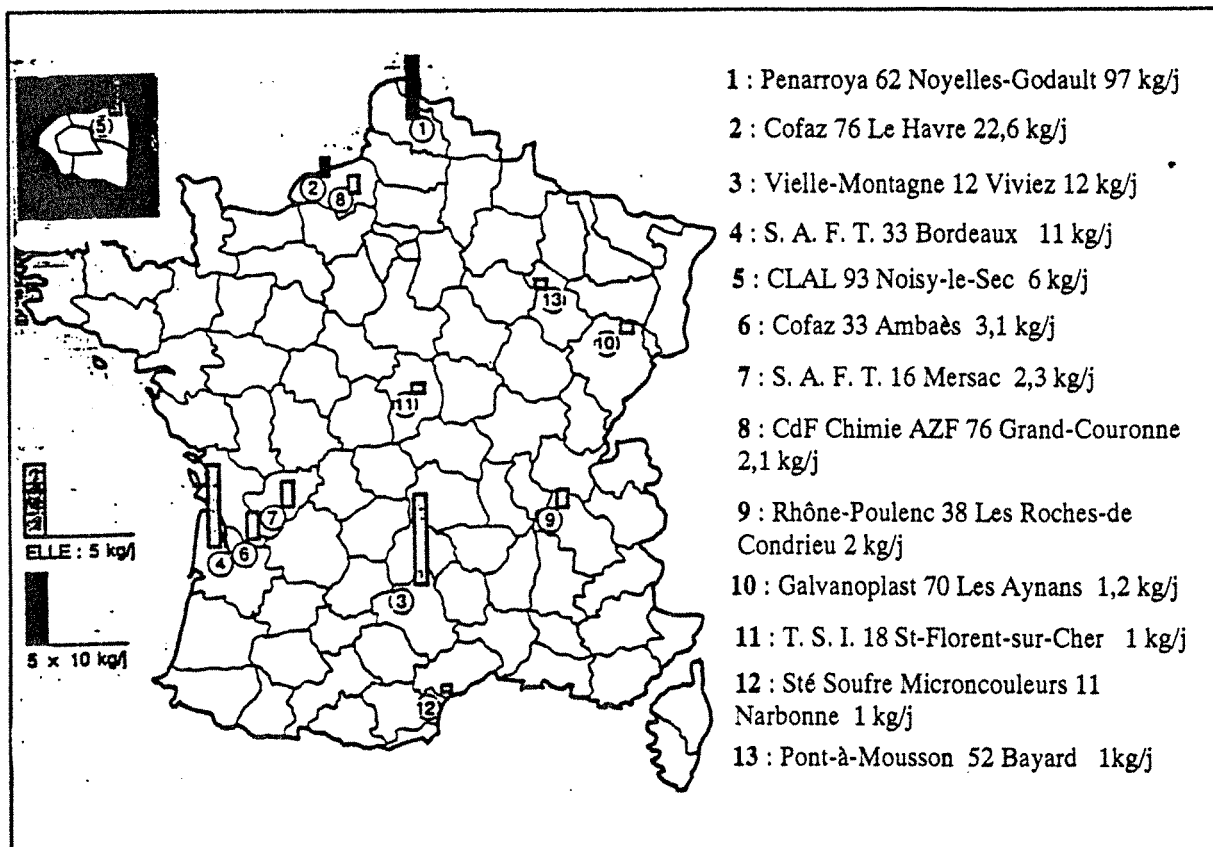


Figure V. 4 : Cartographie française de la pollution industrielle par le cadmium . en 1987 (Ministère de l'environnement, 1987).

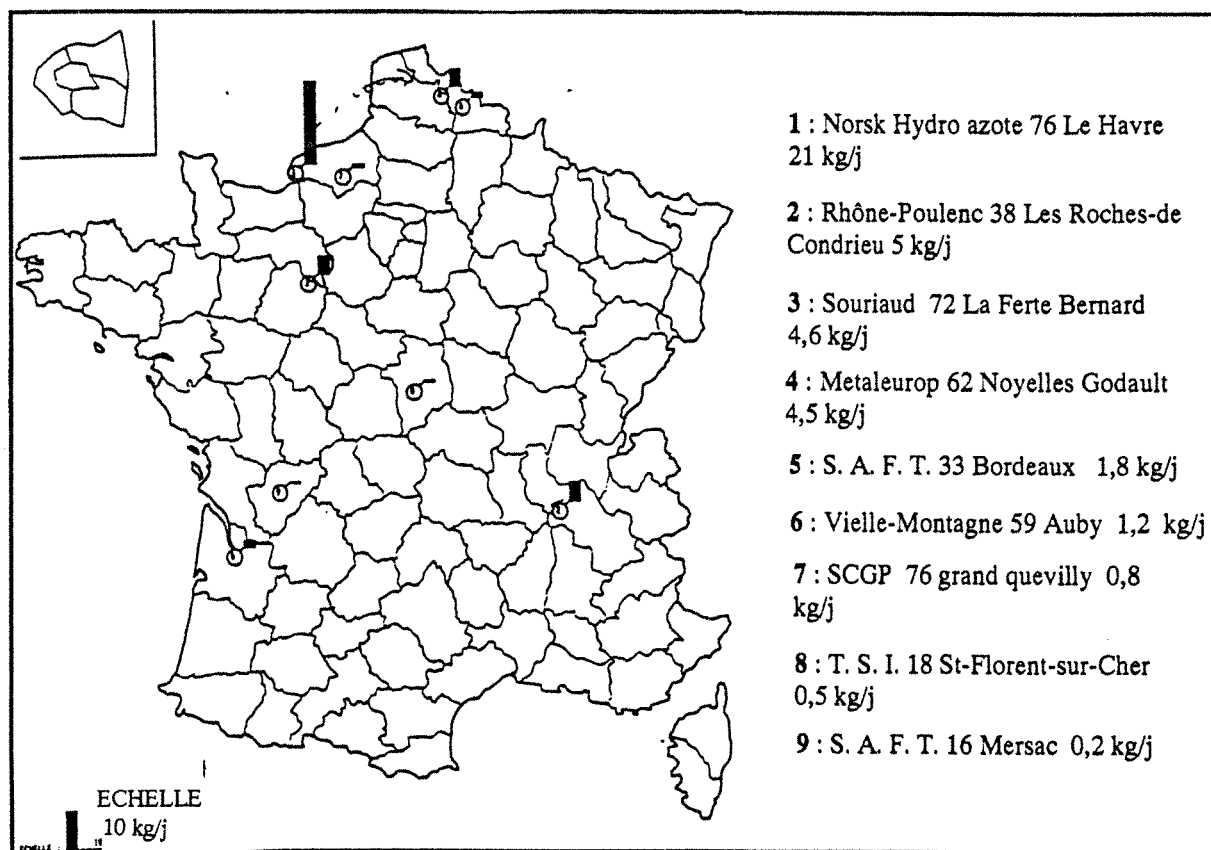


Figure V. 5 : Cartographie française de la pollution industrielle par le cadmium en 1992 (Ministère de l'environnement, 1992).

Remarque :

Les pièces à traiter subissent avant revêtement métallique différentes étapes de préparation de la surface à l'adhérence du dépôt (dégraissage, activation, attaque anodique ou décapage,...), et après électrodéposition, les pièces cadmiées sont plongées dans un bain "fixateur" oxydant qui passive le métal (acide chromique ou nitrique, eau oxygénée acidifiée par l'acide sulfurique,...) les pièces sont ensuite finies par rinçage chaud, soufflage et étuvage. La plupart de ces opérations engendrent des effluents de différentes compositions, pouvant être chargés en cadmium.

V. 3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS DE CADMIAGE CYANURE

D'une manière générale, toute technique de récupération de métaux en solution doit répondre aux trois contraintes suivantes :

- ⇨ assurer une récupération économiquement rentable,
- ⇨ abaisser la teneur métallique à une valeur compatible avec la législation sur les rejets,
- ⇨ permettre une économie de produits chimiques grâce à leur recyclage.

Plusieurs techniques de dépollution peuvent être envisagées pour réduire la pollution causée par les rejets du cadmiage cyanuré. Les réacteurs de dépollution sont généralement implantés en parallèle sur la cuve de "rinçage mort" (figure V. 3). Les principales méthodes de traitement des eaux de rinçage usées de cadmiage cyanuré sont : procédés chimiques, évaporation et procédés physico-chimiques.

V. 3. 1. Procédés chimiques : Précipitation

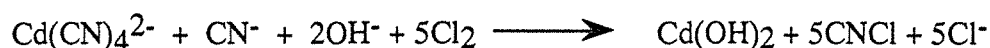
La précipitation du cadmium est essentiellement réalisée sous forme d'hydroxydes. En effet, les effluents sont alcalins et la destruction des cyanures suffit pour précipiter le cadmium. Les cyanures sont détruits par oxydation en utilisant :

- ⇨ le chlore ou chloruration alcaline (American Electroplater, 1969; Rose, 197 ; Pekin et al., 1985),
- ⇨ l'eau oxygénée (Lawes et al., 1973),
- ⇨ l'ozonation (Mauk et Payne, 1976),

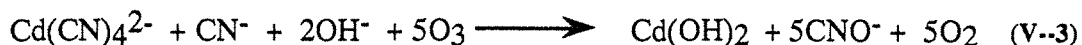
⇒ et enfin, l'ajout d'effluents issus de la passivation bichromatée et les solutions acides (HNO₃) utilisées lors de la préparation des pièces, le pH de précipitation étant égale à 8 (Andrew et Lawrence, 1974).

Après filtration, les sels insolubles (hydroxydes) sont récupérés et les solutions peuvent être rejetées directement en milieu naturel. Signalons que la technique de précipitation est la plus répandue chez les galvanoplastes.

La destruction des cyanures et la précipitation du cadmium se fait selon les réactions suivantes :



ou



En présence d'un excès d'oxydant, le cyanate (CNO⁻) s'hydrolyse en N₂ et CO₂.

V. 3. 2. Evaporation

Une augmentation de la concentration en cadmium et en cyanure, contenus dans l'eau du premier rinçage, est obtenue par évaporation partielle sous vide. Après ajustement de sa composition, la solution est recyclée dans le bain de dépôt électrolytique de cadmium. Les vapeurs condensées alimentent le dernier bac de rinçage (Industrie et Techniques, 1988; American Electroplater, 1969; Williamson et Natof, 1985). Le cadmium, le cyanure et l'eau sont ainsi recyclés en totalité. La température ne doit pas dépasser 45°C afin d'éviter la destruction des cyanures.

V. 3. 3. Procédés biochimiques

Ils consistent en la décomposition des cyanures en utilisant des micro-organismes : bactéries, champignons ou bactéries filamenteuses (Actinomycetes).

Cette dégradation peut se faire en conditions aérobies ou anaérobies. Les produits obtenus sont généralement NH_3 , N_2 , CO_2 , HCONH_2 , HCOOH_2 ,... (Fallon et al., 1991; Whitlock et Mudder, 1986; Schmidt et al., 1981; White et al., 1988)

V. 3. 4. Procédés physico-chimiques

V. 3. 4. 1. Résines échangeuses d'ions

L'utilisation de résines échangeuses d'ions permet d'adsorber les ions cadmifères. Les résines généralement utilisées sont de type cationique (Annusewicz et al., 1985, Horelik, 1982) : LEWAIT TP 207, WOFATIT MC-50 qui sont des résines Iminodiacétate ($\text{RCH}_2\text{N}(\text{CHCOONa})_2$). Forst (1981) a utilisé des résines échangeuses de cations faiblement acides (Amberlite IRC 84). La régénération des résines se fait par des solutions concentrées en cyanure de sodium.

V. 3. 4. 2. Méthodes électrochimiques

Le passage d'un courant électrique dépose le cadmium sous forme métallique sur une matrice conductrice. Etant donnée la faible teneur du cadmium dans les eaux usées de la galvanoplastie, on utilise surtout les électrodes volumiques. Plusieurs supports de dépôt sont possibles :

⇒ fibre de carbone (Horelik, 1982 et Vachon et al., 1986),
 ⇒ granules de graphite dans les électrolyseurs Enviro-Cell (Rigaud, 1988) et E3P (Molina, 1991). A titre d'exemple, la Société Marquet Traitements de Surface à Cluses (Haute Savoie) utilise 3 cellules Enviro-cell (Rigaud, 1988) en série pour récupérer le cadmium des bains cyanurés, dans les conditions opératoires suivantes :

- * tension : 3 V
- * intensité : 240 A,
- * consommation électrique : 100 KWh/j pour un volume de 450 l/j titrant 20 à 120 mg/l en Cd et 1 à 80 mg/l Cr(VI).

Après électrolyse la concentration résiduelle en cadmium varie de 10 à 40 mg/l.

⇒ acier inox, en cylindre tournant Eco-Cell (Walsh et Gabe, 1981) et sous forme de plaques planes (Kaneko et al., 1988).

Si la destruction des cyanures n'est pas désirée, les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane échangeuse d'ions (Rigaud, 1988). Dans le cas contraire, NaCl est ajouté à la solution (Vachon et al., 1985) afin de générer le chlore par

électro-oxydation des ions Cl^- . En effet, comme les eaux usées du cadmiage cyanuré sont très diluées et donc moins conductrices, l'électro-oxydation des cyanures en cyanates est faible.

V. 3. 5. Conclusion

Les techniques décrites ne sont pas toujours simples à exploiter. La précipitation par destruction des cyanures, même si elle est répandue chez les galvanoplates, présente les inconvénients suivants :

- ⊃ les hydroxydes sont difficile à filtrer et à sécher,
- ⊃ la précipitation n'est pas sélective,
- ⊃ le volume des boues générées est trop important. Ce qui engendre un problème de stockage, de transport et de mise en décharge.

Les résines échangeuses d'ions permettent de recycler les effluents. Cependant, lorsque la concentration en cyanure est élevée ($> 0,5 \text{ g/l}$), il y a génération de l'acide cyanhydrique sur le lit de la résine. En outre, la capacité de récupération d'une résine peut être sensiblement modifiée par le pH et/ou la présence d'agents chimiques (brillanteur, ...) dans les effluents à traiter.

Le tableau V. 5 présente une comparaison des méthodes classiques de traitement des effluents de cadmiage cyanuré. On constate que l'électrodéposition est une technique bien adaptée au traitement d'effluents chargés en cadmium. Le métal récupéré à la cathode peut en effet être aisément récupéré, purifié et recyclé dans le procédé. En revanche, dans le cas de solutions très diluées ($< 100 \text{ mg/l}$), la récupération par électrolyse n'est pas totale. Dans ce cas, la précipitation est couplée à l'électrolyse en vue d'épuiser totalement les effluents.

Les inconvénients que présentent ces procédés, nous ont incité à étudier de nouvelles techniques de dépollution des rejets du cadmiage cyanuré, qui sont : la flottation ionique et l'électrolyse sous champ magnétique.

Principe	Précipitation du Cd, Décantation, Filtration	Evaporation	Résines échangeuses d'ions.	Electrolyse (électrodes volumiques)
Destruction des cyanures	Oui	Non	Non	détruits ou non (compartiments séparés ou non)
Avantages	durée de vie illimitée	économie d'eau, récupération directe de CN ⁻ et cadmium en solution concentrée.	sélectivité, pas de stockage des déchets générés, pas de consommation de réactifs, investissement faible	sélective, propre, investissement faible, récupération directe du Cd métal.
Inconvénients	ajustement du pH délicat et coûteux, formation éventuelle de complexes ou de produits toxiques et indésirables, consommation de réactifs, volume important des boues générées, investissement lourd, frais de fonctionnement élevés (transport de boues, mise en décharge,...).	accumulation des métaux polluants dans le bain, investissement lourd, consommation électrique élevée.	empoisonnement fréquent des résines, nécessité de bains morts de grands volumes, métal non réutilisable immédiatement, durée de vie courte.	dimensionnement de l'appareillage délicat (distribution du potentiel non uniforme,...)

Tableau V. 5 : Comparaison des méthodes classiques de traitement des effluents de cadmiage.

CHAPITRE VI

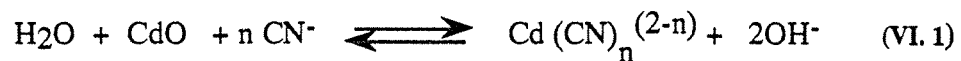
Etude physico-chimique des bains usés de cadmiage cyanuré

VI. 1. INTRODUCTION

Avant d'envisager l'élimination du cadmium contenu dans les solutions usées de cadmiage cyanuré, il convient d'étudier le comportement chimique et électrochimique du cadmium dans ces milieux. Ceci, afin de mieux prévoir les réactions qui peuvent se produire lors de l'électrolyse ou lors de la flottation ionique.

VI. 2. CHIMIE DU CADMIUM EN MILIEU CYANURE

Le cyanure de sodium (NaCN) forme avec l'oxyde de cadmium (CdO) différents complexes de cadmium avec production de soude caustique (NaOH). La réaction de complexation du cadmium par les cyanures s'écrit (Encyclopedia of Chemical Reactions, 1946) :



En présence d'un excès de cyanure, CdO est totalement dissocié.

Les constantes de formation de complexes à 25°C (Sharpe, 1976; Smith, 1976) sont :

$$n = 1 \quad \text{Cd}(\text{CN})^+ \quad K_{c1} = \frac{|\text{Cd}(\text{CN})^+|}{|\text{Cd}^{2+}||\text{CN}^-|^2} = 4.2 \cdot 10^5 \quad (\text{VI-2})$$

$$n = 2 \quad \text{Cd}(\text{CN})_2 \quad K_{c2} = \frac{|\text{Cd}(\text{CN})_2|}{|\text{Cd}^{2+}||\text{CN}^-|^2} = 6.9 \cdot 10^{10} \quad (\text{VI-3})$$

$$n = 3 \quad \text{Cd}(\text{CN})_3^- \quad K_{c3} = \frac{|\text{Cd}(\text{CN})_3^-|}{|\text{Cd}^{2+}||\text{CN}^-|^3} = 5.3 \cdot 10^{15} \quad (\text{VI-4})$$

$$n = 4 \quad \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \quad K_{c4} = \frac{|\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}|}{|\text{Cd}^{2+}||\text{CN}^-|^4} = 1.9 \cdot 10^{19} \quad (\text{VI-5})$$

|| = activité de l'espèce considérée.

CN⁻ peut aussi réagir avec H⁺ pour former HCN (Charlot, 1983) selon la réaction :



Nous pouvons écrire le bilan matière pour le cyanure et en prenant en compte que l'acide cyanhydrique peut se former également :

$$C_1 = |\text{CN}^-| + K_{c1} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-| + 2K_{c2} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^2 + 3K_{c3} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^3 + 4K_{c4} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^4 + |\text{CN}^-| K'a \quad (\text{VI-7})$$

$$\text{où} \quad K'a = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a}$$

C_1 : concentration totale en NaCN.

De même le bilan matière pour le cadmium s'écrit :

$$C_2 = |\text{Cd}^{2+}| + K_{c1} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-| + K_{c2} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^2 + K_{c3} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^3 + K_{c4} |\text{Cd}^{2+}| |\text{CN}^-|^4 \quad (\text{VI-8})$$

C_2 : concentration totale de CdO.

Les équations (VI-7) et (VI-8) constituent un système de deux équations à deux inconnues, le pH étant déterminé expérimentalement.

En posant $|\text{CN}^-| = x$ et $|\text{Cd}^{2+}| = y$, l'équation (VI-8) fournit la concentration en ions Cd^{2+} :

$$y = \frac{C_2}{1 + K_{c1} |\text{CN}^-| + K_{c2} |\text{CN}^-|^2 + K_{c3} |\text{CN}^-|^3 + K_{c4} |\text{CN}^-|^4} \quad (\text{VI-9})$$

En faisant intervenir cette valeur dans l'équation (VI-1) on obtient :

$$C_1 = x + K_{c1} y x + 2K_{c2} y x^2 + 3K_{c3} y x^3 + K_{c4} y x^4 + x K'a,$$

en remplaçant y par sa valeur donnée par l'équation (VI-9) on a :

$$- C_1 + [1+K'a - K_{c1}C_1] x + [(1+K'a)K_{c1} + 2K_{c2}C_2 + K_{c2}C_1]x^2 + [(1+K'a)K_{c2} + 3K_{c3}C_2 - K_{c3}C_1]x^3 + [(1+K'a)K_{c3} + 4K_{c4}C_2 - K_{c4}C_1]x^4 + K_{c4}(1+K'a)x^5 = 0$$

$$\text{soit : } A_5 x^5 + A_4 x^4 + A_3 x^3 + A_2 x^2 + A_1 x + A_0 = 0 \quad (\text{VI-10})$$

$$\begin{aligned} \text{Où : } \quad A_5 &= K_{c4}B \\ A_4 &= BK_{c3} + 4K_{c4}C_2 - K_{c4}C_1 \\ A_3 &= BK_{c2} + 3K_{c3}C_2 - K_{c3}C_1 \end{aligned}$$

$$A_2 = BK_{c1} + 2K_{c2}C_2 - K_{c1}C_1$$

$$A_1 = B - K_{c1}C_1$$

$$A_0 = -C_1$$

$$B = 1 + K'_a$$

La résolution de l'équation (VI-10), pour des concentrations en CdO comprises entre 10^{-7} et 10^{-1} M, permet de déterminer tout d'abord les valeurs des concentrations de cyanure libre (CN^-) et de l'ion Cd^{2+} non complexé par les cyanures, puis celles des quatre complexes cyano-cadmifères et de l'acide cyanhydrique.

Pour un pH de 10,5 et des concentrations en cyanure total égales respectivement à $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ M, les figures VI. 1 et VI. 2 donnent la répartition molaire des différents complexes cyanurés du cadmium rapportée à *la quantité totale du cadmium*. Les figures VI. 3 et VI. 4 présentent les variations des concentrations de $HCN_{soluble}$ et de CN^-_{libre} en fonction de la concentration totale de CdO. L'analyse de ces résultats montre que pour des concentrations faibles en NaCN, respectivement $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ M et pour des concentrations en CdO variant de 10^{-2} à 10^{-3} M (soit 1,2 g/l et 120 mg/l), toutes les espèces sont présentes. On constate en particulier, la présence du précipité $Cd(CN)_2$ et du précipité $Cd(OH)_2$ (représenté par Cd^{2+} dans les figures), qui est très peu soluble ($pK_s Cd(OH)_2 = 14,4$; Charlot, 1983). On constate aussi que la concentration en CN^-_{libre} est très faible entre 10^{-3} et 10^{-2} M en CdO.

Cependant à 0.04 M en NaCN, la figure VI. 5 montre que les seules espèces qui existent entre 10^{-2} et 10^{-3} M en CdO, domaine de variation de la concentration du cadmium dans les eaux de rinçage usées de galvanoplastie, sont $Cd(CN)_4^{2-}$ et $Cd(CN)_3^-$. Ce dernier complexe est en quantité non négligeable dans l'intervalle 10^{-3} et 10^{-2} M en CdO. La concentration en CN^-_{libre} varie entre $6 \cdot 10^{-1}$ M et $8 \cdot 10^{-2}$ M (800 à 200 mg/l), la concentration en $HCN_{soluble}$ étant en quantité non négligeable 10^{-3} à 10^{-4} M (figure VI. 6).

En présence d'un excès de cyanure (1 M), la seule espèce qui existe, à des concentrations en CdO inférieures à 10^{-2} M, est $Cd(CN)_4^{2-}$. Les autres espèces Cd^{2+} , $CdCN^+$, $Cd(CN)_2$ et $Cd(CN)_3^-$ sont pratiquement inexistantes.

La détermination à différents pH des concentrations des différentes espèces cadmifères, en conservant la concentration en NaCN constante (0.04 M), montre que leurs variations présentent la même allure quelle que soit la valeur du pH. La figure VI. 7 montre qu'à faible valeur de pH (8.5) l'acide cyanhydrique existe en quantité importante qui peut même être supérieure à celle du cyanure libre. Ce résultat est confirmé en traçant la courbe acide-base (figure VI. 8) obtenue à partir de la constante d'acidité $K_{a(HCN/CN^-)}$ et de l'équation de conservation de masse. Cette figure montre que pour des valeurs de pH inférieures à 9 la concentration de HCN est supérieure à celle de CN^-_{libre} .

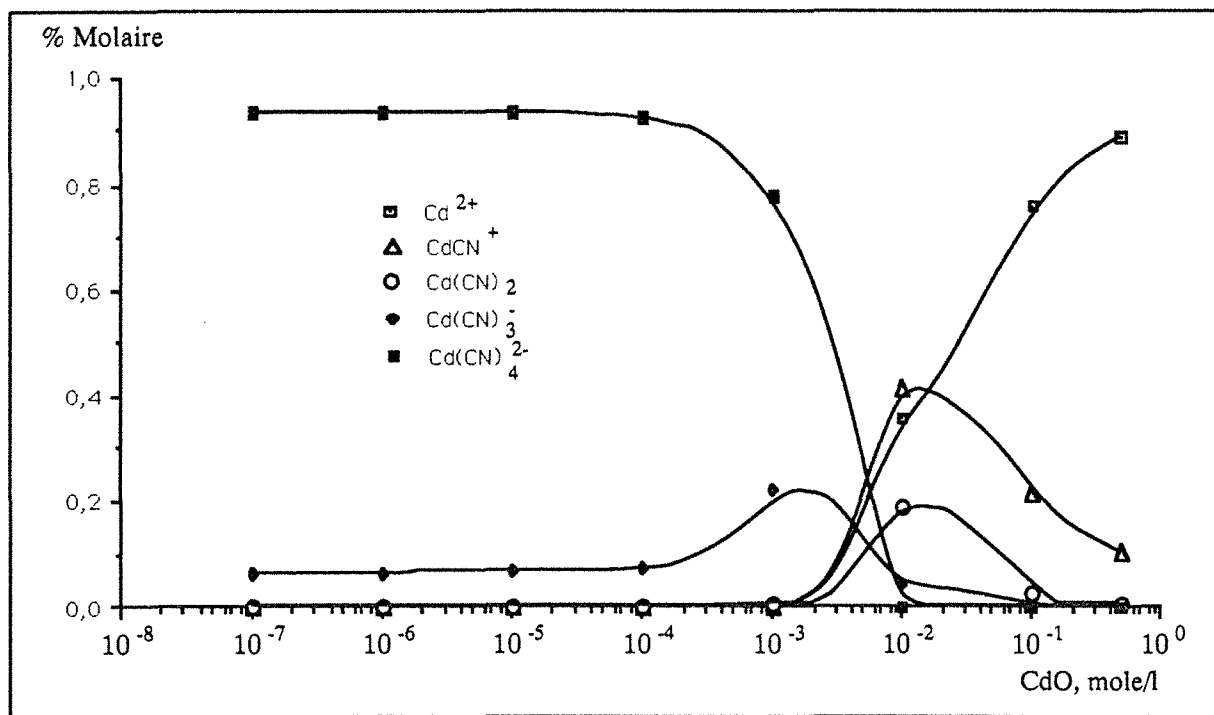


Figure VI. 1 : Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,005 M, pH = 10,5.

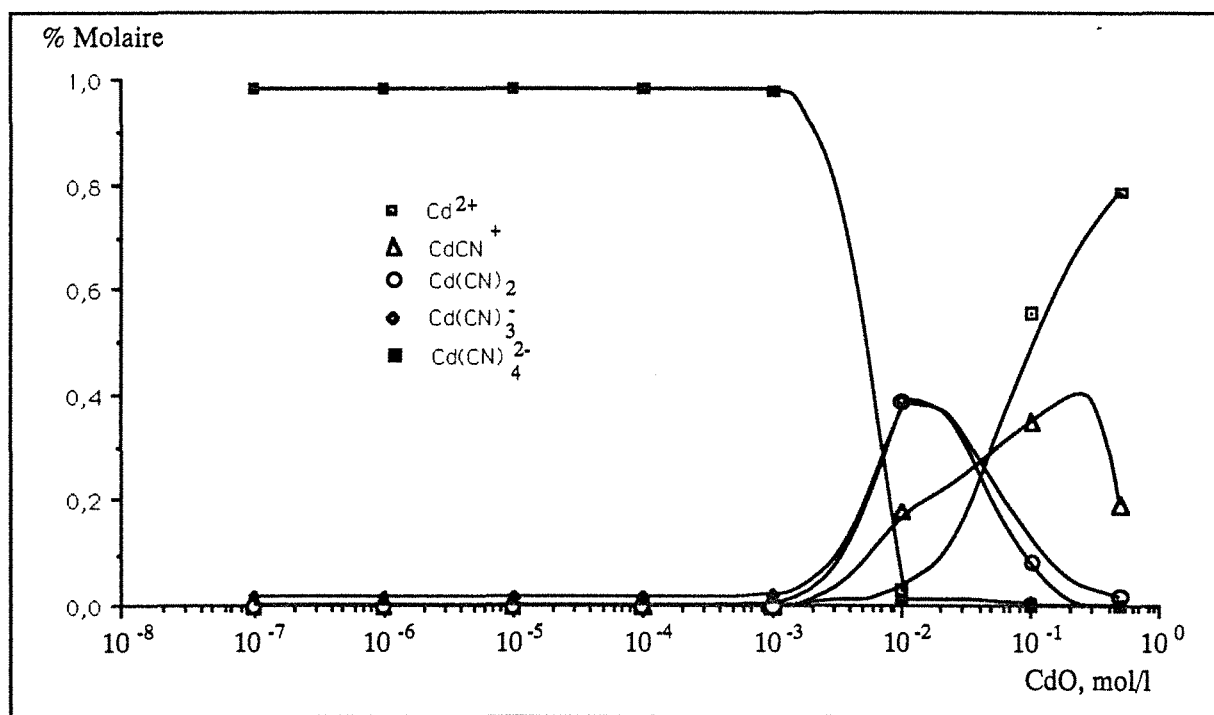


Figure VI. 2 : Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,02 M, pH = 10,5.

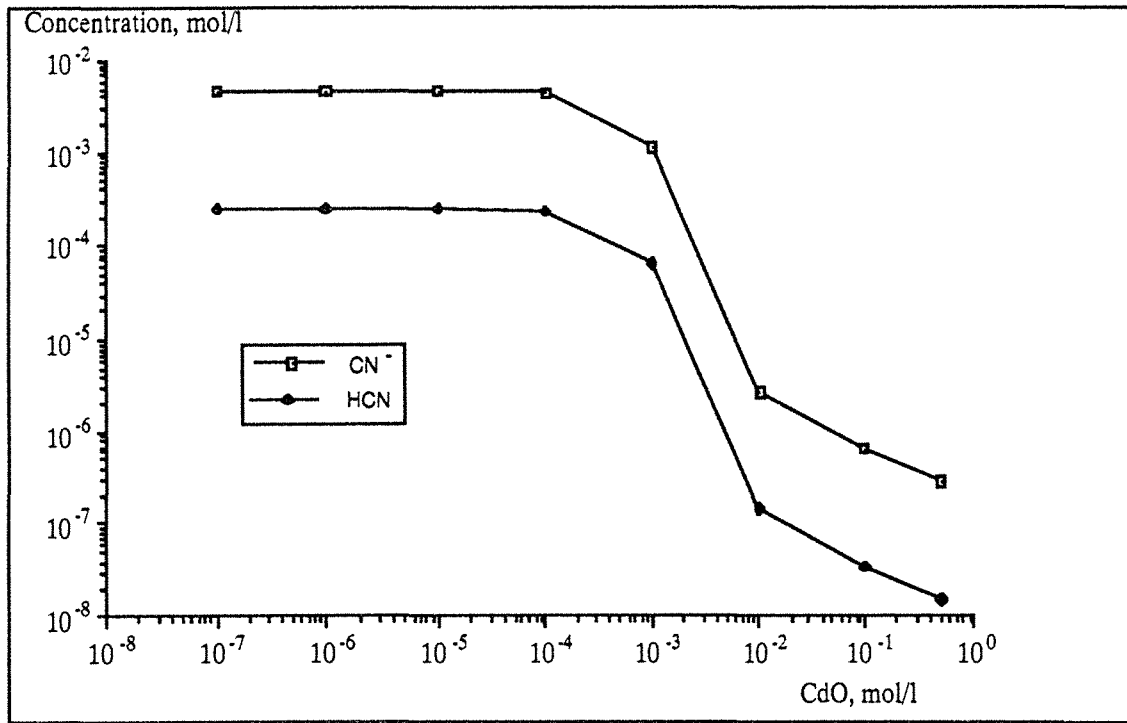


Figure VI. 3 : Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, $\text{NaCN} = 0,005 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 10,5$.

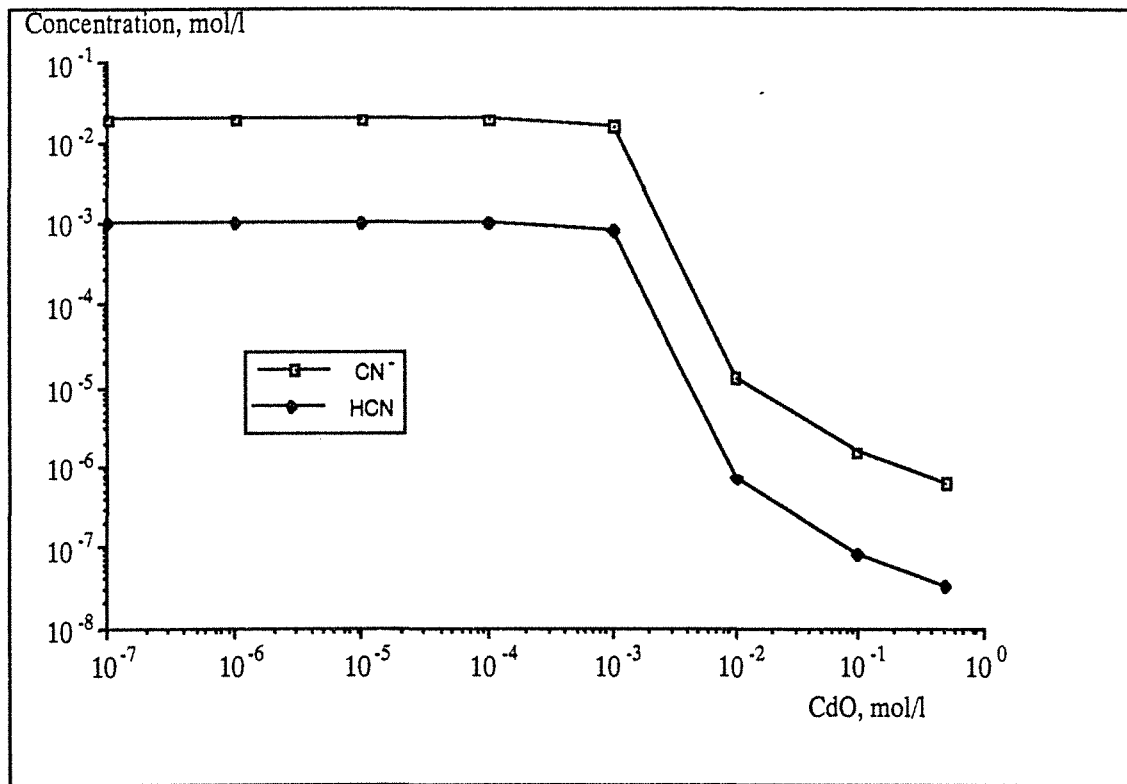


Figure VI. 4 : Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, $\text{NaCN} = 0,02 \text{ M}$, $\text{pH} = 10,5$.

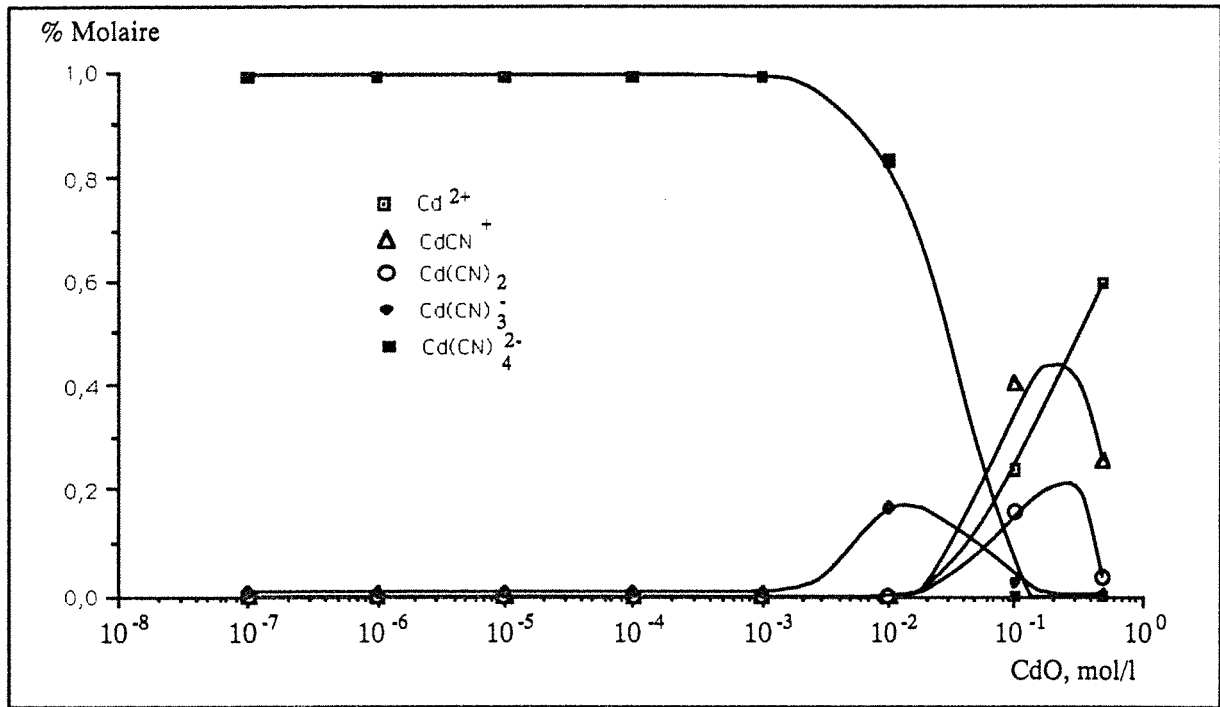


Figure VI. 5 : Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,04 mol/l, pH = 10,5.

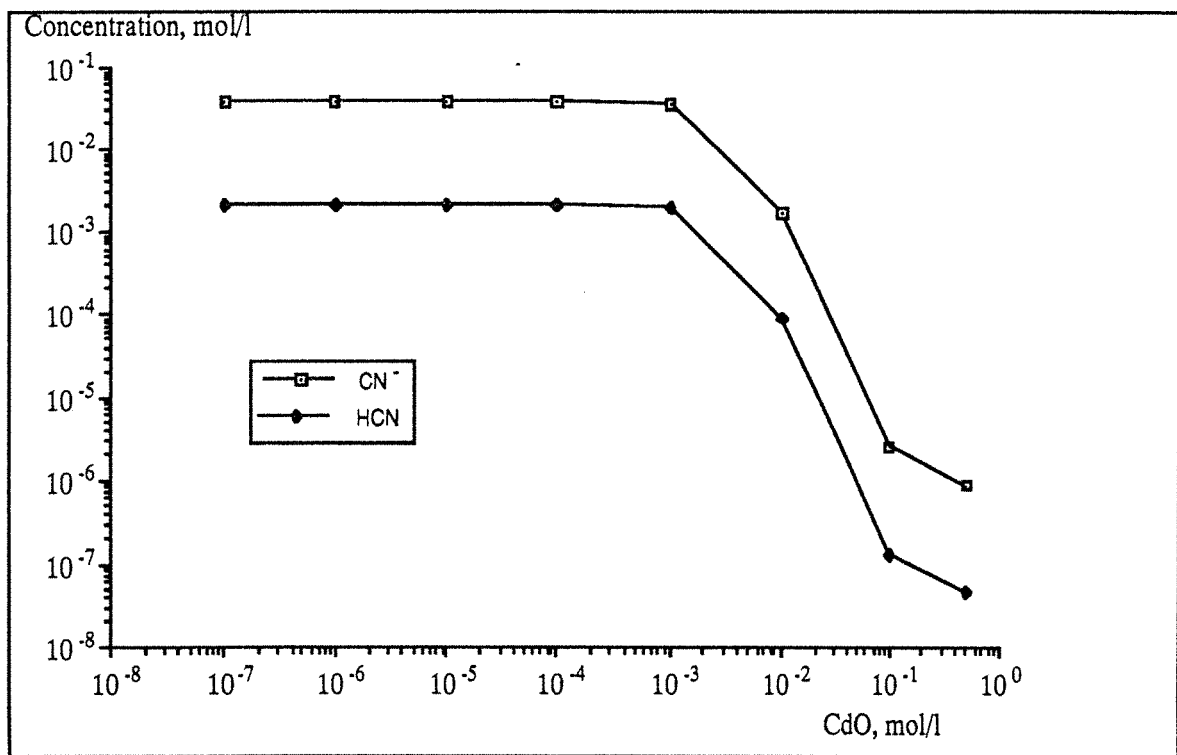


Figure VI. 6 : Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,04 mol/l, pH = 10,5.

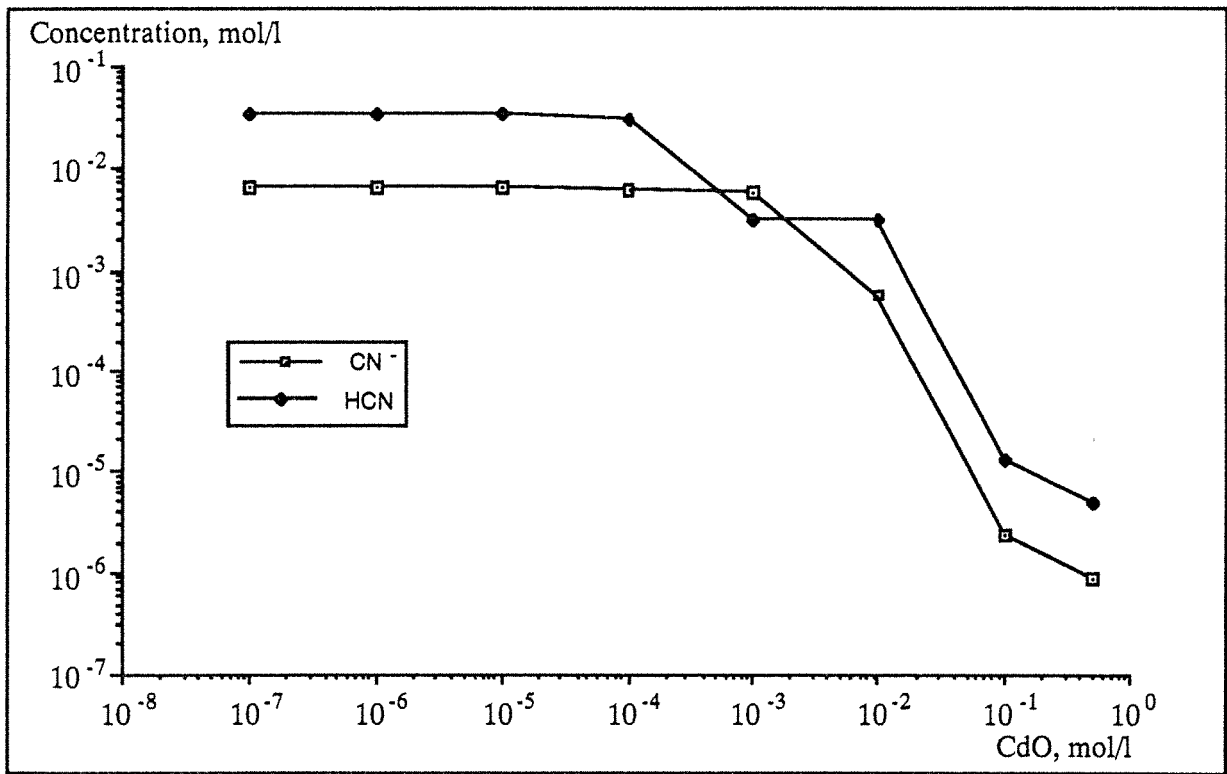


Figure VI. 7 : Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, $\text{NaCN} = 0,04 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 8,5$.

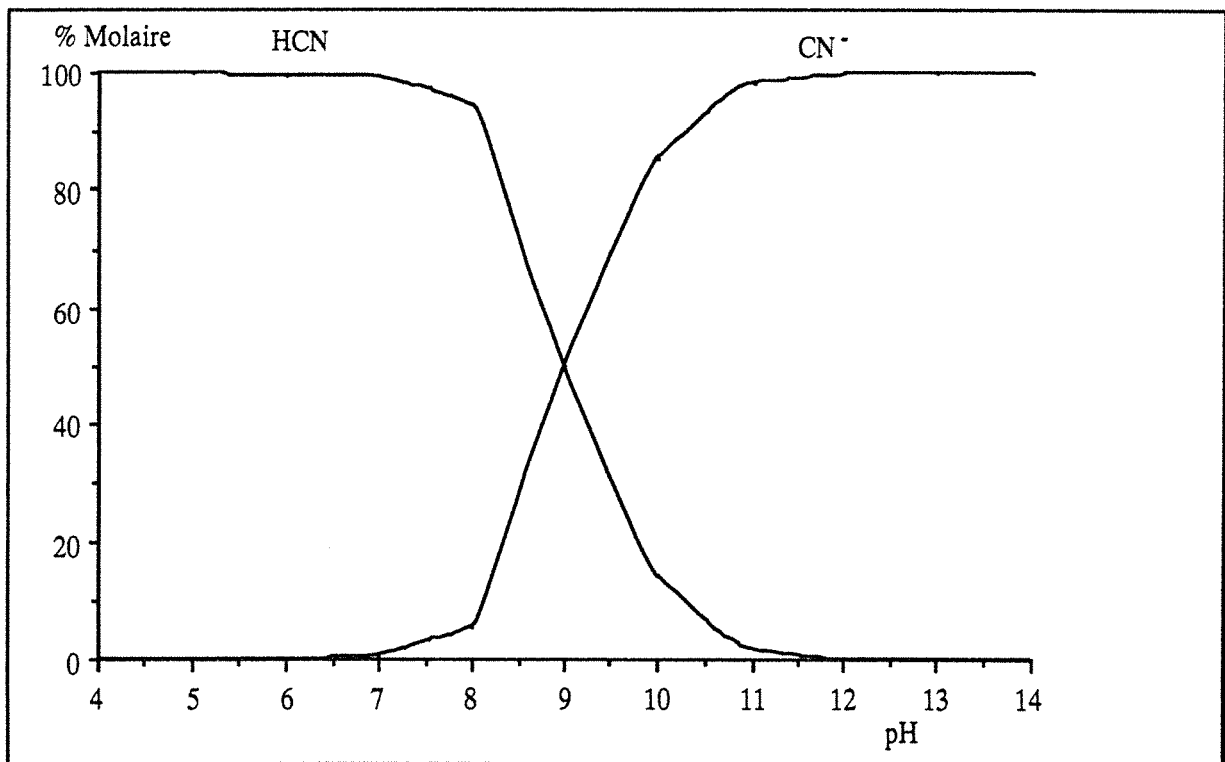


Figure VI. 8 : Effet du pH sur la dissociation de HCN.

L'examen de ces résultats théoriques amène aux conclusions suivantes :

↳ l'anion cyanure en défaut dans les solutions alcalines contenant les ions Cd^{2+} provoque la formation des précipités $\text{Cd}(\text{CN})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$,

↳ lors des tests de récupération de cadmium, l'alcalinité de la solution doit être régulée et maintenue à pH supérieure à 10 afin d'empêcher la formation de HCN qui est un gaz très toxique,

↳ pour préparer des solutions de complexes cyanurés ($\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$), de composition est proche de celle des eaux de rinçage usées de galvanoplastie, il faut au moins une concentration en NaCN de 0,02 M pour des concentrations de CdO variant de 10^{-3} à 10^{-2} M.

Dans le but de vérifier ces résultats théoriques, on a effectué des tests sur des solutions synthétiques en suivant à partir de quelle concentration en CdO, on a formation de précipité pour des solutions 0,04 M et 0,02 M en NaCN, pH = 10,5. Pour la solution 0,04 M en NaCN, il y a formation de précipité à partir de $[\text{CdO}] = 10^{-2}$ M et pour la solution 0,02 M en NaCN il y a précipitation à partir de $[\text{CdO}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M. Ces résultats expérimentaux confirment donc les prévisions effectuées à partir des calculs théoriques, présentés figures VI. 2 et VI. 5.

On n'a pas pu doser le cyanure libre dans les solutions par méthode volumétrique ou colorimétrique car elles ne donnent que la teneur du cyanure total en solution. Cependant, la concentration du cyanure libre peut être déterminée en utilisant un système de capteur à membrane gazeuse pour des espèces sensibles au pH. Ce système est fondé sur le principe de la diffusion de composés volatils à travers des membranes microporeuses hydrophobes (Blet et al., 1989; Marion et al., 1990). La figure VI. 9 illustre la corrélation entre la concentration déterminée par cette méthode et la concentration calculée théoriquement pour une solution 0,04 M NaCN, pH = 11,5 et respectivement $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-3}$ M en cadmium. On constate que les valeurs expérimentales et théoriques sont pratiquement concordantes, ce qui justifie nos hypothèses de calcul.

Toutefois, pour une concentration donnée de cadmium et une concentration en cyanure total (déterminée par dosage volumétrique) on peut déduire la teneur des cyanures libres, à pH connu, à partir des courbes de variation des concentrations de CN^- libre en fonction de la concentration en Cd.

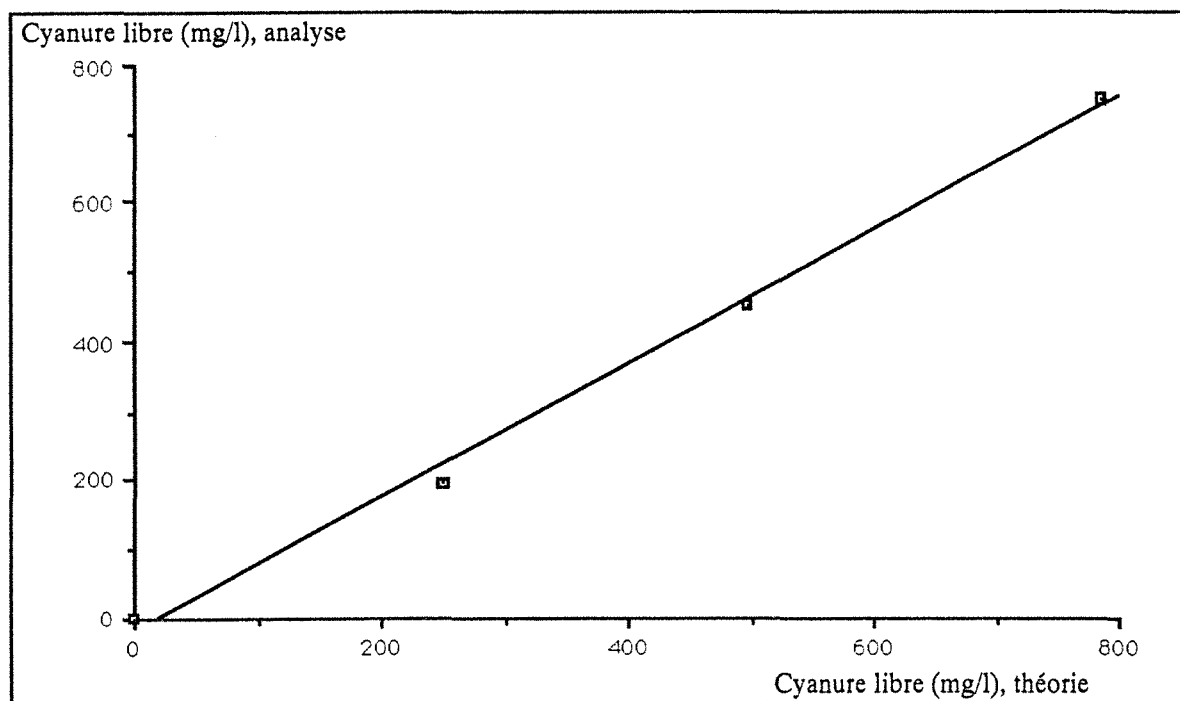


Figure VI. 9 : Corrélation entre la concentration en cyanure libre déterminée théoriquement et celle déterminée par pervaporation de HCN sur membrane microporeuse.

VI. 3. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CADMIUM EN MILIEU CYANURE

Une récupération optimale du cadmium métallique, par électrolyse, nécessite de connaître suffisamment les divers mécanismes électrochimiques possibles et le domaine d'électro-activité des différentes espèces présentes en solution.

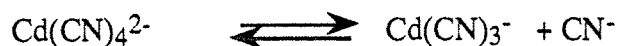
La détermination des mécanismes cathodiques a été effectuée grâce à des expériences sur disque tournant en fer (diamètre 5 mm) en utilisant un poste polarographique à trois électrodes :

- ∞ électrode de travail : électrode tournante de fer, opérant cathodiquement,
- ∞ contre électrode : panier de platine de grande dimension,
- ∞ électrode de référence : électrode au calomel saturé munie d'une double jonction remplie d'une solution saturée en nitrate de sodium.

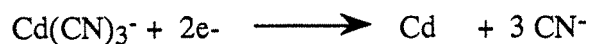
Le tracé des courbes intensité-potential (effectué à 25°C) a permis de mettre en évidence la réaction cathodique principale : la réduction des complexes de cadmium suivant la réaction,



Gerischer (1953) suggère que le cadmium, en présence d'un excès de cyanure, est réduit à partir de l'ion complexe $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ selon :



ensuite,



La figure VI. 10 présente les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel correspondant à trois solutions de composition différente, pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 1500 tr/mn.

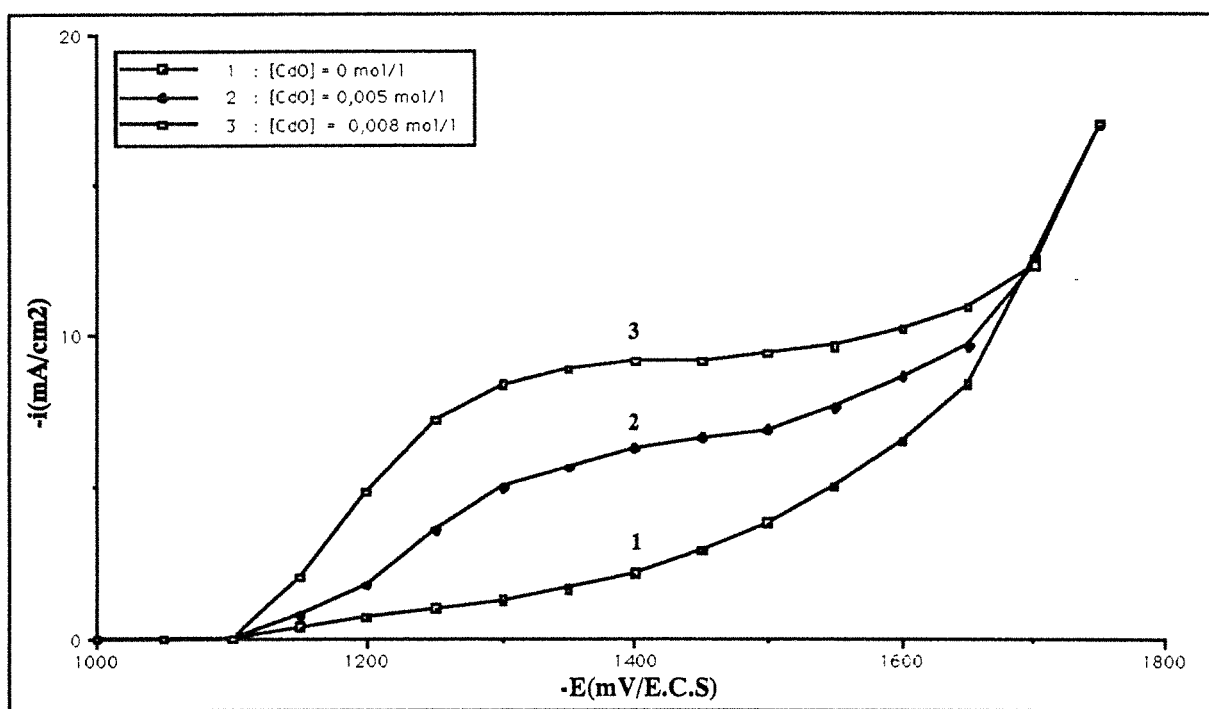


Figure VI. 10 : Branches cathodiques des courbes i - E tracées pour des solutions synthétiques du cadmiage cyanuré. Electrode de travail : disque tournant en acier inox (1500 tr/mn), anode : panier de platine.

La réduction des complexes de cadmium est mise en évidence par les courbes 1 (0,1 M NaOH + 0,05 M NaCN), 2 (NaOH + NaCN + $5 \cdot 10^{-3}$ M CdO) et 3 (NaOH + NaCN + $8 \cdot 10^{-3}$ M CdO). Elle donne lieu à une courbe intensité-potentiel définissant clairement un courant limite de diffusion obtenu à partir d'un potentiel cathodique de l'ordre de -1300 mV/E.C.S. La réduction des protons se manifeste aux environs du potentiel cathodique égale à -1600 mV/E.C.S.

Les valeurs limites (correspondant au palier du courant limite de diffusion), établies à partir de la figure VI. 10, sont les suivantes :

- ∞ valeur la plus anodique du palier : -1,1 V/E.C.S.,
- ∞ valeur la plus cathodique du palier : -1,7 V/E.C.S.

On a également tracé des courbes intensité-potentiel en utilisant une électrode tridimensionnelle constituée de granulés inox (coupés et rodés), l'anode étant un panier de platine de grande dimension. La figure VI. 11 présente des courbes i - E tracées pour différentes concentrations en cadmium à une vitesse fixe de circulation de l'électrolyte. Ces courbes permettent de connaître la valeur de la tension cathodique à partir de laquelle on atteint le régime de diffusion limite, cette tension est de l'ordre de -1300 mV/E.C.S. On constate aussi que le potentiel de début de réduction des ions cadmifères est de l'ordre -1150 mV/E.C.S., alors que celui de dégagement d'hydrogène est d'environ -1450 mV/E.C.S.

La figure VI. 12 présente différentes courbes intensité-potentiel, obtenues à différentes vitesses de percolation de l'électrolyte (NaOH = 0,1 M, NaCN = 0,05 M, CdO = $5 \cdot 10^{-3}$ M). L'électrode est constituée d'un lit de billes de fer inox de 0,5 cm de diamètre. Ces courbes montrent qu'à la zone de diffusion du cadmium, le courant augmente avec la vitesse de circulation de la solution. Le dépôt de cadmium est bien adhérent. Il convient aussi de noter que les valeurs limites des paliers sont égales à celles déterminées sur électrode tournante de fer.

Ainsi, lors de la récupération du cadmium, par électrolyse sur électrode volumique constituée de granulés inox ou billes de fer, on appliquera un potentiel cathodique variant de -1300 à -1500 mV/E.C.S., conditions du courant limite de diffusion. On travaillera aussi avec débit de circulation de l'électrolyte élevé, puisque le courant limite de diffusion du cadmium augmente avec celle-ci. Bien qu'il soit possible de récupérer électrolytiquement un métal dans les conditions de courant limite, les densités de courant généralement admises en pratique sont de l'ordre de 80% des densités de courant limite.

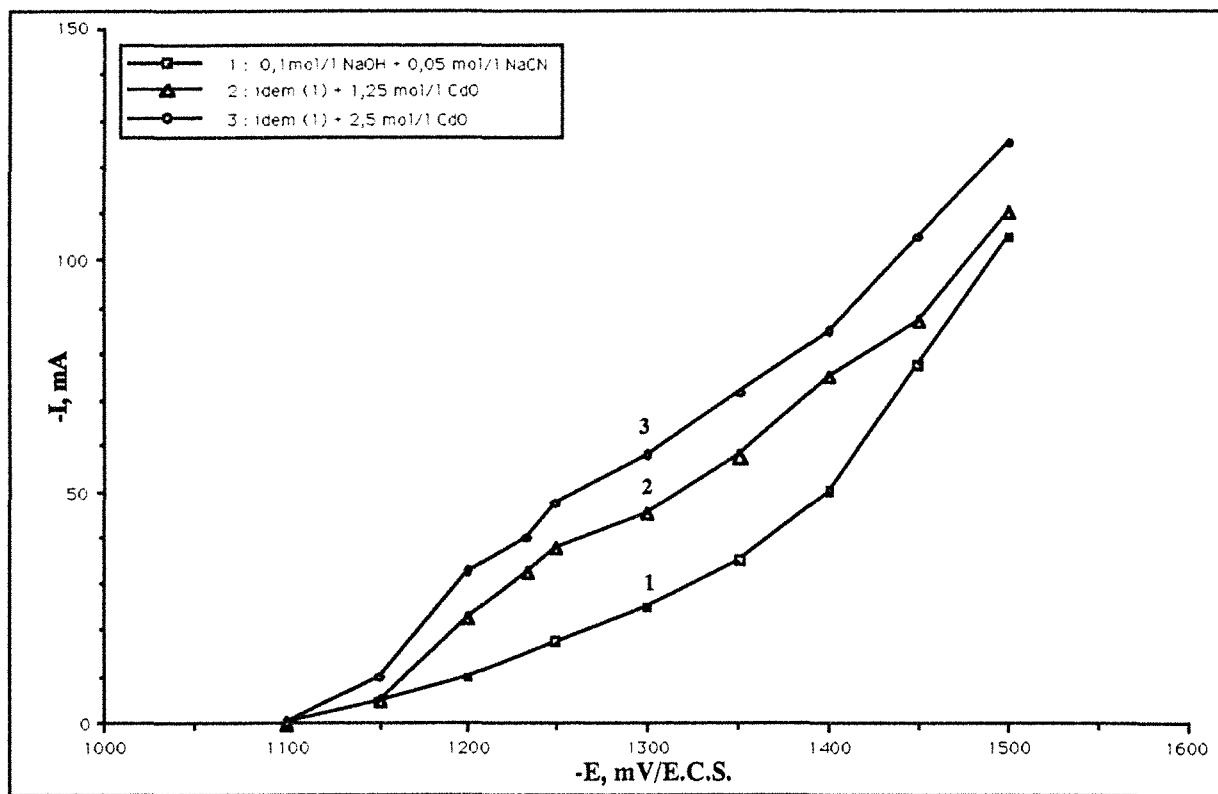


Figure VI. 11 : Branches cathodiques des courbes *i*-*E* réalisées en Cellule "labo". Solution synthétique du cadmiage cyanuré. cathode : 35 g grenailles inox, anode : panier de platine. débit = 20 l/h, V = 1 litre.

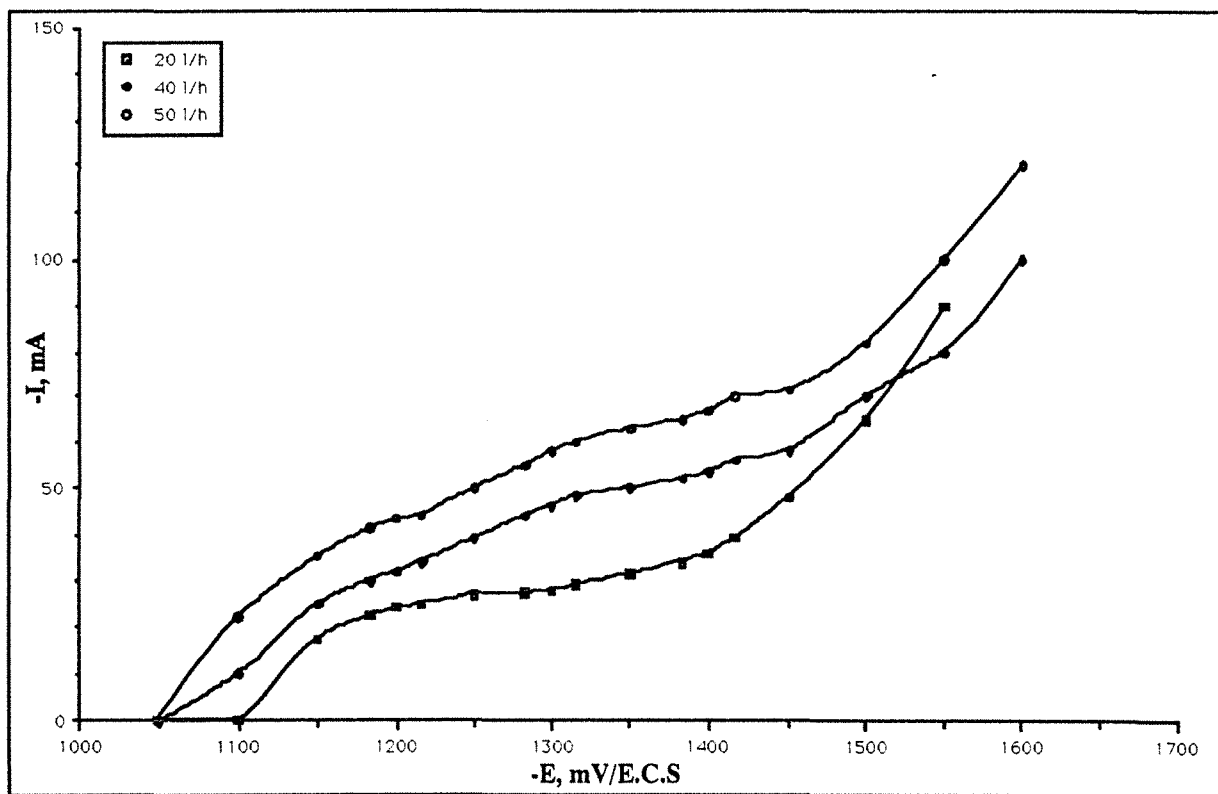
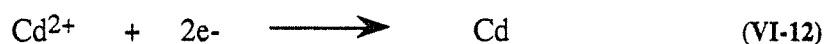


Figure VI. 12 : Evolution des courbes *i*-*E* en fonction du débit. Cellule "labo". Solution synthétique du cadmiage cyanuré : $0,005 \text{ M CdO} + 0,05 \text{ M NaCN}$, $\text{pH} = 10,5$. Cathode : 40 g billes inox, anode : panier de platine. V = 1 litre.

VI. 4. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU BAIN ALCALIN CYANURE CONTENANT LE CADMIUM PAR LA METHODE DE LEVICH

Le rôle du transport de matière dans la cinétique d'une réaction électrochimique ne peut être mis en évidence que si on connaît les paramètres hydrodynamiques du système, en particulier le coefficient de diffusion D de l'espèce électroactive et l'épaisseur d de la couche de diffusion.

La réaction électrochimique globale de la réduction des complexes cyanurés du cadmium, peut être présentée par l'équation simplifiée suivante :



Cette considération nous permet d'utiliser l'équation de Levich pour déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion global apparent de l'ion Cd^{2+} au sein de la couche limite se développant au voisinage de l'électrode de travail.

L'équation de Levich (1962) fournit, pour un mécanisme électrochimique simplifié mettant en jeu des électrons, la densité de courant i_L sur disque tournant selon l'expression :

$$i_L = 0,62 n_e F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 w^{1/2} \quad (\text{VI-13})$$

- où ν : désigne la viscosité cinématique de la solution (cm^2/s),
 C_0 : la concentration totale de l'espèce électro-active étudiée,
 w : la vitesse de rotation du disque (rad/s),
 n_e : le nombre d'électrons échangés ($n_e=2$),
 F : constante de faraday,
 D : coefficient apparent de diffusion.

La représentation de i_L en fonction de $w^{1/2}$ doit être linéaire, pour que la pente soit égale au coefficient de diffusion D .

La viscosité cinématique ν de la solution, contenant 0,1 M NaOH, 0,05 M NaCN et 0,005 M CdO, a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre type Rhemat 30. Elle est de $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Pour la solution contenant 0,1 M NaOH, 0,05 M NaCN et 0,005 M CdO, la figure VI. 13 présente différentes courbes i - E obtenues pour différentes vitesses de rotation du disque de fer. On remarque qu'à la zone de diffusion limite du cadmium, le courant augmente avec la tension cathodique imposée. Cette augmentation est due à une croissance rapide de la surface de l'électrode par suite du dépôt du cadmium.

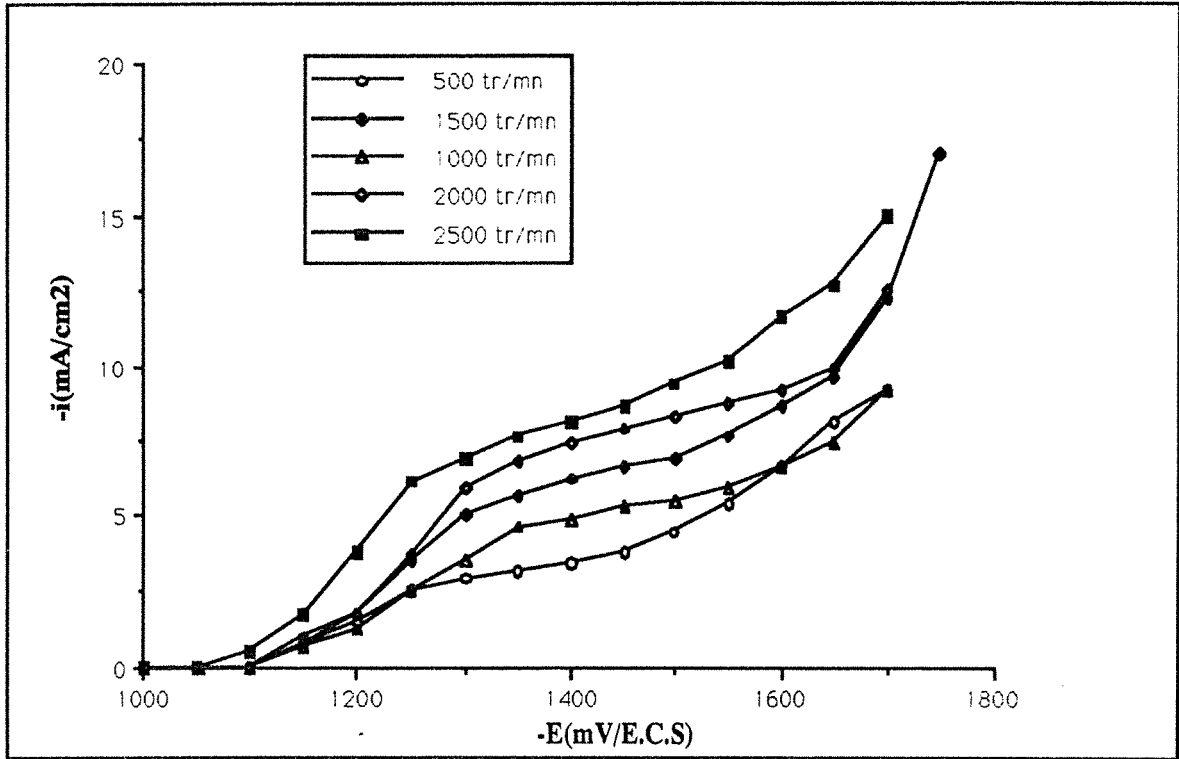


Figure VI. 13 : Evolution des courbes i - E en fonction de la vitesse de rotation du disque tournant en acier inox. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 10,5. Anode : panier de platine.

La représentation de Levich ainsi déduite (figure VI. 14) est parfaitement linéaire et passe par l'origine; elle permet de valider l'approche globale conduisant au coefficient apparent de diffusion D .

On a ainsi obtenu, pour la solution précédente : $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Et pour une vitesse w fixe de rotation de l'électrode à disque tournant, l'épaisseur d de la couche de diffusion, en régime laminaire, peut être déterminée par la relation de Levich :

$$d = 1,61 D^{1/6} \nu^{1/6} w^{-1/2}$$

(VI-14)

L'intérêt de cette détermination expérimentale réside dans la mesure de la concentration en cadmium dans une solution alcaline cyanurée, en utilisant l'expression du courant limite cathodique du cadmium :

$$\frac{i_L}{n_e} = - D \frac{[Cd]_0}{d \times F}$$

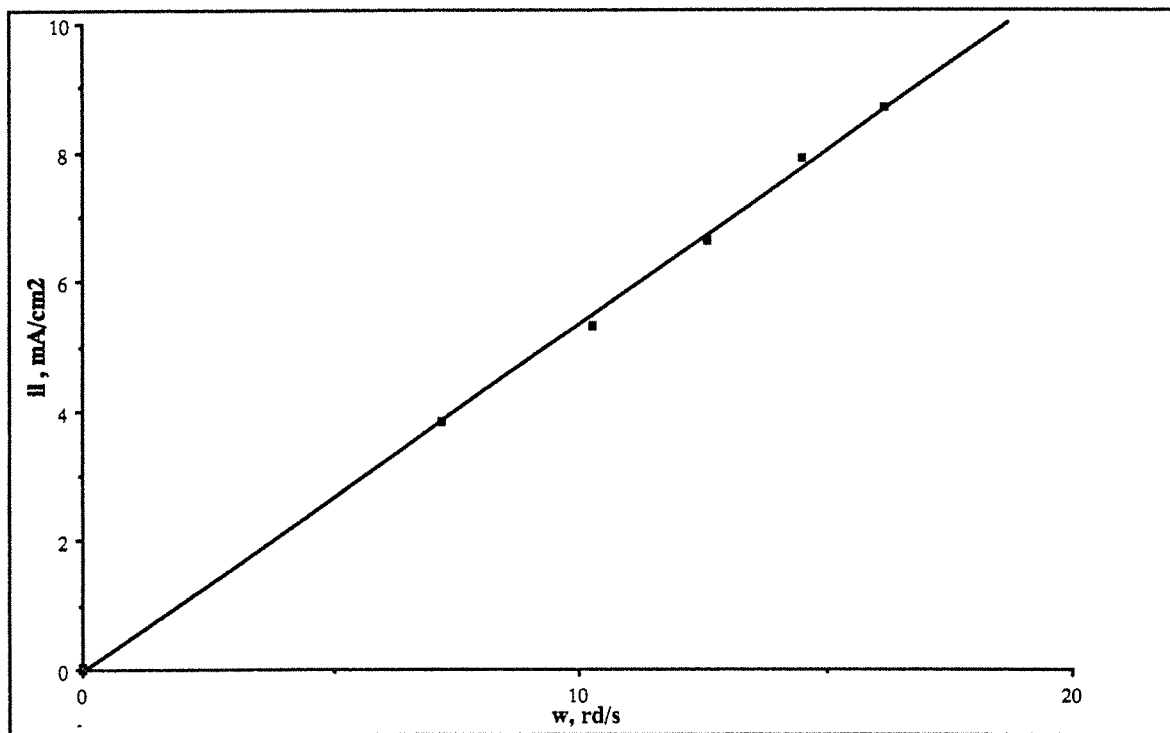


Figure VI. 14 : Détermination du coefficient de diffusion du cadmium en présence du cyanure (équation de Levich).

Les paramètres déterminés peuvent aussi servir lors de dimensionnement de l'appareillage d'électrolyse du cadmium en milieu cyanure.

Les propriétés de l'électrolyte sont regroupés dans le tableau VI. 1.

masse volumique	1,01 g cm ⁻³
viscosité cinématique	1,2 10 ⁻³ cm ² s ⁻¹
coefficient de diffusion	5 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹
conductivité	7 10 ⁻³ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
température ambiante	20 °C

Tableau VI. 1 : Propriétés physico-chimiques des bains de cadmiage cyanuré.

VI. 5. CONCLUSION

L'analyse physico-chimique des bains usés synthétiques de cadmiage cyanuré a montré que le cadmium est en grande partie sous forme de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Le complexe $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ étant en quantité non négligeable.

Le tracé des courbes intensité-potentiel sur électrode d'acier a permis de mettre en évidence que la réduction des complexes de cadmium se produit entre -1100 et -1700 mV/E.C.S. Par ailleurs, l'analyse électrochimique par la méthode de Levich a montré qu'il est possible de suivre la concentration en cadmium en déterminant la valeur du courant limite cathodique du cadmium.

CHAPITRE VII

**Élimination du cadmium contenu
dans les bains usés de cadmiage
cyanuré par cémentation et
électrolyse sous champ magnétique**

VII. 1 INTRODUCTION

La récupération du cadmium contenu dans les solutions de cadmiage cyanuré consiste en la mise en œuvre des techniques de cémentation sur zinc, d'électrolyse dans la cellule de laboratoire et d'électrolyse hors et sous champ magnétique dans le REAM.

Compte tenu de l'intérêt industriel que présente la récupération du cadmium à partir des effluents de galvanoplastie, la composition de l'électrolyte synthétique, que nous avons utilisé dans ce travail, est fixée à des valeurs proches des valeurs industrielles, à un instant donné du fonctionnement d'une chaîne de cadmiage. L'électrolyte est obtenu par préparation d'une solution alcaline de NaCN dans la quelle on ajoute l'oxyde de cadmium.

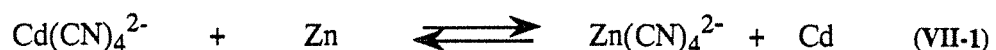
VII. 2. CEMENTATION DU CADMIUM SUR ZINC

VII. 2. 1. Introduction

La cémentation du cadmium sur zinc dans des milieux autre que le cyanure est un procédé classique.

La cémentation est préférable aux autres méthodes de dépollution lorsque les effluents sont à teneurs faibles et qu'il est possible de rejeter les ions du métal cimentant. Ce n'est pas le cas du zinc qui est aussi considéré comme toxique. Il ne s'agit pas de remplacer une forme de pollution par une autre, mais le métal cimentant doit être non polluant et/ou facilement éliminable et bon marché. C'est dans le but de récupérer, par électrolyse sous champ magnétique, le zinc qui passe en solution que nous avons testé la cémentation du cadmium sur le zinc. Il faut toutefois signaler qu'à notre connaissance il n'existe aucun procédé industriel utilisant la cémentation de cadmium sur zinc en milieu cyanure.

La réaction de cémentation des ions cyanurés du cadmium sur zinc s'écrit :



A 298°K, la variation d'enthalpie libre standard de la réaction et la variation du potentiel correspondant sont reliés par la relation :

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

Où : n = nombre d'électrons échangés,
F = constante de Faraday,

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Cd}} - E^\circ_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} \\ &= (E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - RT/nF \ln Kc_4) - (E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - RT/nF \ln K'c_4).\end{aligned}$$

On trouve $\Delta G^\circ = -19,80$ kcal/mole ce qui donne une constante d'équilibre de $3.8 \cdot 10^{14}$. La valeur élevée de cette constante d'équilibre indique que la cémentation du cadmium sur zinc en milieu cyanure est thermodynamiquement possible.

VII. 2. 2. Cémentation du cadmium sur poudre de zinc

L'étude expérimentale de la cémentation du cadmium sur poudre de zinc a été réalisée dans un bûcher ou dans un réacteur en verre à fond plat. Lors de la première série des tests, les conditions opératoires sont :

- * $[\text{CdO}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M,
- * $[\text{NaCN}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M,
- * $[\text{NaOH}] = 10^{-1}$ M,
- * volume de la solution : 500 ml,
- * température ambiante,
- * agitation magnétique,
- * quantité de poudre de zinc = 0,3 g (deux fois la stœchiométrie de la réaction).

La cinétique de la réaction de cémentation est suivie en prélevant au cours du temps des échantillons de solutions qui sont ensuite analysés en Cd et Zn, à l'aide du spectrophotomètre à absorption atomique.

La courbe d'épuisement en cadmium, lors de la cémentation sur poudre de zinc, est représentée sur la figure VII. 1. Le réacteur utilisé (bûcher) est considéré comme parfaitement agité.

On remarque qu'au début de l'expérience (environ 5 mn) il y a une légère diminution de la concentration du cadmium, ensuite on observe une passivation. Après 90 mn de cémentation, la concentration du cadmium reste pratiquement inchangée alors que le zinc passe en solution. Une agglomération des particules a été constatée, dès l'introduction de la poudre de zinc dans le réacteur. Leur taille croît progressivement et finit par atteindre plusieurs millimètres. Ce phénomène d'agglomération est indésirable dans les installations industrielles car il pose des problèmes au niveau des filtres et des pompes. De plus, il diminue la surface d'échange au cours de la cémentation.

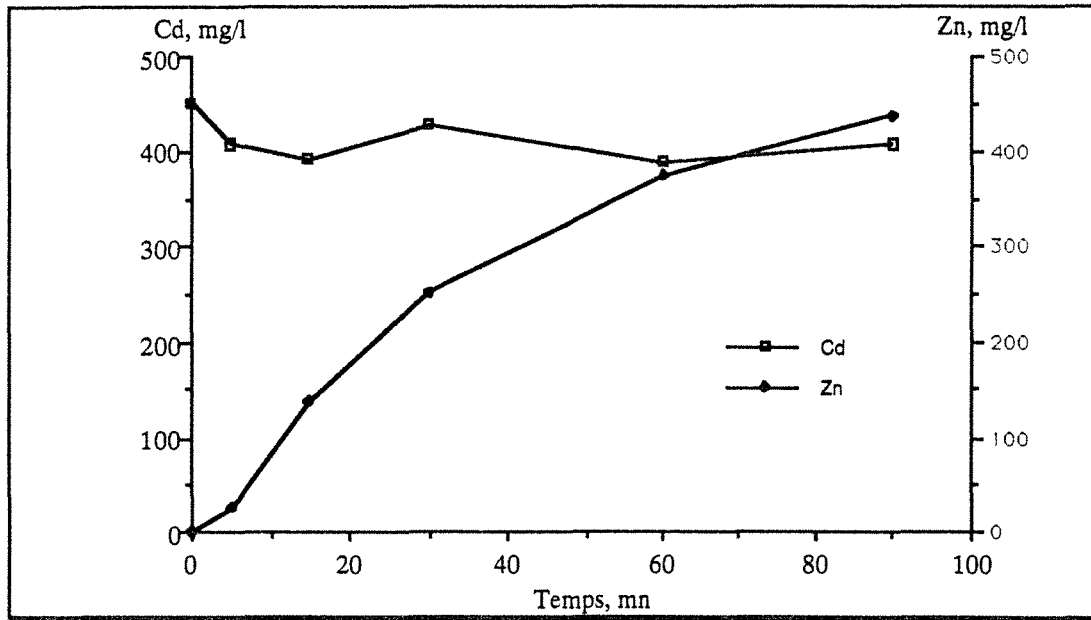


Figure VII. 1 : Cimentation sur poudre de zinc (0,3 g), réacteur : b cher. 0,5 litre solution synthétique: 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère ambiante.

En utilisant un ballon en verre à fond plat comme réacteur de cimentation, il n'y pas agglomération des particules au cours de la cimentation. Cependant, la cinétique d'épuisement est faible (figure VII. 2) et la quantité du zinc dissoute est supérieure à la quantité st ochiom trique nécessaire pour cimenter le cadmium.

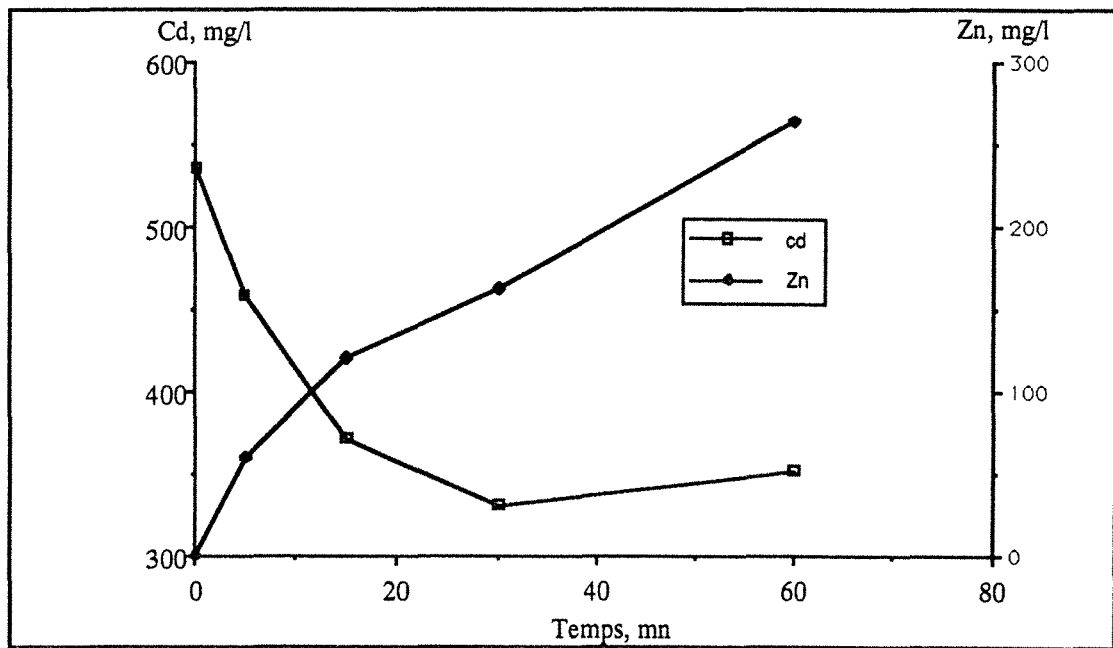


Figure VII. 2 : Cimentation sur poudre de zinc (0,3 g), réacteur en verre à fond plat. 0,5 litre solution synthétique: 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère ambiante.

Il semble que la cémentation soit perturbée par l'oxygène dissous. En effet, O_2 peut participer à un certain nombre de réactions parasites, dont l'attaque du ciment et du métal cémentant :



Ces réactions et leur influence sur la cémentation ont été mises en évidence expérimentalement. La figure VII. 3 présente les résultats de cémentation dans le réacteur à fond plat, sous atmosphère inerte. La solution a été désaérée pendant 30 mn par barbotage d'azote avant l'introduction de la poudre de zinc et durant la période de cémentation. L'élimination de l'oxygène dissous a permis de diminuer l'agglomération et d'augmenter la cinétique d'épuisement en cadmium. De plus, la stœchiométrie de la réaction est parfaitement respectée. En revanche, la concentration finale est toujours élevée après une heure de cémentation. Ces observations nous contraindront donc à travailler sous atmosphère inerte, avec une désoxygénation préalable de l'électrolyte.

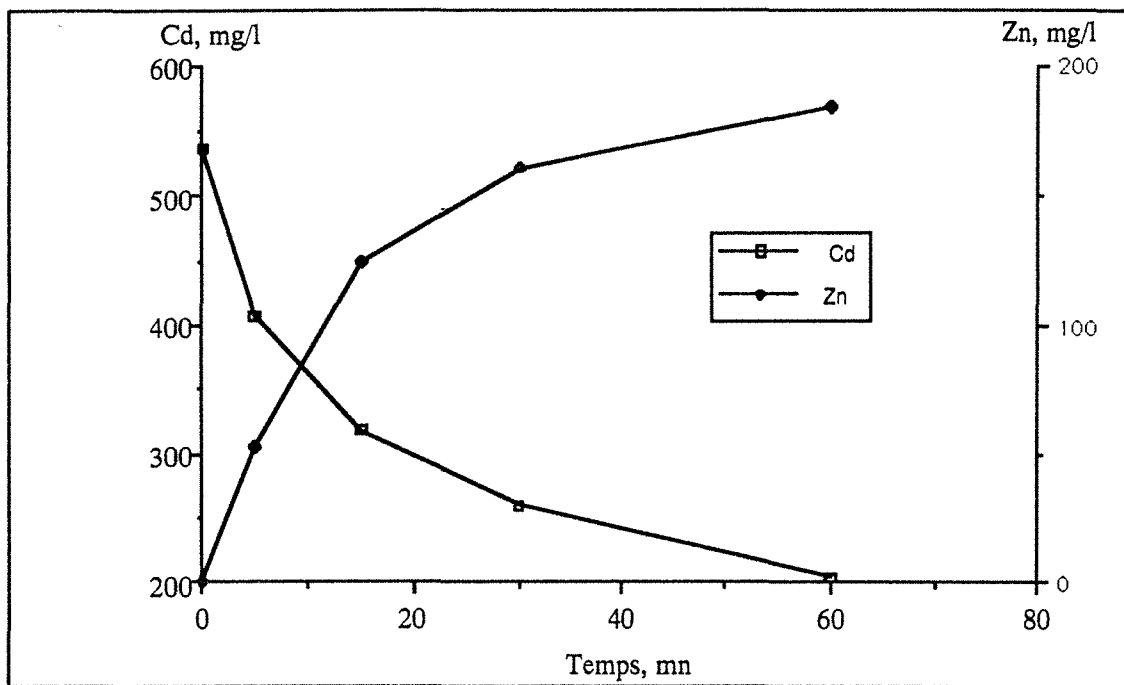


Figure VII. 3 : Cémentation sur poudre de zinc (0,3 g), réacteur en verre à fond plat. 0,5 litre solution synthétique : 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 11.5, atmosphère inerte (azote).

Dans le but d'atteindre de faibles concentrations résiduelles en cadmium, on a utilisé un excès de poudre de zinc. La solution utilisée a la même composition que celle des bains de cadmiage cyanuré :

$$[CdO] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M } (\approx 220 \text{ mg/l})$$

$$[\text{NaCN}] = 4.10^{-2} \text{ M soit : } [\text{CN}^- \text{ libre}] = 750 \text{ mg/l (c f § VI. 6)}$$

$$\text{pH} = 11,5.$$

Les résultats sont présentés figures VII. 4 et VII. 5. Ils correspondent respectivement aux quantités de zinc égales à 1 et 4 fois la stœchiométrie. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte. On constate que pour un poids de poudre de zinc égal à 4 fois celui du cadmium à récupérer et sous atmosphère inerte, des concentrations résiduelles de l'ordre de 5 mg/l sont obtenues.

VII. 2. 3. Cémentation du cadmium sur pastilles et grenailles de zinc en lit fixe

Le réacteur utilisé est la cellule de "laboratoire". Elle est constituée d'un lit de pastilles de zinc ou de grenailles de zinc. La solution à traiter percole à travers la cellule suivant un courant ascendant à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable. Les ions cadmifères qu'elle contient sont alors réduits à l'état métal qui se dépose sur les particules constituant le lit. Au cours de la cémentation, on a mesuré le potentiel entre la toile de titane utilisée comme support des morceaux de zinc et l'E.C.S.

Les tests de cémentation ont été effectués sur des solutions synthétiques dont la composition est la suivante :

- * NaOH = 0,1 M,
- * NaCN = 0,05 M,
- * CdO = 0,005 M,

Les conditions opératoires ont été comme suit :

- * Volume = 1 litre,
- * Débit = 18 l/h,
- * température ambiante,
- * atmosphère ambiante.

Les courbes présentées dans les figures VII. 6. a et VII. 6. b laissent apparaître que dans les mêmes conditions hydrodynamiques, la cinétique d'épuisement de la solution en cadmium est presque identique en utilisant un lit constitué de 60 g de pastilles de zinc (diamètre = 5 mm, épaisseur = 1,5 mm) ou un lit constitué de 10 g de zinc en morceaux irréguliers. Ce résultat est attendu puisque les morceaux irréguliers de zinc présentent une surface active plus grande.

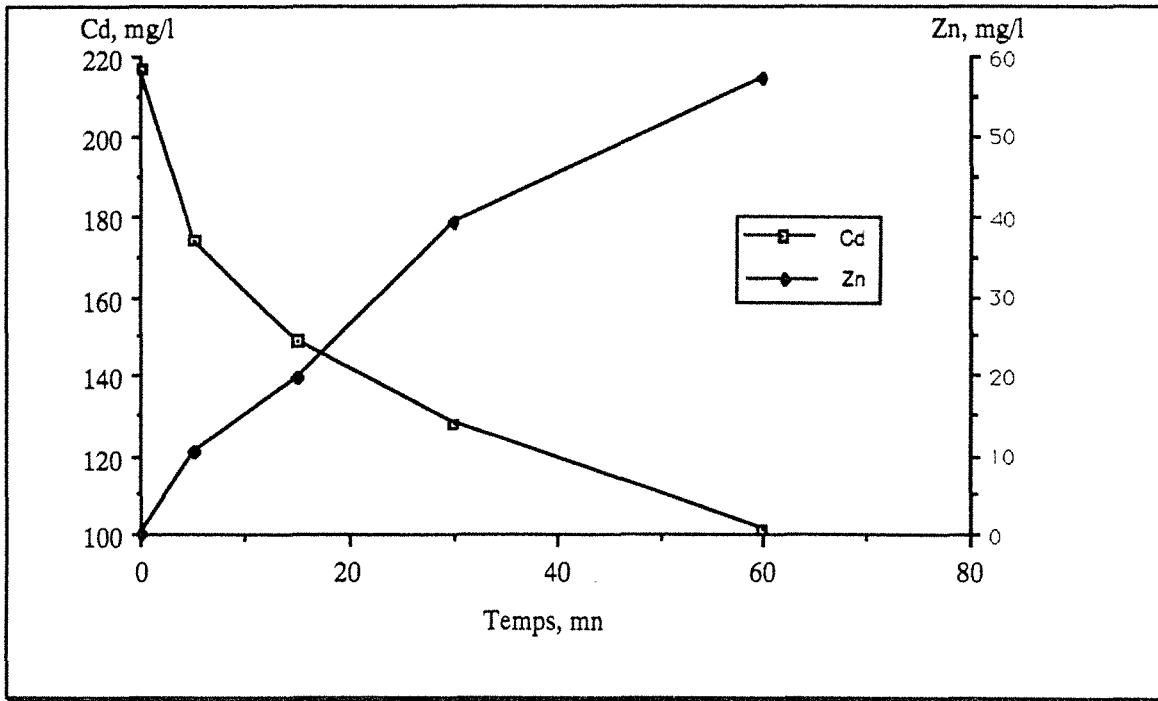


Figure VII. 4 : Cémentation du cadmium sur poudre de zinc (150 mg). Volume solution 0,5 litre : 0,002 M CdO, 0,02 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère inerte.

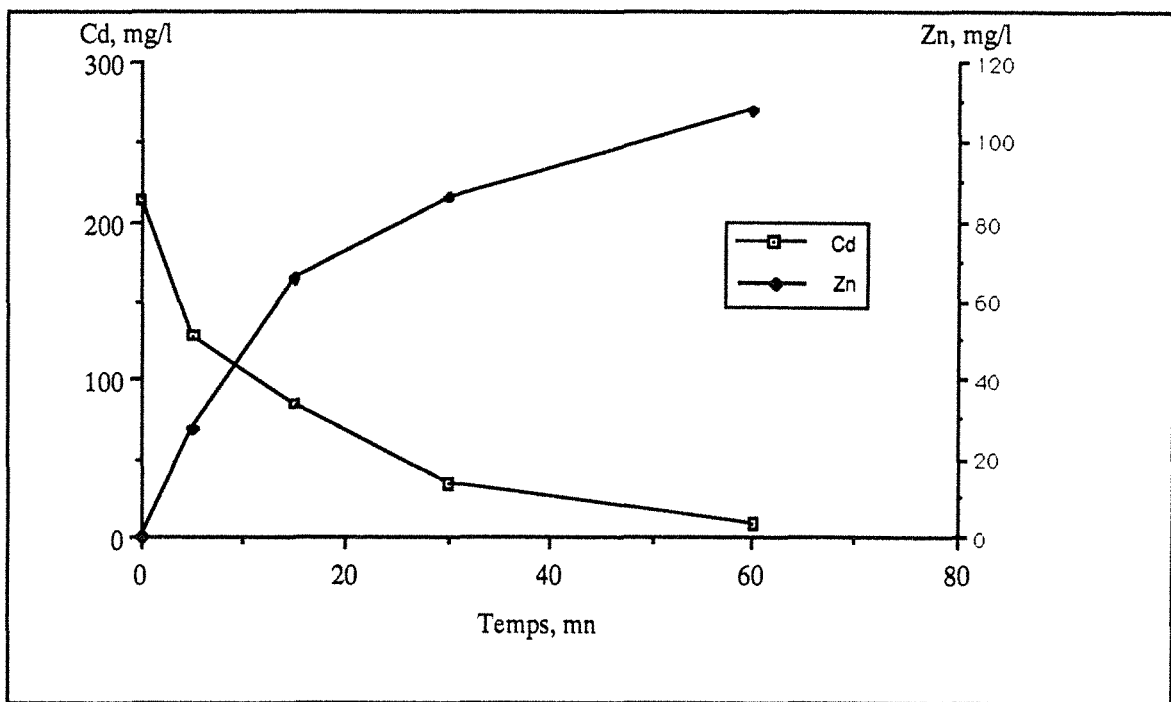


Figure VII. 5 : Cémentation du cadmium sur poudre de zinc (0,5 g). Volume solution 0,5 litre : 0,002 M CdO + 0,02 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère inerte.

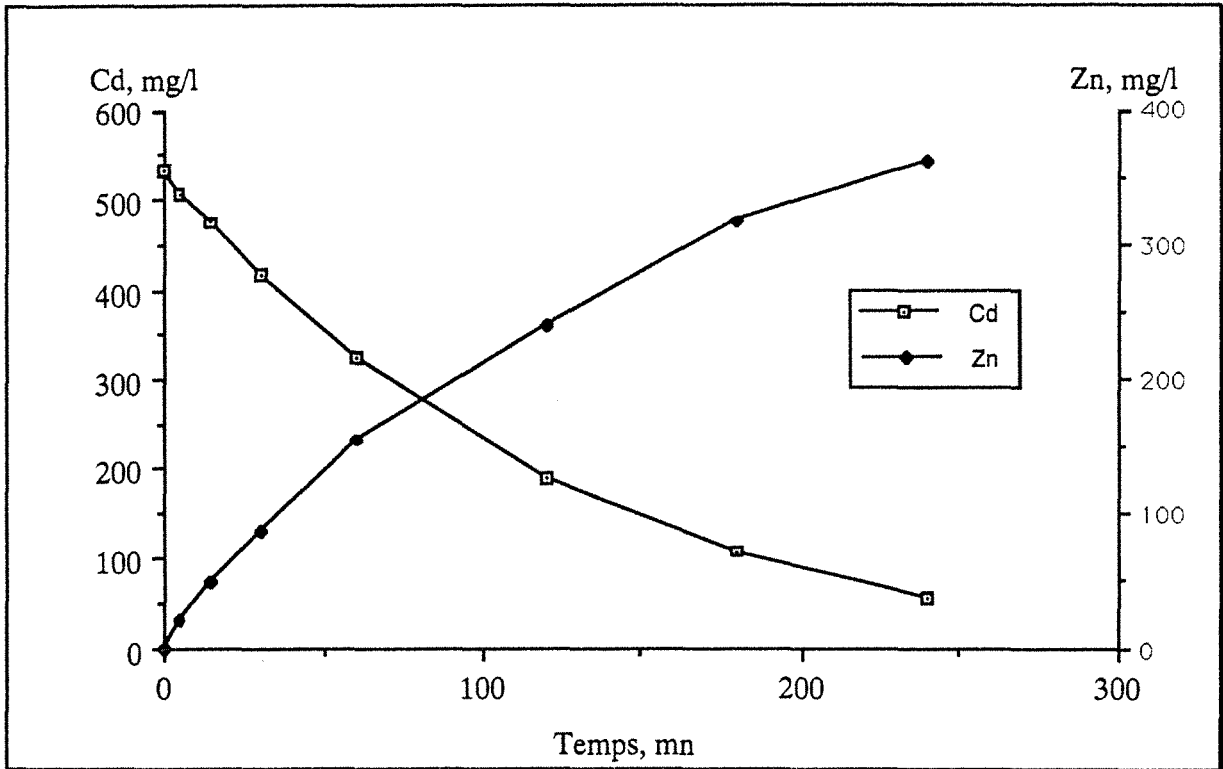


Figure VII. 6. a : Cémentation du cadmium sur zinc sous forme de pastilles. Débit : 18 l/h, V = 1 litre.

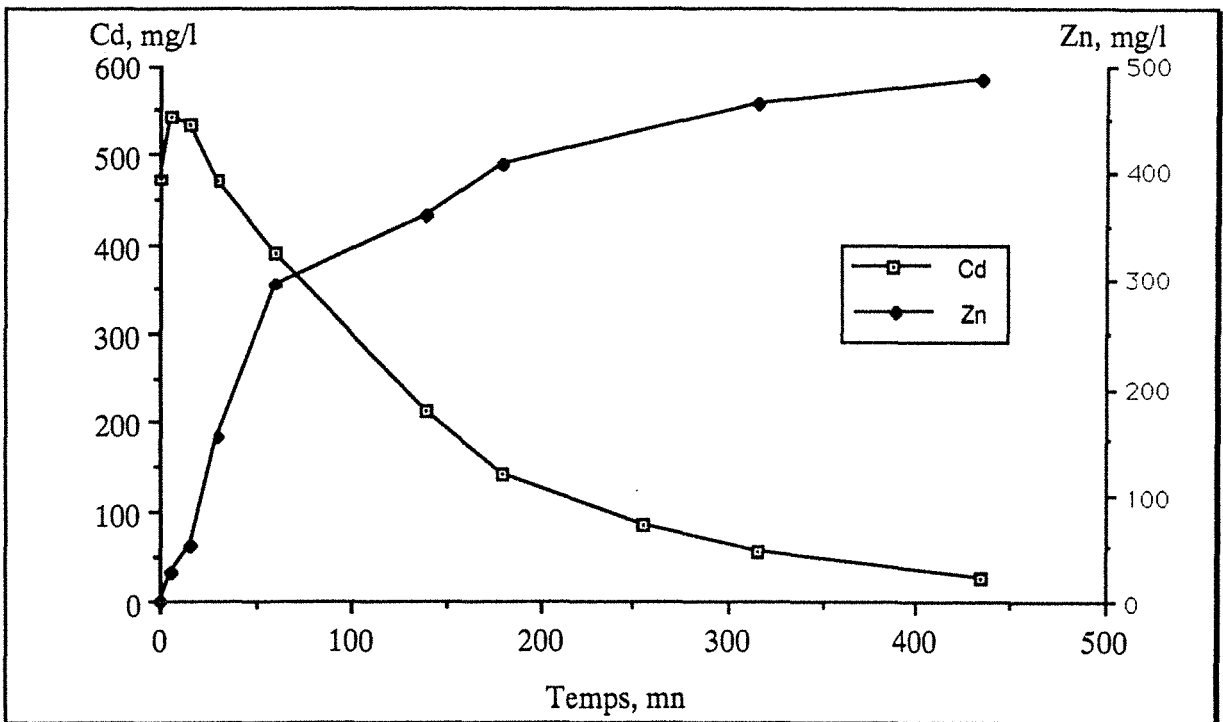


Figure VII. 6. b : Cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers. Débit : 18 l/h, V = 1 litre.

Sur la figure VII. 7 sont représentées les évolutions temporelles de la concentration en cadmium pour trois vitesses d'écoulement de l'électrolyte. Ces trois expériences correspondent à des conditions identiques en volume de la solution, de la concentration initiale et de la masse de zinc en morceaux irréguliers (10 g). L'examen de ces courbes montre que la cinétique d'épuisement en cadmium, par cémentation est améliorée en augmentant le débit de circulation de l'électrolyte.

Lors de la cémentation sur lit fixe de zinc, la stœchiométrie entre le cadmium déposé et le zinc dissous est de 1:1. La non redissolution du cadmium peut être expliquée par le potentiel réducteur du lit, les variations expérimentales de ce dernier sont reportées dans la figure VII. 8. Il apparaît que quel que soit le débit de circulation de l'électrolyte, le potentiel du lit est négatif et il varie linéairement avec la concentration en cadmium.

VII. 2. 4. Cinétique de cémentation du cadmium sur zinc

La plupart des données bibliographiques considèrent la cinétique de cémentation comme étant une réaction du premier ordre limitée par la diffusion (Sareyed-Dim et Lawson, 1976-; Lee, 1975; Patterson et Jancuk, 1977; Sarkisyan et Episkoposan, 1980 Blazy et al., 1988; Miller et al., 1990). Le bilan matière sur l'ion cémentant conduit à l'équation du premier ordre suivante :

$$\boxed{\ln [Cd]/[Cd]_0 = -KAt/V} \quad (\text{VII-4})$$

Où :

- K = constante de transfert, m/s
- A = aire initiale du substrat, m²
- t = temps, seconde
- V = volume de la solution à l'instant t, m³
- [Cd] = concentration en cadmium à l'instant t
- [Cd]₀ = concentration initiale en cadmium

En traçant $\ln [Cd]/[Cd]_0$ en fonction du temps, pour la cémentation sur zinc en morceaux irréguliers à différents débits de circulation de l'électrolyte, on obtient des droites présentées dans la figure VII. 9. Ce résultat indique bien que la cémentation du cadmium sur zinc en milieu cyanure est du premier ordre et limitée par la diffusion. C'est pour cela d'ailleurs que la vitesse de cémentation augmente avec le débit.

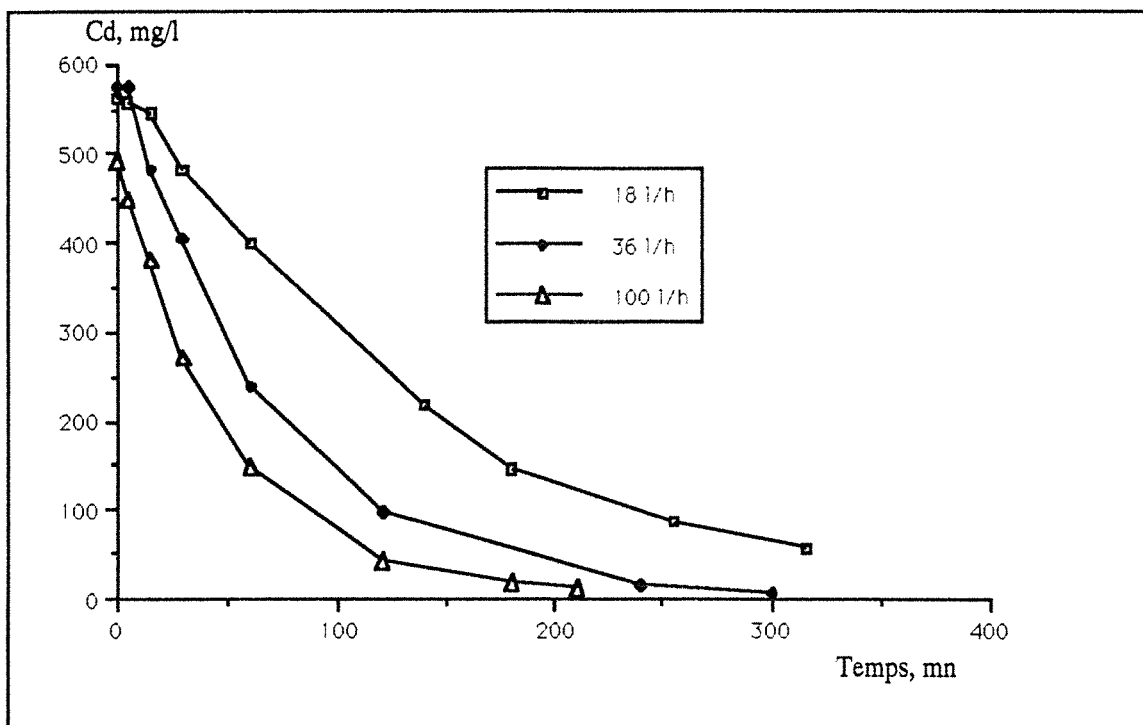


Figure VII. 7: Effet du débit sur la cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers.

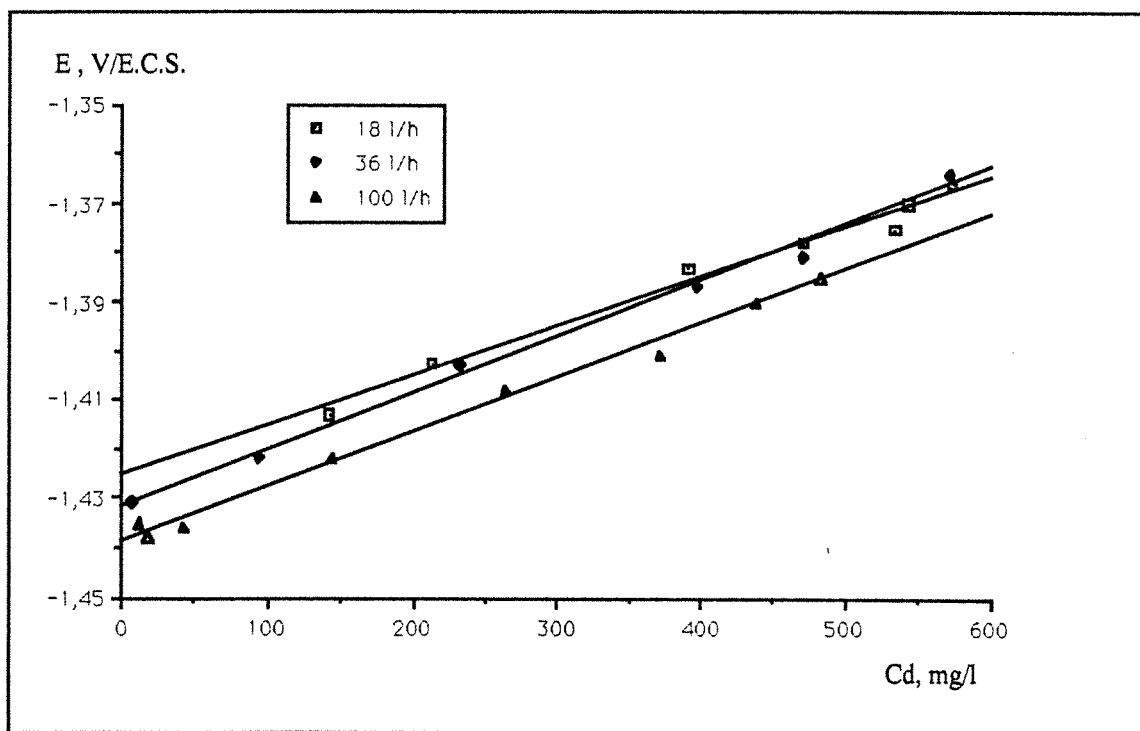


Figure VII. 8 : Variation du potentiel du lit de zinc en morceaux irréguliers, au cours de la cémentation du cadmium.

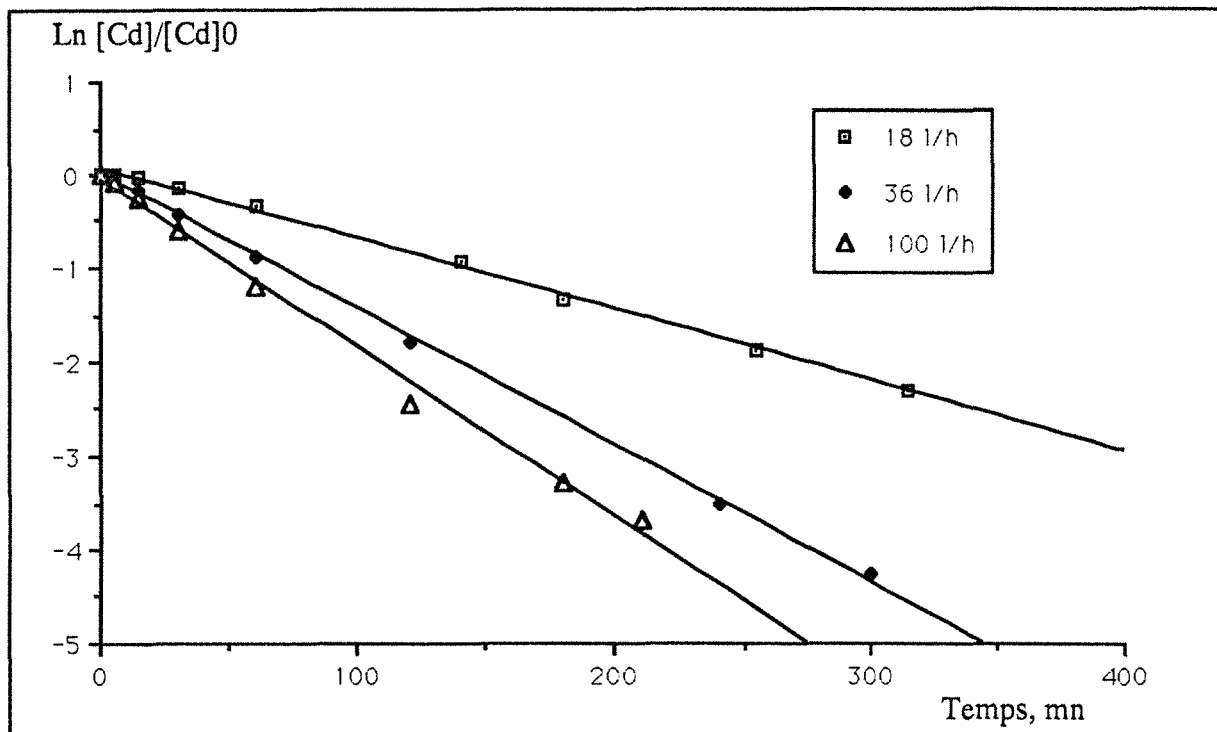


Figure VII. 9 : Cinétique de la cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers.

VII. 3. ELECTROLYSE DU CADMIUM EN CELLULE DE "LABORATOIRE"

VII. 3. 1. Dispositif et conditions expérimentaux

Le réacteur utilisé (figure VII. 10) est constitué d'une cathode à structure poreuse granulaire en contact avec une amenée de courant, l'anode est un panier de platine. La solution percole la cellule de façon ascendante à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable.

Différents supports cathodiques, sur lesquels s'effectue le dépôt électrochimique ont été utilisés :

- billes inox ($\varnothing = 5$ mm),
- granules d'acier Z40C13 ($\varnothing = 3$ mm) composés de 0,04% C, 13% Cr, 2% Si, 0 à 12% Ni , le reste étant constitué du Fe,
- billes de fer (= 1,8 mm),
- granules d'acier SCW41 ($\varnothing = 2$ mm) composés de 0,8% C, 1% Mn, 1% Si, 17%Cr, 0 à 8% Ni le reste étant du fer,
- granules d'acier Z40"Shot Penning" composés de 0,04% C, 13% Cr, 2% Si, 0 à 12% Ni , le reste étant constitué du Fe. Ces granules présentent une surface spécifique plus grande que celle des granules Z40C13.

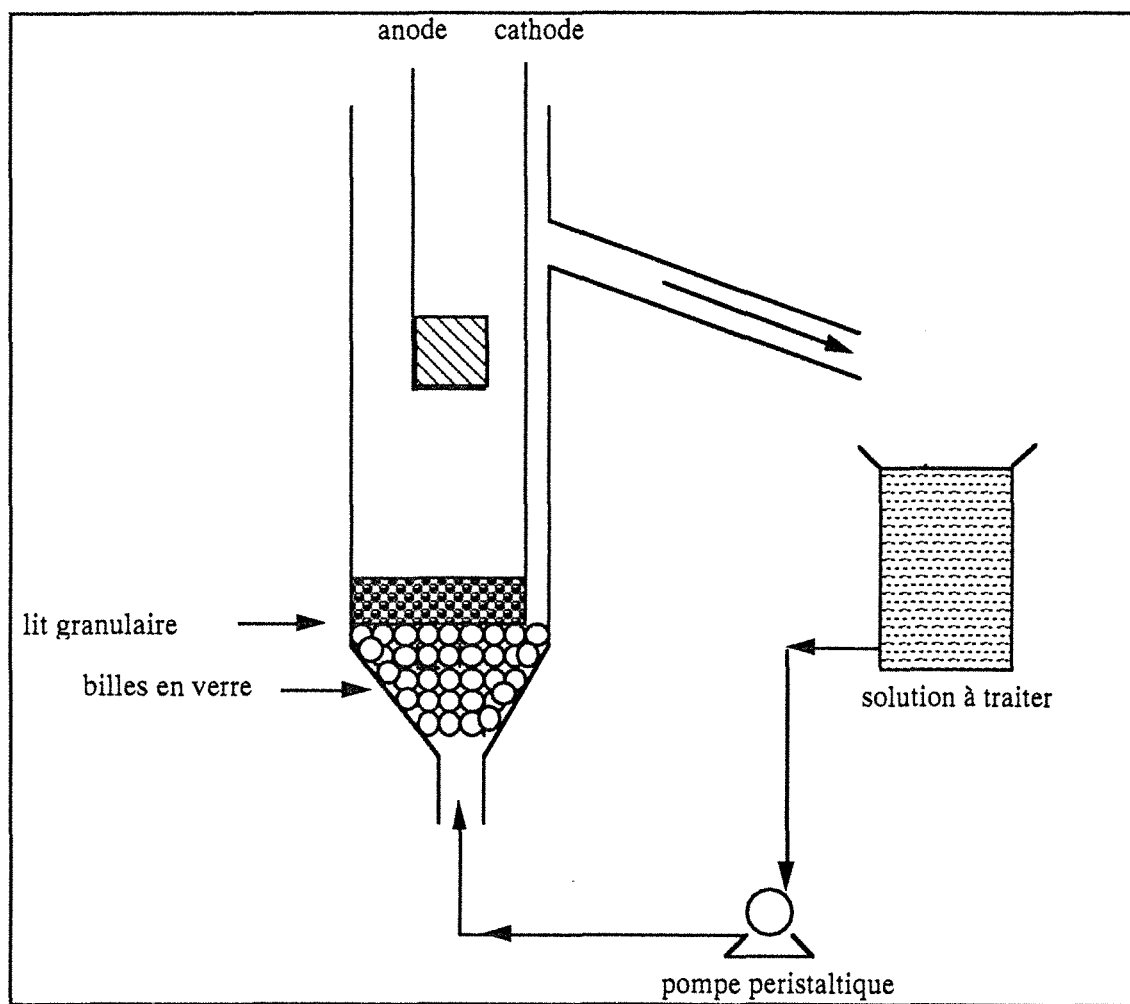


Figure VII. 10 : Schéma du principe du réacteur d'électrolyse (du cadmium) en laboratoire.

Le mode de fonctionnement de la cellule d'électrolyse est intensiostatique. Le dépôt du cadmium est réalisé au courant limite de diffusion (cf §.VI. 3). Le courant imposé correspond à un potentiel cathodique de l'ordre de -1400 mV/E.C.S.

Le volume de l'électrolyte étant égal à 1 litre. Sa diminution, lors des prises d'échantillons pour l'analyse chimique est supposée négligeable..

VII. 3. 2 Test de récupération du zinc issu de la cémentation

On a testé la récupération, par électrolyse, du zinc issu de la cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers (fig VII. 11). Le lit cathodique étant constitué de billes inox ($\varnothing = 5 \text{ mm}$), la valeur de la densité de courant est de 16 A/m^2 . On constate que la concentration en zinc est pratiquement inchangée après 4 heures d'électrolyse. Le même résultat est obtenu sur un lit de granules inox Z40C13 avec une solution cyanurée synthétique

ne contenant que du zinc (fig VII. 12). On en conclut que la cémentation sur zinc suivie d'électrolyse de zinc ne peut être utilisée pour l'élimination du cadmium.

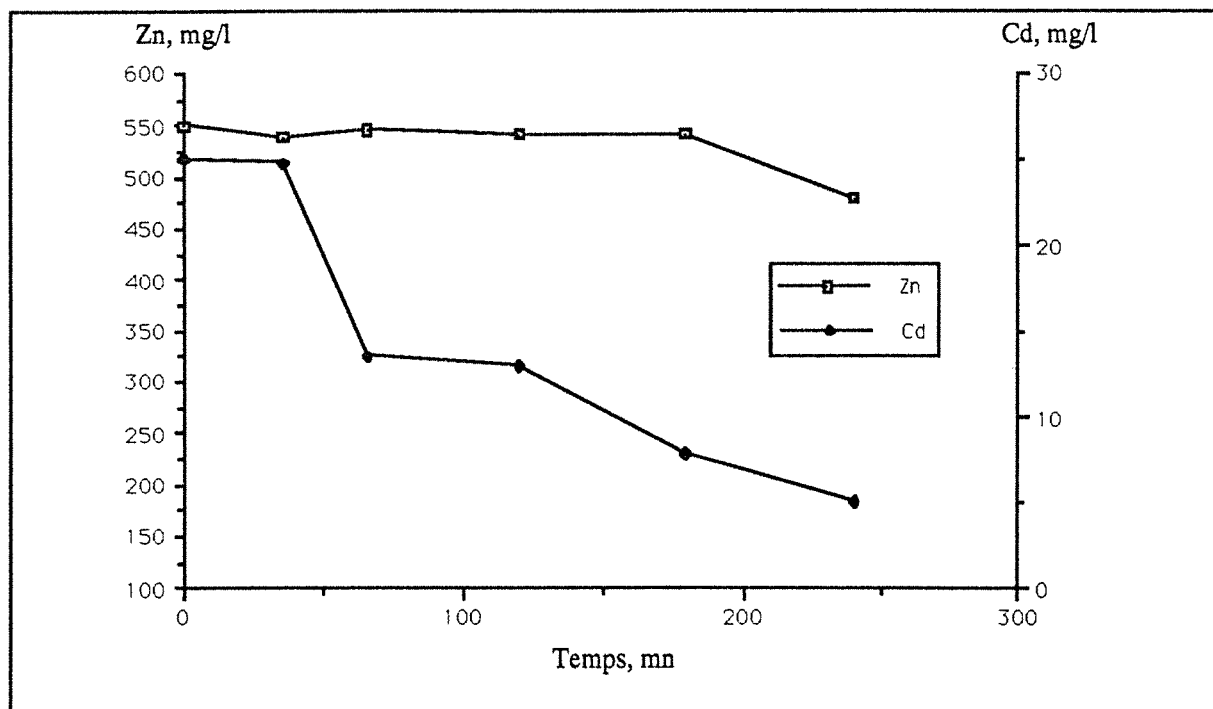


Figure VII. 11 : Electrolyse en cellule "labo", solution issue de la cémentation sur morceaux de zinc irréguliers. Cathode : 45 g billes inox, anode : panier de platine; $E_c = 1,5$ V.

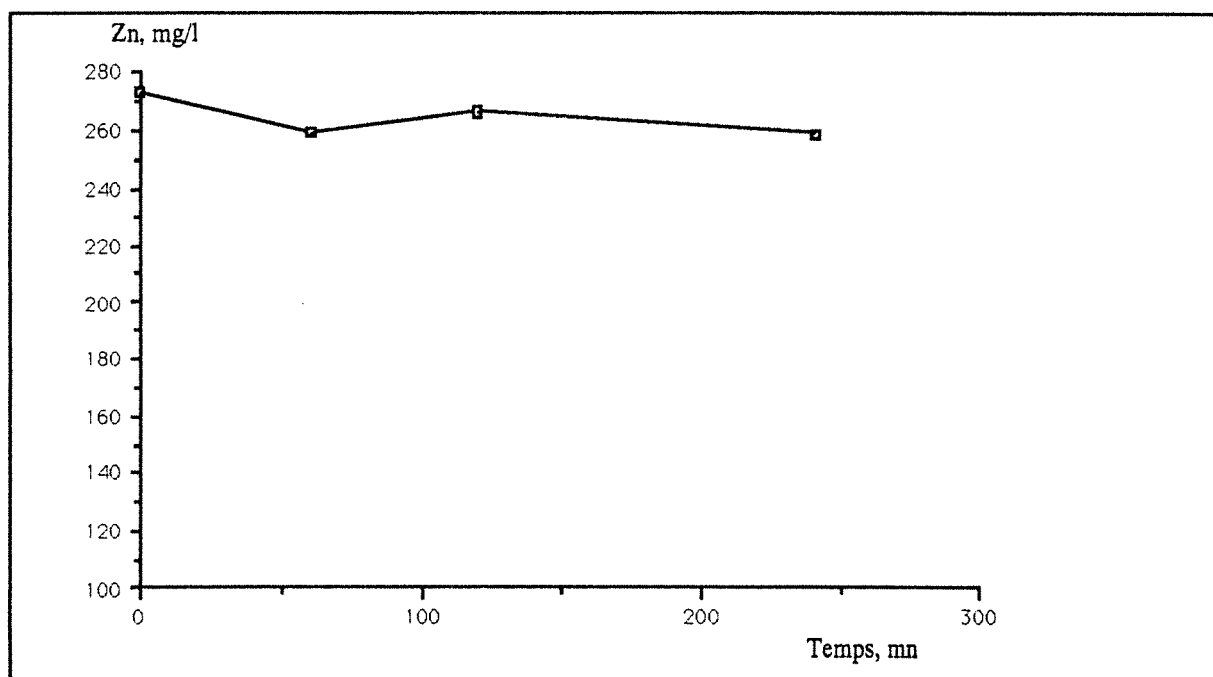


Figure VII. 12 : Electrolyse en cellule "labo", solution synthétique de zinc : 0,05 M NaCN, pH = 12,5. cathode : 45 g billes inox, anode : panier de platine; $E_c = 1,5$ V, $I = 180$ mA.

VII. 3. 3 Récupération du cadmium par électrolyse en cellule "Labo"

Une série de tests d'électrolyse a été effectuée sur des solutions synthétiques dont la composition était :

- * NaOH = 0,1 M,
- * NaCN = 0,05 M,
- * CdO = 0,005 M.

La figure VII. 13 présente les résultats de l'électrolyse directe du cadmium en milieu cyanuré, sur un lit constitué de 0,79 dm² de granules inox Z40C13, la densité du courant imposée est de 32 A/dm². Elle montre que plus de 90% de cadmium a été récupéré avec un rendement faradique moyen relativement élevé, il est d'environ 35 % pour une concentration résiduelle de 150 mg/l (fig VII. 14). La tension de l'électrode, mesurée entre l'amenée de courant cathodique et une électrode au calomel saturé, variait de 1,47 V à 1,54 V. La tension de cellule était comprise entre 3,98 et 4,12 V. Les mêmes résultats sont obtenus avec une densité de courant de 25 A/m² sur les granules inox SCW41 (Ø = 2 mm).

L'évolution du rendement faradique moyen en fonction de la concentration résiduelle en cadmium, pour les essais de la figure VII. 13, est donnée figure VII. 14. Ce rendement est relativement élevé, pour les deux types de granulés, et diminue pour des concentrations en cadmium plus faibles.

Les résultats d'électrolyse en utilisant une solution ayant la même composition que celle des bains usés de cadmiage cyanuré, sont portés sur la figure VII. 15., pour des supports cathodiques en billes de fer et en granulés Z40 "Shot Penning". Les conditions hydrodynamiques sont identiques et la solution est composée de :

$$[\text{CdO}] = 2.10^{-3} \text{ M } (\approx 220 \text{ mg/l})$$

$$[\text{NaCN}] = 4.10^{-2} \text{ M } \text{ soit : } [\text{CN}^- \text{ libre}] = 750 \text{ mg/l (c f § VI. 6)}$$

$$\text{pH} = 11,5.$$

On constate que la cinétique d'épuisement est meilleure sur les granulés Z40 "Shot Penning" que sur les billes de fer. Cependant, pour atteindre de faibles concentrations résiduelles en cadmium il faut prolonger le temps d'électrolyse. Il convient de noter que lors de l'électrolyse sur billes de fer, le taux de récupération du cadmium, par électrolyse, est faible.

De même, il apparaît que le rendement faradique, figure VII. 16, est plus élevée en effectuant l'électrolyse sur les granulés Z40 "Shot Penning". Toutefois sa valeur est faible, de l'ordre de 15 %.

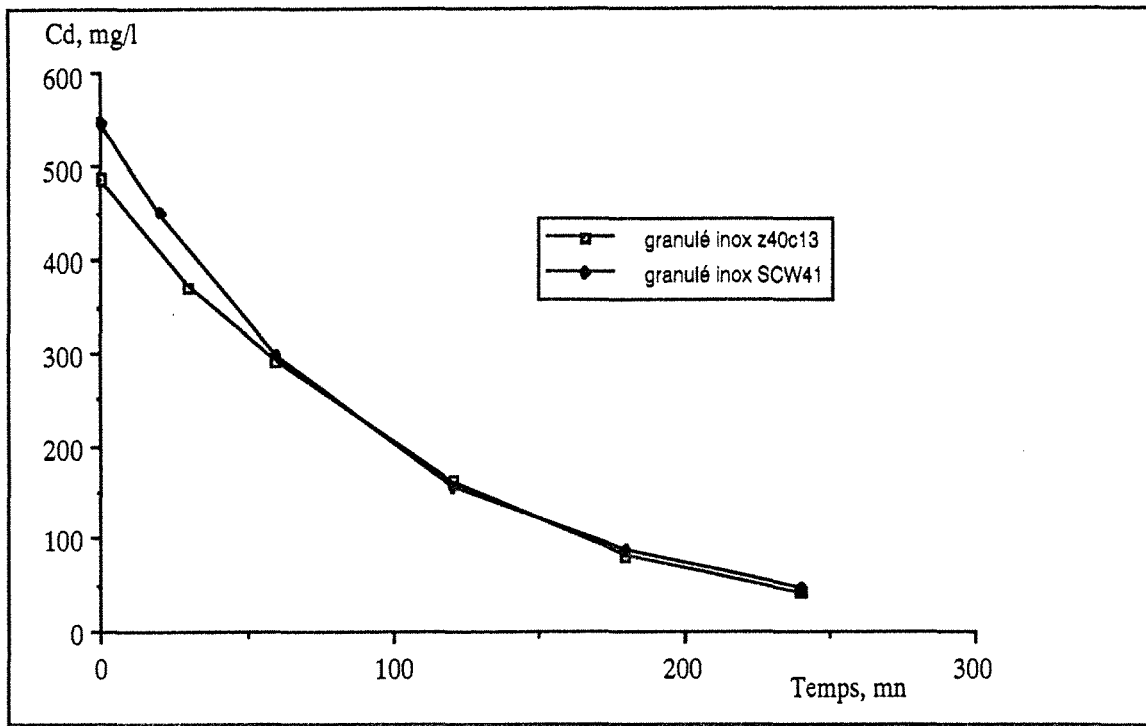


Figure VII. 13 : Electrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M Cd, 0,05 M NaCN, pH = 12. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.

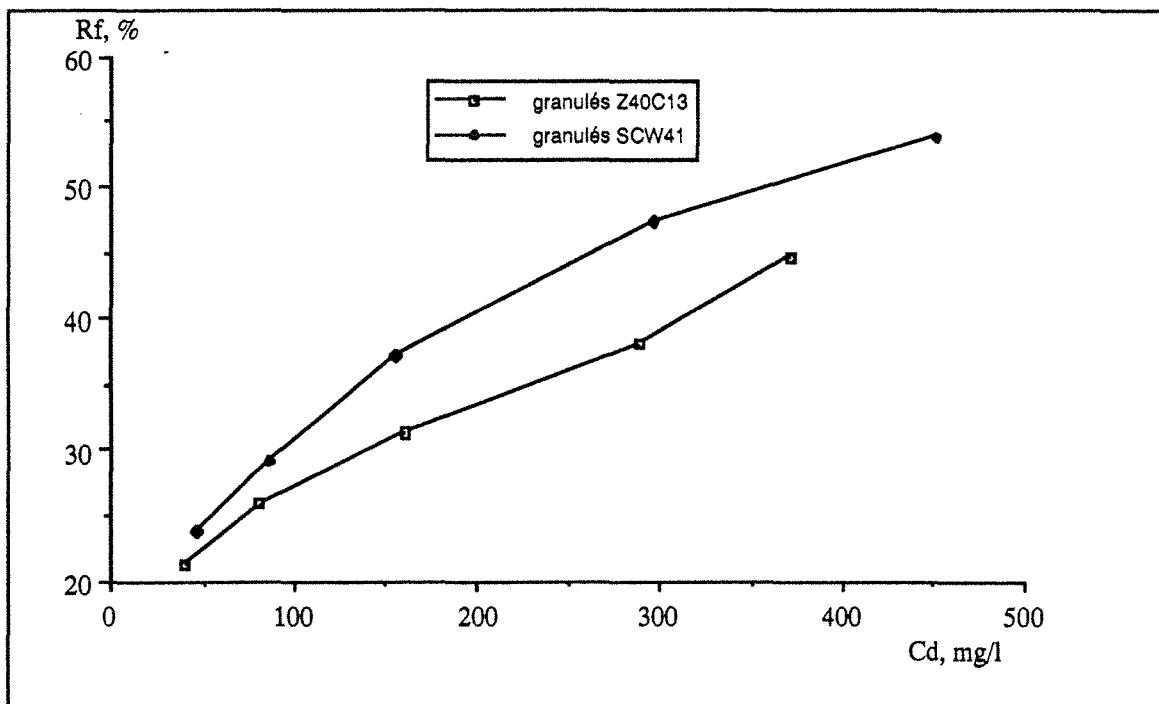


Figure VII. 14 : Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M Cd, 0,05 M NaCN, pH = 12. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.

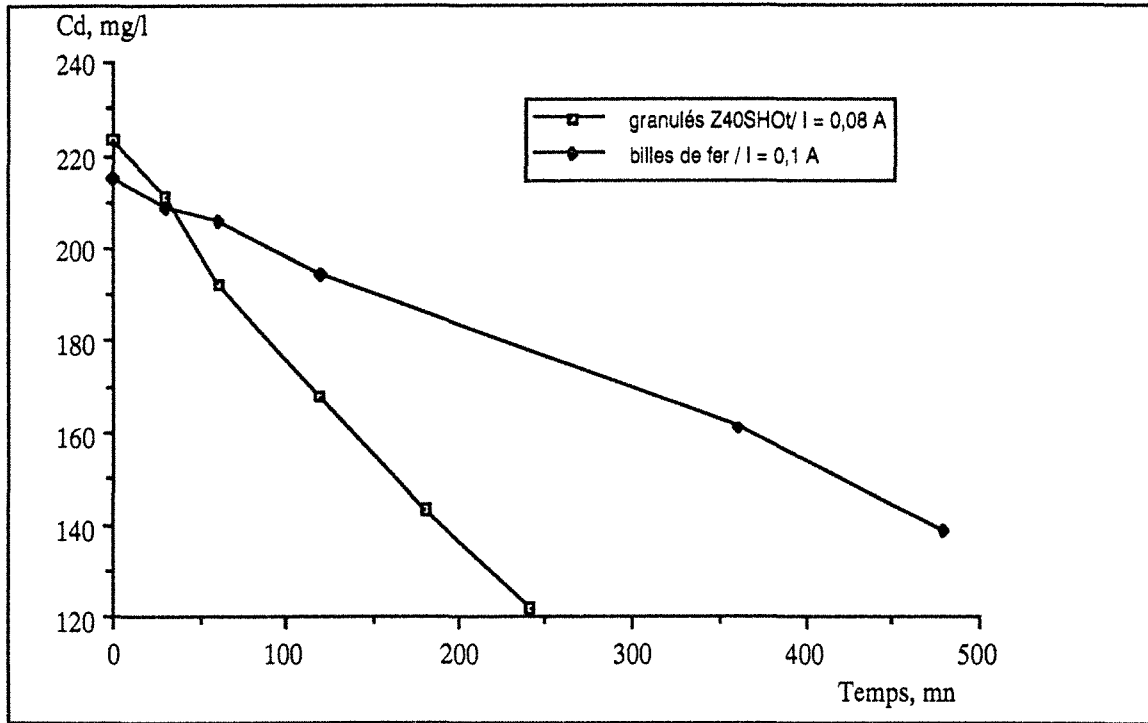


Figure VII. 15 : Electrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.

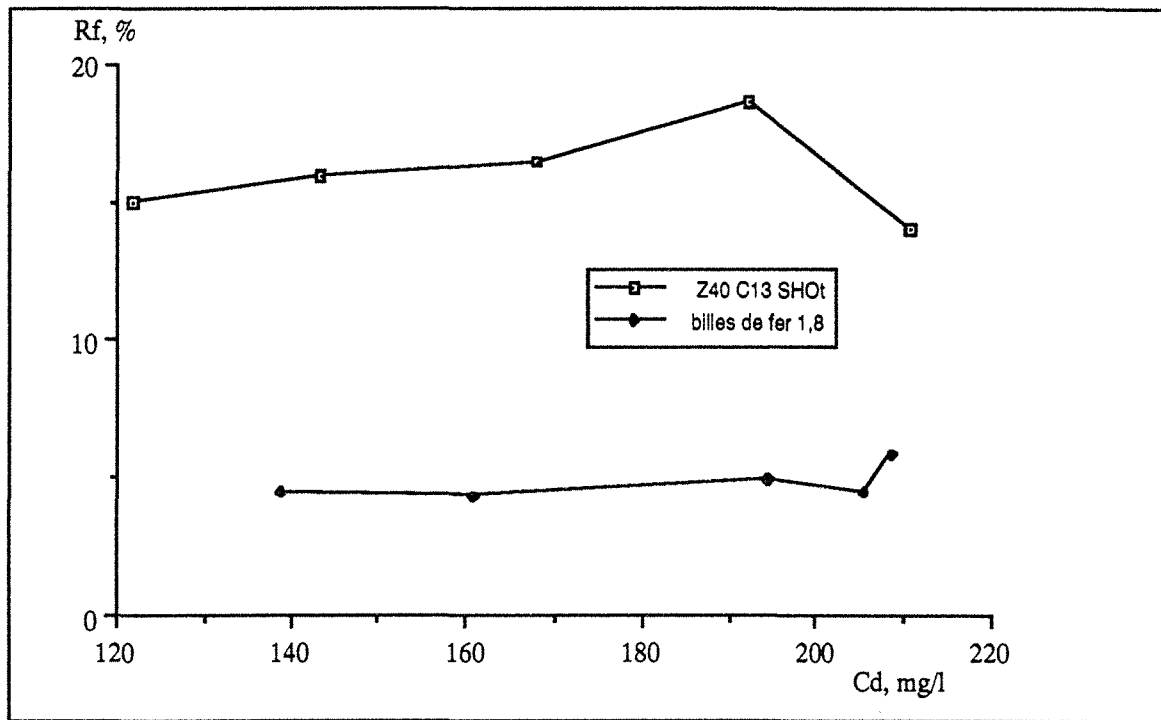


Figure VII. 16 : Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,0 2 M NaCN, pH = 11,5. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.

VII. 3. 4. Effet du débit de circulation de la solution

Sur la figure III. 17 sont présentées les évolutions temporelles de la concentration en cadmium pour trois vitesses d'écoulement de l'électrolyte, correspondant à des conditions identiques en volume de la solution, de la concentration initiale et de densité du courant imposée. L'examen de ces courbes montre que la cinétique d'épuisement en cadmium est légèrement améliorée en augmentant le débit de circulation de l'électrolyte. Toutefois, les concentrations résiduelles restent élevées, de l'ordre 80 mg/l, après 4 heures de l'électrolyse. La variation du rendement faradique est donnée par la figure VII. 18 et l'on constate que des valeurs élevées peuvent être obtenues en augmentant le débit de circulation de l'électrolyte.

VII. 3. 5. Conclusion

Ces premiers résultats de cémentation et d'électrolyse, du cadmium en milieu cyanure, montrent que la cémentation sur poudre de zinc présente des inconvénients; en particulier l'agglomération et la nécessité d'éliminer l'oxygène dissous. Cependant, la cémentation sur lit de zinc en morceaux irréguliers a permis d'épuiser la solution en cadmium. En revanche, la récupération du zinc par électrolyse sur des particules ferromagnétiques n'a pas donné de résultats intéressants. Par ailleurs, l'électrolyse directe, sur électrode volumique constituée de granules inox, a permis d'épuiser la solution en cadmium avec un rendement faradique moyen relativement satisfaisant. Dans le cas de solutions très diluées en cadmium, le prolongement du temps d'électrolyse est nécessaire pour la récupération totale du cadmium.

La poursuite de ce travail consistera à étudier l'aptitude du REAM pour la récupération de cadmium, contenu dans les bains cyanurés usés de la galvanoplastie.

VI. 4. RECUPERATION DU CADMIUM PAR ELECTROLYSE SOUS CHAMP MAGNETIQUE : PROCEDE REAM

VII. 4. 1. Introduction

Dans cette partie de l'étude nous envisageons l'application du REAM à la récupération du cadmium dans les effluents synthétiques de galvanoplastie. Comme le cadmium ne peut pas être cémenté sur les particules ferromagnétiques utilisées, on pourra dégager l'efficacité ou les lacunes dans le fonctionnement du REAM comme réacteur d'électrolyse.

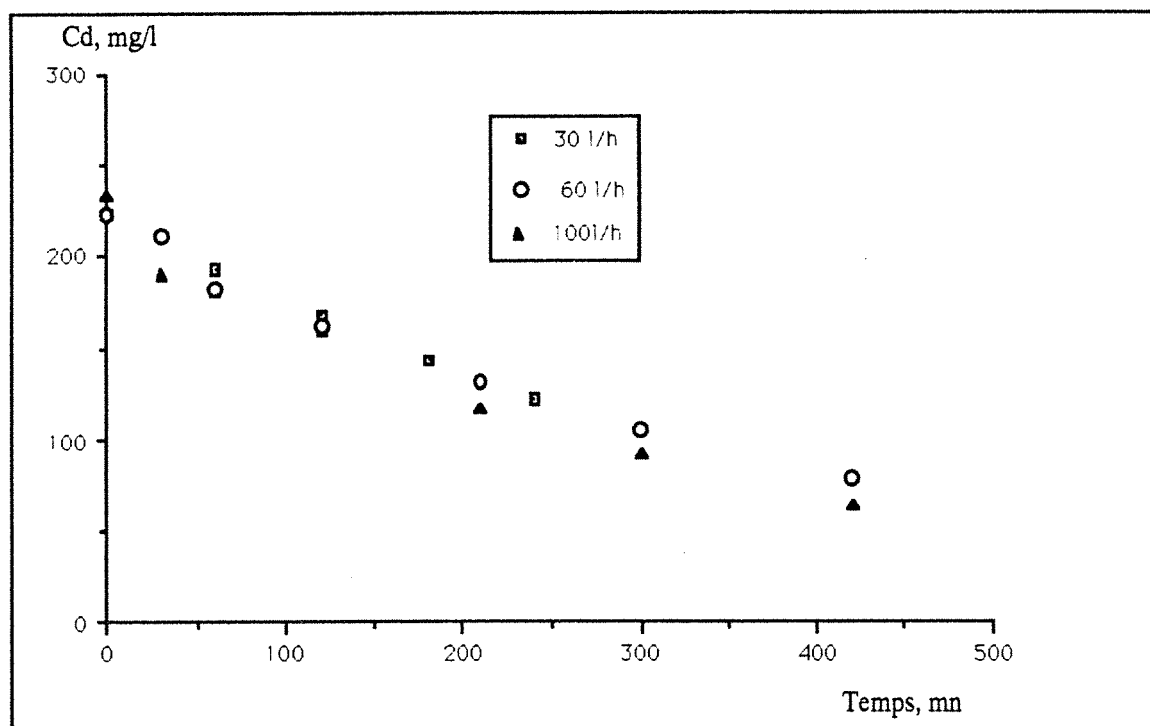


Figure VII. 17 : Effet du débit sur la récupération du cadmium par électrolyse en cellule "labo". 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 45 g granules inox shot penning, anode : panier de platine.

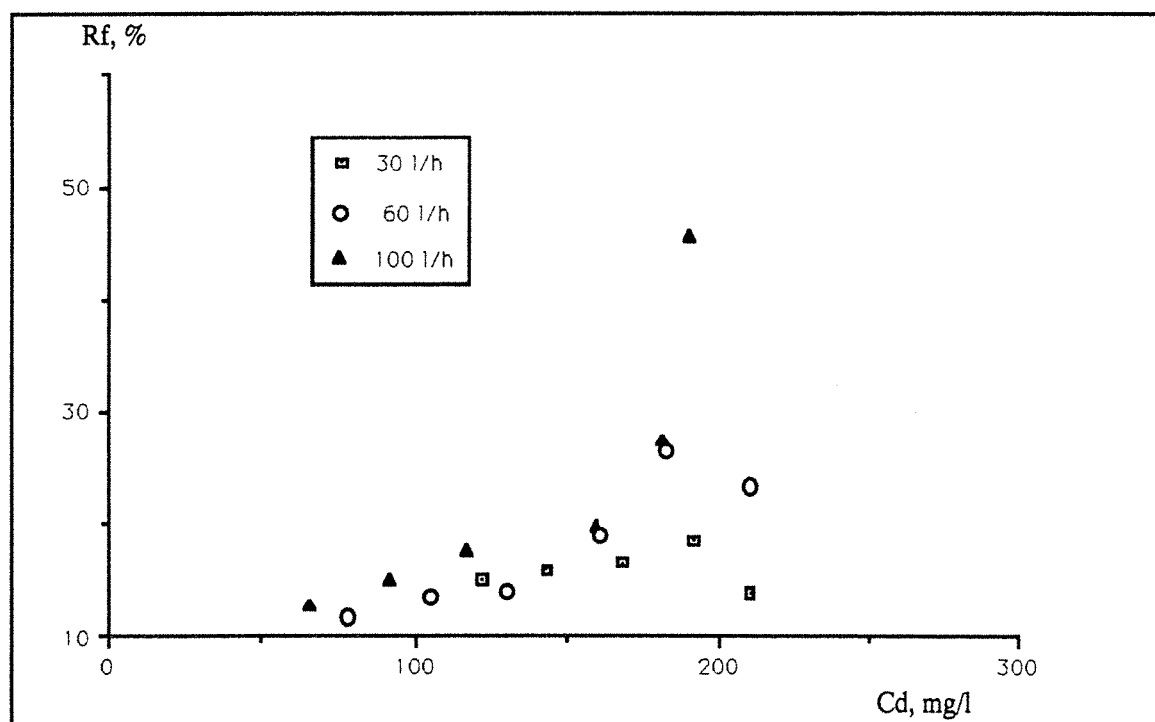


Figure VII. 18 : Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de l' électrolyse en cellule "labo". 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 45 g granules inox shot penning, anode : panier de platine.

VII. 4. 2. Appareillage et conditions expérimentales

Les variables temporelles (cf III. 3), temps de repos (T_r), temps d'écaillage ($T_{éc}$) et temps de maintien (T_m) sont maintenues constantes au cours de toutes les expériences effectuées :

$$T_{r1} = 1 \text{ s}, T_{éc} = 300 \text{ ms}, T_{r2} = 40 \text{ ms}, T_m = 4 \text{ s}, T_{r3} = 100 \text{ ms}, T_{rap} = 100 \text{ ms}.$$

L'influence du champ magnétique sur la récupération du cadmium par électrolyse des bains synthétiques dont la composition, proche de celle des effluents industriels de cadmiage cyanuré, était la suivante :

$$[\text{CdO}] = 2.10^{-3} \text{ M } (\approx 220 \text{ mg/l})$$

$$[\text{NaCN}] = 2.10^{-2} \text{ M } \text{ soit } [\text{CN}^- \text{ libre}] \approx 300 \text{ mg/l (cf figure VII.4)}$$

$$\text{pH} = 11,5$$

$$V = 10 \text{ litres.}$$

VII. 4. 3. Résultats et discussion

La figure VII. 19 présente les variations temporelles de la concentration en cadmium obtenues sur un lit constitué de 150 g de granules inox SCW41 à différentes densités de courant 8,5 A/m², 17 A/m² et 30 A/m²; le débit de circulation de l'électrolyte étant 500 l/h. On constate que l'accroissement de la densité de courant améliore légèrement la cinétique d'épuisement en cadmium. Cependant, après 4 heures d'électrolyse la concentration en cadmium reste pratiquement inchangée et aucun dépôt n'est observé sur les granules; la quantité électrodéposée sur l'amenée de courant étant faible. De plus, le rendement faradique moyen est faible (figure VII. 20).

Des tests ont été réalisés sous champ magnétique afin de voir l'effet de ce dernier sur la récupération du cadmium par électrolyse. Les conditions hydrodynamiques et intensité de courant sont identiques à celles des tests réalisés hors champ magnétique. Les résultats sont présentés sur la figure VII. 21. Ils apparaissent qu'aucune amélioration n'est apportée par la superposition du champ magnétique. De plus, il n'y a pas de dépôt de cadmium sur les granules inox SCW41 formant le lit cathodique.

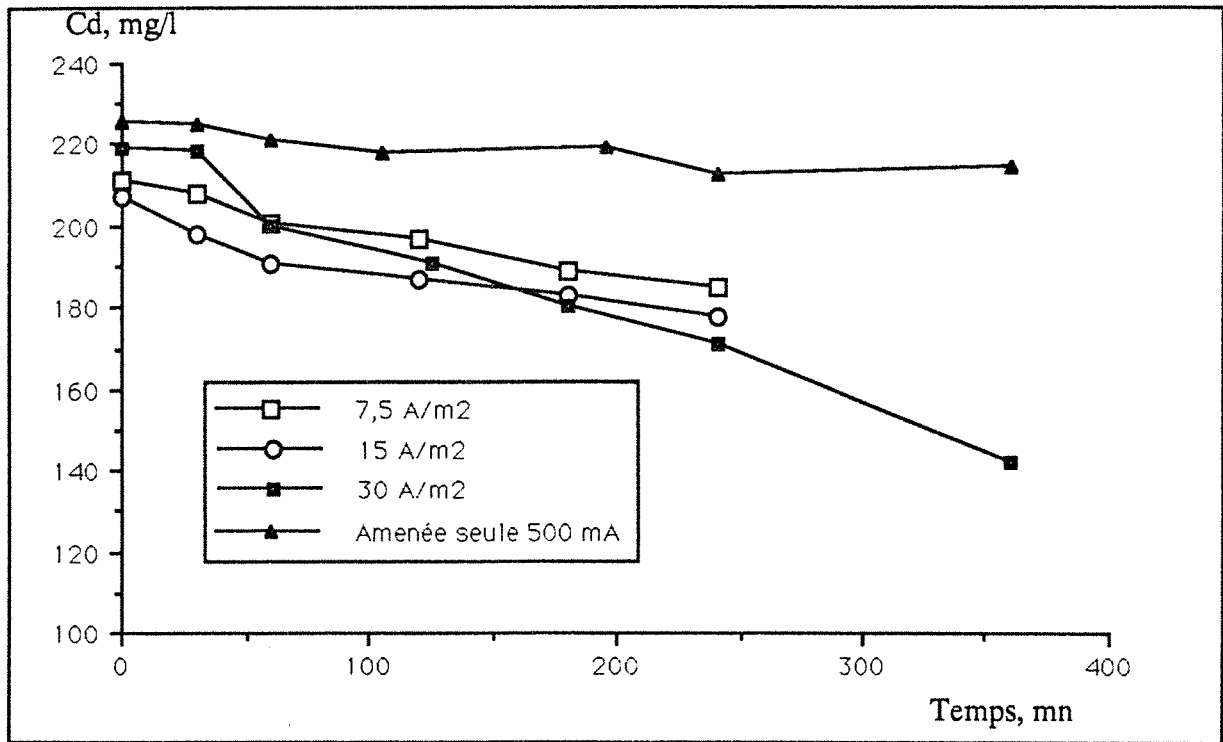


Figure VII. 19 : Effet de la densité du courant sur l'électrolyse en REAM hors champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.

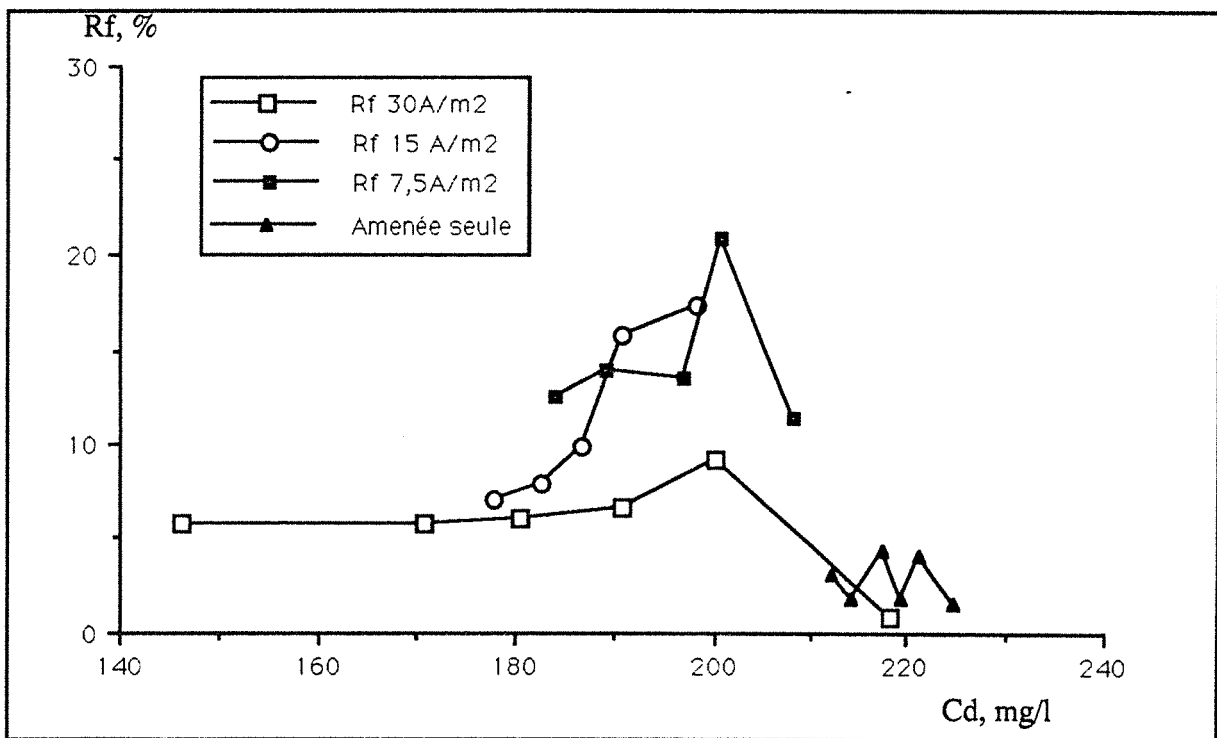


Figure VII. 20 : Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse, à différentes densités du courant, en REAM hors champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.

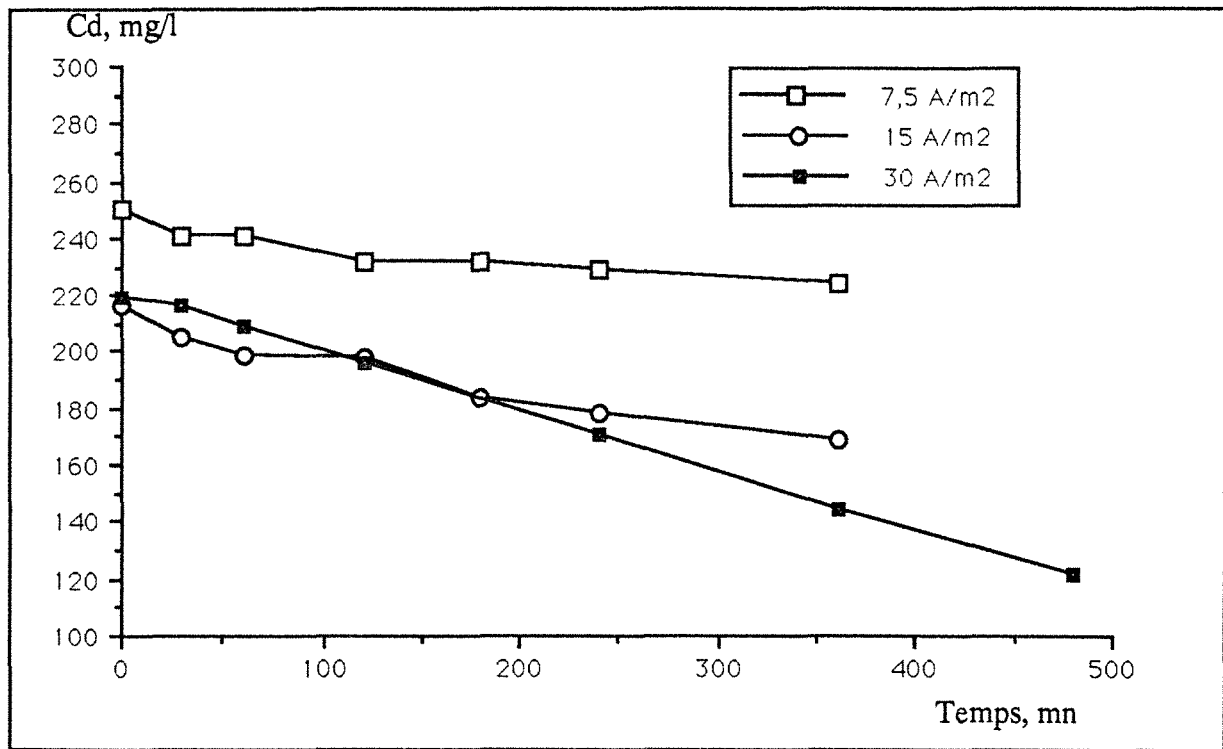


Figure VII. 21 : Effet de la densité du courant sur l'électrolyse en REAM sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.

Deux questions se posent a priori :

- ① Comment varie le rendement de récupération du REAM avec les différents paramètres géométriques et hydrodynamiques ?
- ② Comment sont distribués les potentiels d'électrode entre l'amenée de courant et les particules constituant le lit cathodique, en présence ou en absence de l'impulsion magnétique?

Il a été démontré (Sioda, 1968) que le taux de conversion de l'espèce réactive dans une électrode tridimensionnelle est donné par :

$$R = \frac{C(0) - C(x)}{C(0)}$$

$$= 1 - \exp\left(\frac{K_d \times L \times S_p}{v}\right) \quad (\text{VII-5})$$

avec :

$C(0)$: concentration à l'entrée du réacteur

$C(x)$: concentration en un point de l'électrode volumique de cote x

- K_d : coefficient de transfert de la matière
 L : longueur de l'électrode (m)
 S_p : surface spécifique de l'électrode (m^{-1})
 $v.$: vitesse de transport de l'électrolyte à l'entrée du réacteur ($m.s^{-1}$).

On se trouve donc confronté au dilemme suivant : obtenir un bon rendement avec un débit faible ou choisir un rendement moindre qui permettra un débit plus élevé. Pour une électrode de géométrie fixe, on ne pourra intervenir que sur le débit. On pourrait aussi utiliser des particules de grand diamètre, difficiles à fluidiser, ce qui permettrait de travailler à débit élevé en dépit de la diminution de la surface du lit cathodique.

La figure VII. 22 montre les courbes d'épuisement en cadmium obtenues hors et sous champ magnétique, obtenues à différents débits de circulation de l'électrolyte 500 l/h (lit fluidisé) et 200 l/h (minimum de fluidisation). La cathode étant constituée de 150 g de granules inox CSW41 et l'intensité opératoire de 30 A/m². On en déduit qu'à faible débit et en l'absence de l'impulsion magnétique, la cinétique d'épuisement est meilleure (un dépôt bien adhérent était obtenu). toutefois, c'était uniquement le sommet du lit qui était actif électrochimiquement à faible débit. On constate aussi que, quel que soit le débit de circulation de l'électrolyte, aucune amélioration de l'épuisement en cadmium n'est apportée par le champ magnétique. De même pour le rendement faradique moyen, la figure VII. 23 montre qu'il est légèrement élevé à faible débit et hors champ magnétique.

Pour un taux de fluidisation du lit de 10%, c'est l'amenée de courant qui devient la partie la plus active de l'électrode poreuse percolée, le reste du lit étant de moins en moins actif électrochimiquement (Coeuret, 1977). Le maximum de productivité d'une électrode poreuse est obtenu lorsque celle-ci opère, dans son ensemble, au courant limite de diffusion. Ceci n'est pas le cas du REAM.

Des tests de comparaison ont été effectués dans l'E3P (cf § I. 4) en utilisant comme cathode, respectivement, un lit de granulés Z40 "Shot Penning" (300 g) et un lit de billes inox (500 g) de 1 cm de diamètre. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

CdO	0,002 M
NaCN	0,02 M
pH	11
Volume	25 litres
débit	600 l/h
I	1 A.

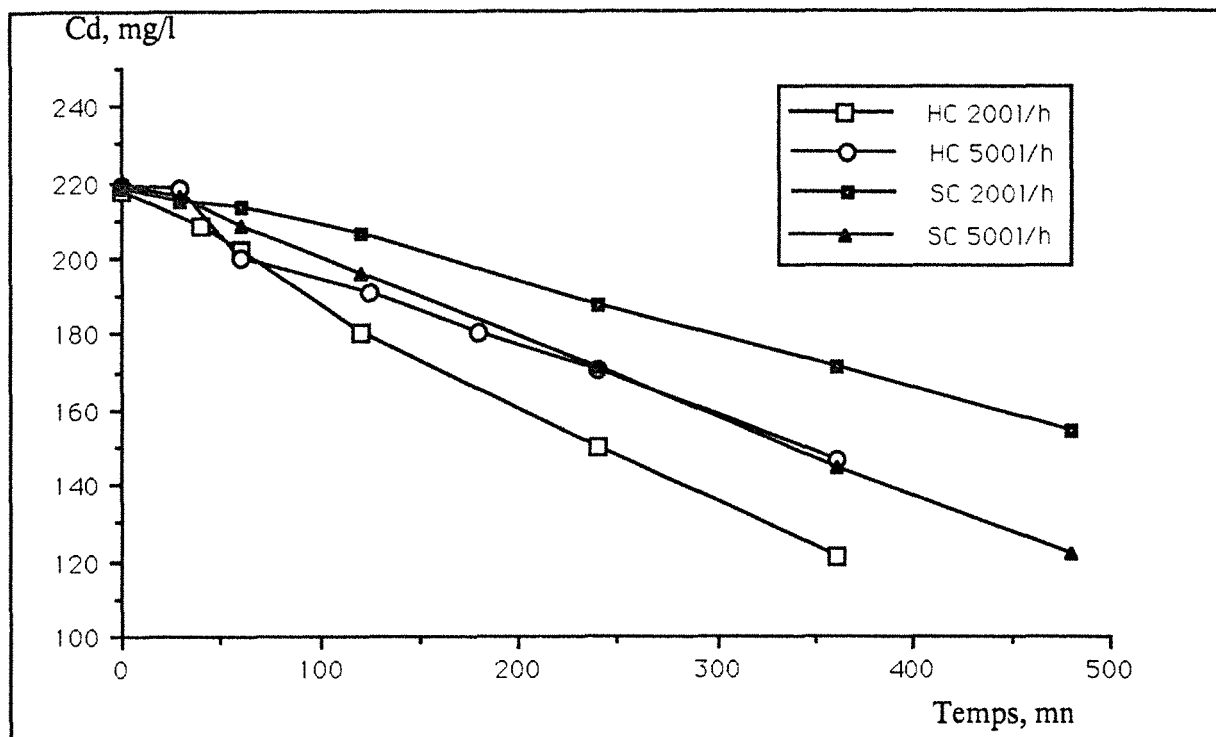


Figure VII. 22 : Effet du débit sur l'électrolyse en REAM sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41. $I = 30 \text{ A/m}^2$.

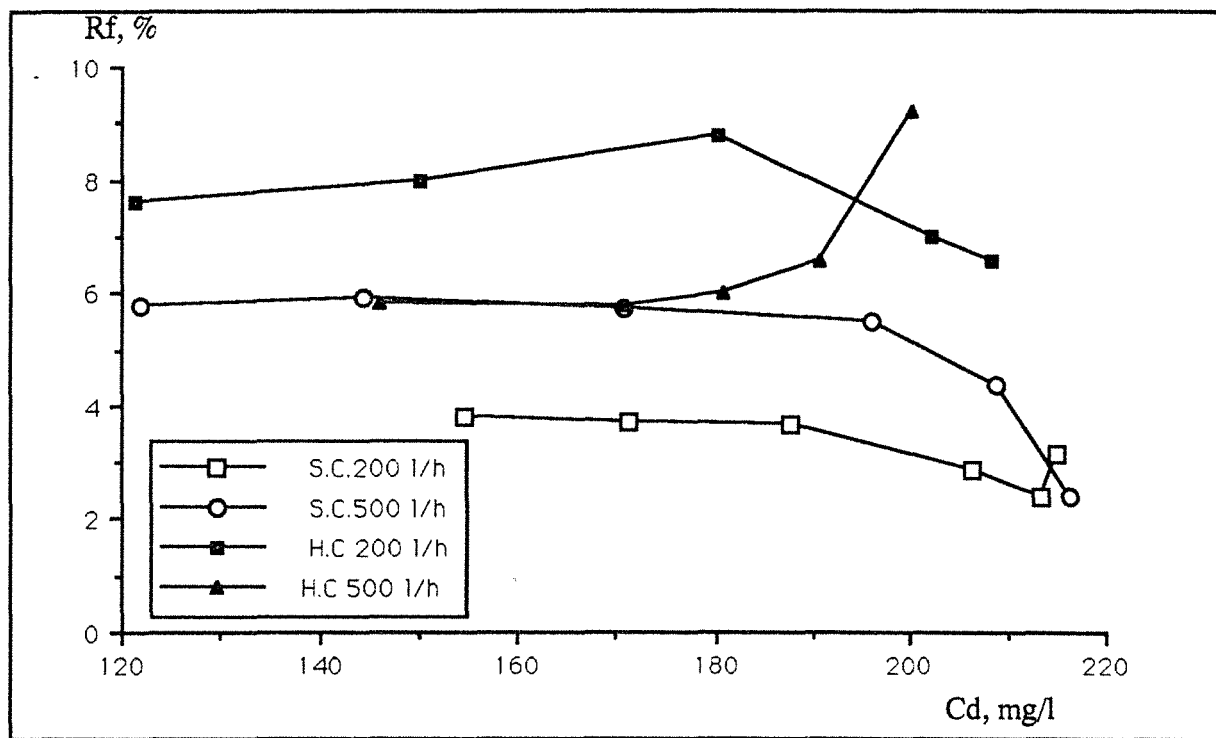


Figure VII. 23 : Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en REAM hors et sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, V = 10 litres, débit = 500 l/h. $I = 30 \text{ A/m}^2$.

Après électrolyse dans l'E3P, toutes les particules constituant le lit cathodique étaient recouvertes du dépôt du cadmium contrairement à ce qui a été obtenu en utilisant le REAM.

Les résultats de l'électrolyse en E3P sont présentés sur la figure VII. 24. On constate que la cinétique d'épuisement est meilleure que celle obtenue, avec les mêmes particules, en REAM hors champ magnétique et au minimum de fluidisation (fig VII. 25).

La variation du rendement faradique, figure VII. 26, montre que sa valeur est faible; toutefois, elle est plus élevée que celle obtenue avec les mêmes particules dans le REAM (fig VII. 27) .

Ces résultats confirment que lors de l'électrolyse en REAM, le lit cathodique n'est pas polarisé au potentiel imposé en tout point. Le transfert de matière se trouve diminué. En effet, pour une réaction électrochimique donnée, celui-ci est entièrement déterminé par la configuration géométrique du réacteur ainsi que par le mode de contact liquide (solution)-solide (électrode) retenu.

VII. 4. 4. Conclusion

L'idée de surimposer un champ magnétique alternatif au champ électrique est intéressante. Cependant, les résultats obtenus montrent qu'aucune amélioration de la cinétique d'épuisement n'est apportée par le champ magnétique. Ceci semble être dû à la faible valeur de l'intensité du champ magnétique dans les électroaimants entourant la cellule d'électrolyse. Un redimensionnement du REAM est nécessaire afin connaître la distribution du potentiel entre la solution et le lit des particules constituant la cathode. En effet, la spécificité de la réaction et l'efficacité de l'électrode volumique sont liées à la distribution de cette surtension. Pour ce faire, des modifications de l'appareillage seront nécessaires.

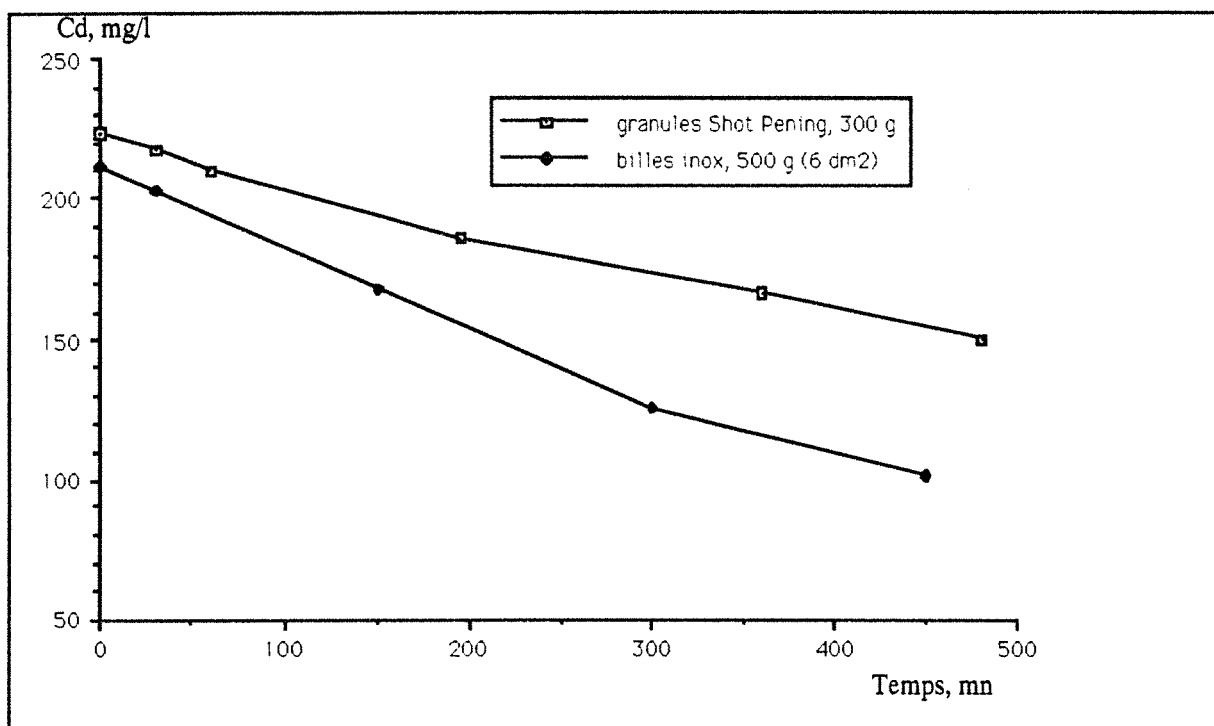


Figure VII. 24 : Electrolyse en E3P en utilisant des particules ferromagnétiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 25 litres, débit = 600 l/h. I = 1 A.

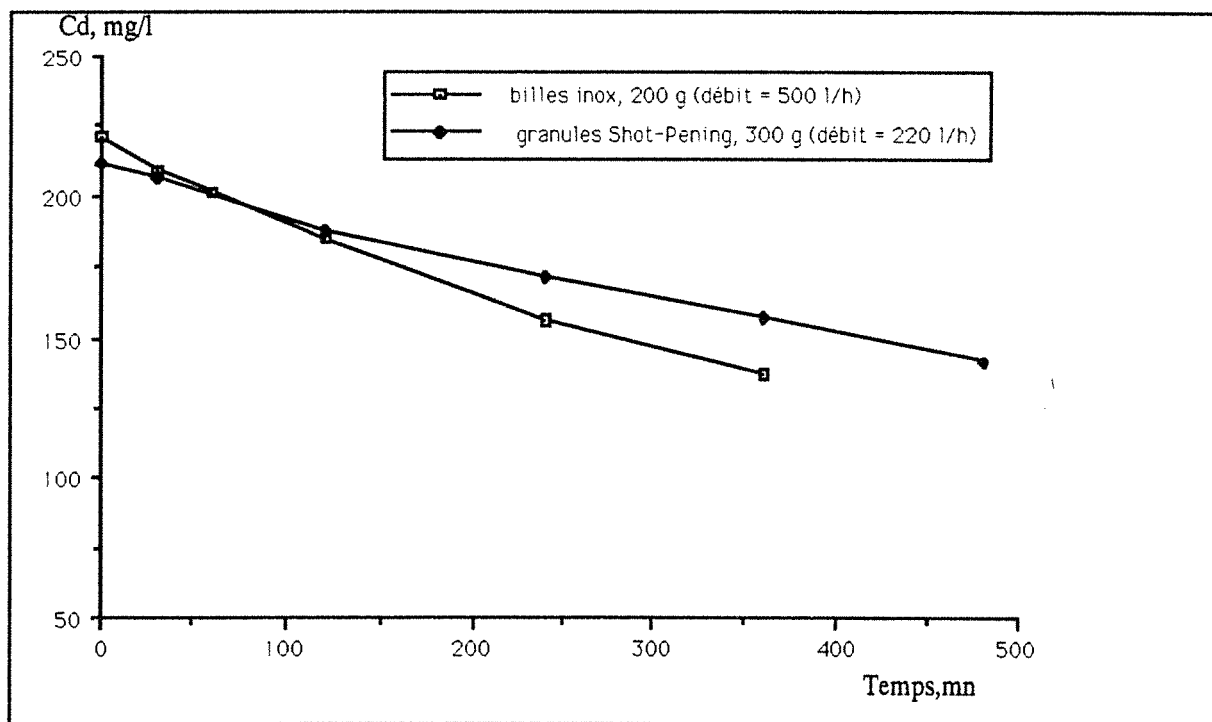


Figure VII. 25 : Electrolyse en REAM hors champ magnétique. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 10 litres, I = 1 A.

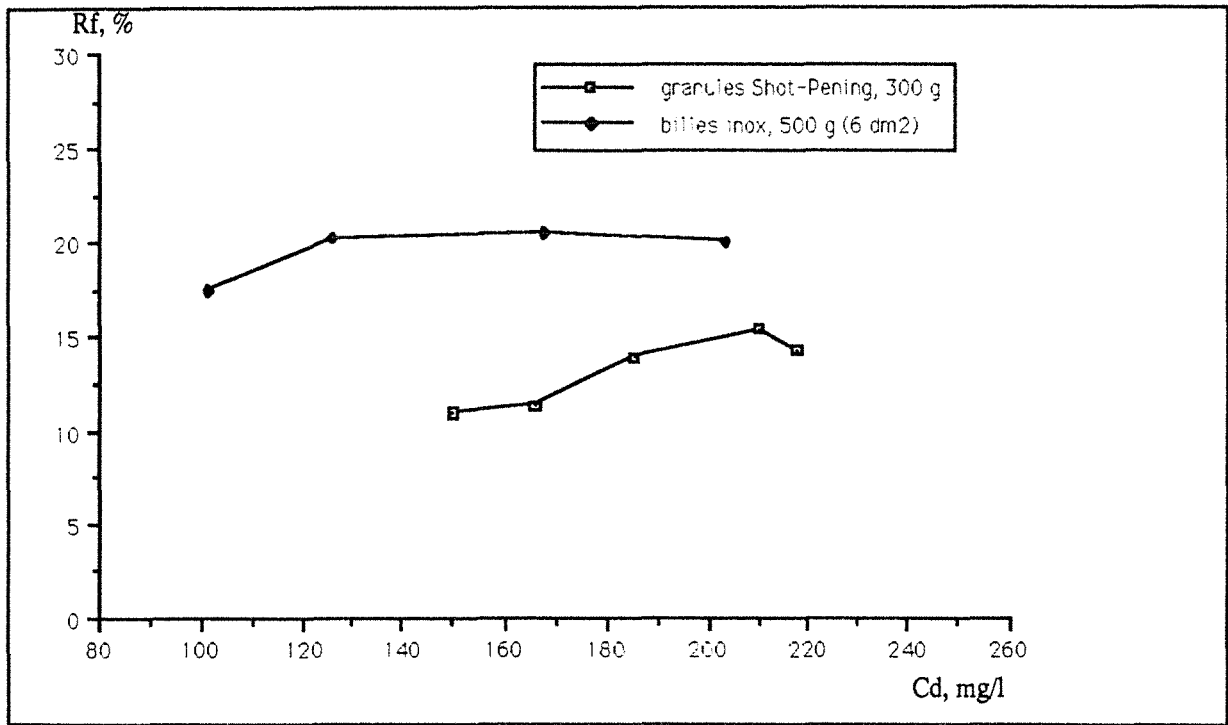


Figure VII. 26 : Variation du rendement fardique lors de l'électrolyse en E3P. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 25 litres, débit = 600 l/h. I = 1 A.

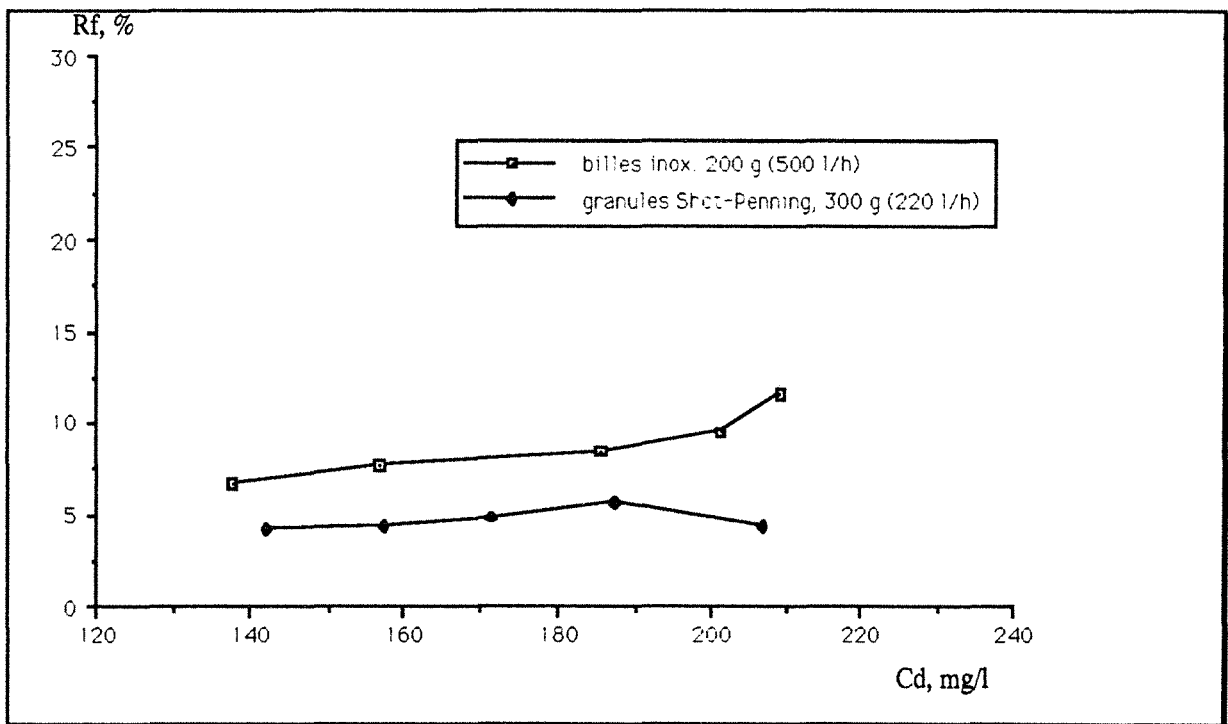


Figure VII. 27 : Variation du rendement fardique lors de l'électrolyse en E3P. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 10 litres, I = 1 A.

CHAPITRE VIII

Élimination du cadmium contenu dans les bains usés de cadmiage cyanuré par flottation ionique

VIII. 1. INTRODUCTION

L'élimination par flottation ionique du cadmium, à partir des bains synthétiques de galvanoplastie, a été étudiée en deux étapes. Au cours de la première, nous avons testé différentes familles de collecteurs. Pour le collecteur adéquat, on a étudié l'effet de la variation de différents paramètres opératoires sur l'élimination du cadmium par précipitation suivie de la séparation Liquide/Solide (L/S) par simple filtration. Ensuite, nous avons effectué les tests de flottation ionique proprement dite.

Les paramètres étudiés sont donc :

- cinétique de précipitation du cadmium,
- effet de la concentration initiale en cadmium,
- effet de la concentration initiale en cyanure total,
- effet de la concentration initiale en collecteur,
- effet de la température,
- effet du pH.

VIII. 2. TESTS DE PRECIPITATION DU CADMIUM

VIII . 2. 1. Choix du collecteur

Comme dans le cas de l'argent, le collecteur doit être autant que possible réactif vis-à-vis du cadmium ou du complexe cyanuré du cadmium de manière à assurer une bonne sélectivité. Dans le cas où les interactions électrostatiques conditionnent la formation de l'entité flottable le collecteur doit être de charge opposée à celle de l'ion à séparer, alors que, lorsque cette entité est formée par une réaction covalente, la charge importe peu.

Les tests ont été effectués sur des solutions synthétiques de composition, proche de celle des effluents industriels du cadmiage cyanuré :

$$\begin{aligned}
 [\text{CdO}] &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ M } (\approx 220 \text{ mg/l}) \\
 [\text{NaCN}] &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{ soit } [\text{CN}^-]_{\text{libre}} \approx 300 \text{ mg/l (cf fig VI. 4)} \\
 \text{pH} &= 11,5
 \end{aligned}$$

Pour sélectionner un collecteur susceptible de former avec le cadmium un complexe soluble ou un précipité, une série de tests a été réalisée en utilisant différentes familles de collecteurs :

⇨ collecteurs cationiques

- bromure de l'hexadécyl tri-méthyl ammonium,
- bromure de l'octadécylammonium,
- chlorure de méthyl tri octylammonium (Aliquat 336),
- bromure de l'hexadécyl tri-n-butylphosphonium,
- di-bromure de triphénylphosphonium-ortho-xylène (TPPOX),
- di-bromure de triphénylphosphonium-para-xylène (TPPPX).

⇨ collecteurs anioniques

- di éthyl dithiophosphate de sodium (Hostafлот Let),
- di éthyl dithiocarbamide de sodium (DDCNa),
- di éthyl dithiophosphate ammonium,
- N éthyl-O éthyl thiocarbamate,
- acide éthyl hexyl dithiophosphate (AEHDP),
- acide O,O Di-octyl dithiophosphate (AODP),
- acide Di 2 Ethyl dithiophosphate,
- acide O, O,- n-decyl dithiophosphate (ADDP),
- dodécyl ester dithiophosphate de sodium (34 S),
- Aerophine 4818 A,
- Aeropromoter 5415.

⇨ collecteurs non ioniques :

- 1 Nitroso-2 Naphtol,
- Salicylalodoxime.

La quantité de collecteur mise en solution est caractérisée par le ratio \emptyset défini comme étant le rapport de la concentration molaire en collecteur sur celle du cadmium. Pour des valeurs de \emptyset variant de 0.5 à 4, les collecteurs qui ont donné un précipité avec le cadmium sont consignés dans le tableau VIII.1.

Parmi tous les précipités, ceux obtenus avec le di-bromure de triphénylphosphonium-*p*-xylène ou avec le di-bromure de triphénylphosphonium-*o*-xylène sont mieux formés et peuvent être facilement récupérés par filtration. De plus, les tests préliminaires de flottation ionique ont montré qu'ils sont hydrophobes.

Par ailleurs, les précipités formés par les phosphoniums à courte chaîne aliphatique, par les alkyls dithiophosphates acides et par les alkyls dithiocarbamates de sodium sont très fins et sont difficilement séparables même par centrifugation à 11 000 tours/mn ou par flottation ionique.

collecteur	observations
bromure de l'hexadécyl tri-n-butylphosphonium	précipité blanc très fin
di-bromure de triphénylphosphonium-para-xylène	précipité blanc, bien formé
di-bromure de triphénylphosphonium-ortho-xylène	précipité blanc, bien formé
les alkyls dithiophosphate acides	précipité blanc très fin
les alkyls dithiocarbamate de sodium	précipité blanc très fin, la solution est devenue jaune

Tableau VIII. 1 : Tests de précipitation du cadmium, solution synthétique., $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\emptyset = 0,5$ à 4. Température ambiante

VIII. 2. 2 Conclusion

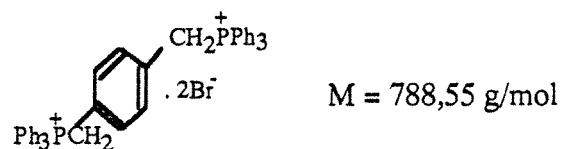
Les collecteurs appropriés pour l'élimination du cadmium, contenu dans les bains usés du cadmiage cyanuré sont donc les phosphoniums de longue chaîne aliphatique : le di-bromure de triphénylphosphonium-*p*-xylène ou le di-bromure de triphénylphosphonium-*o*-xylène. Les deux collecteurs ont la même formule brute $C_{44}H_{38}P_2Br_2$ mais de configurations chimiques différentes.

Par ailleurs, au-cours de l'élimination du cadmium il faut vérifier s'il n'y a pas évolution du pH de la solution. En effet, si le pH diminue le risque de dégagement de HCN augmente. Il peut y avoir aussi oxydation de CN^- en CNO^- et par suite précipitation du cadmium sous forme de $Cd(OH)_2$. On vérifiera ceci en dosant le cyanure total et en suivant la variation du pH de la solution après chaque test de récupération. Le dosage des cyanures dans la solution pourra aussi nous renseigner sur l'ion qui réagit avec le collecteur : Cd^{2+} ou $Cd(CN)_4^{2-}$.

VIII. 3. RESULTATS DE L'ELIMINATION DU CADMIUM PAR PRECIPITATION ET FILTRATION

VIII. 3. 1. Introduction

Le collecteur que nous avons retenu pour l'étude de l'effet de la variation de différents paramètres sur l'élimination du cadmium est le di-bromure de triphénylphosphonium-*p*-xylène. Sa formule développée est la suivante :



Il n'est pas soluble dans l'eau. Pour conduire les essais, il a été introduit dans le milieu réactionnel en solution mixte eau/éthanol : 50 / 50 en volume.

VIII . 3. 2. Cinétique de précipitation

Comme on ne peut pas effectuer des analyses instantanées du cadmium, à cause de la nécessité de la destruction des cyanures avant analyse par A. A. S, le mode opératoire que nous avons adopté pour évaluer la cinétique de précipitation du cadmium par le TPPPX est le suivant :

On ajoute le collecteur de telle manière à avoir un \emptyset égal à 1. Après conditionnement par agitation magnétique pendant 2, 5, 15, 30 et 60 mn, on effectue la séparation liquide/solide sur papier filtre et on suit l'évolution du filtrat. S'il n' y a pas reprécipitation, on peut dire que la précipitation est totale. Dans le cas contraire, la précipitation n'est pas achevée et il faut prolonger le temps de conditionnement. Les résultats, des tests effectués, sont consignés dans le tableau VIII. 2. On constate que la cinétique de précipitation est rapide. En effet, 5 mn suffisent pour précipiter la totalité du cadmium. Il est à signaler que les mêmes résultats sont obtenus avec le TPPOX.

Temps de conditionnement, mn	Observations après séparation L/S
2	reprécipitation
5	solution claire
15	solution claire
30	solution claire
60	solution claire

Tableau VIII. 2 : Cinétique de précipitation du cadmium par le TPPPX. Solution synthétique. $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$, $\emptyset = 1$.

VIII . 3. 3. Effet de la concentration en collecteur

A la solution synthétique, on additionne le collecteur de telle manière à avoir des \emptyset variant de 1 à 6. Le temps de conditionnement est de 5 mn. Les résultats obtenus, figure VIII.

1, montrent que pour une concentration en collecteur égale à celle du cadmium ($\emptyset = 1$, la stœchiométrie) le taux de récupération est d'environ 99 % et la concentration résiduelle en cadmium est inférieure à 0,2 mg/l. On en déduit aussi que quelle que soit la valeur de \emptyset , l'élimination du cadmium est quasi totale. Des concentrations résiduelles en cadmium inférieures à celles imposées par la législation sont obtenues.

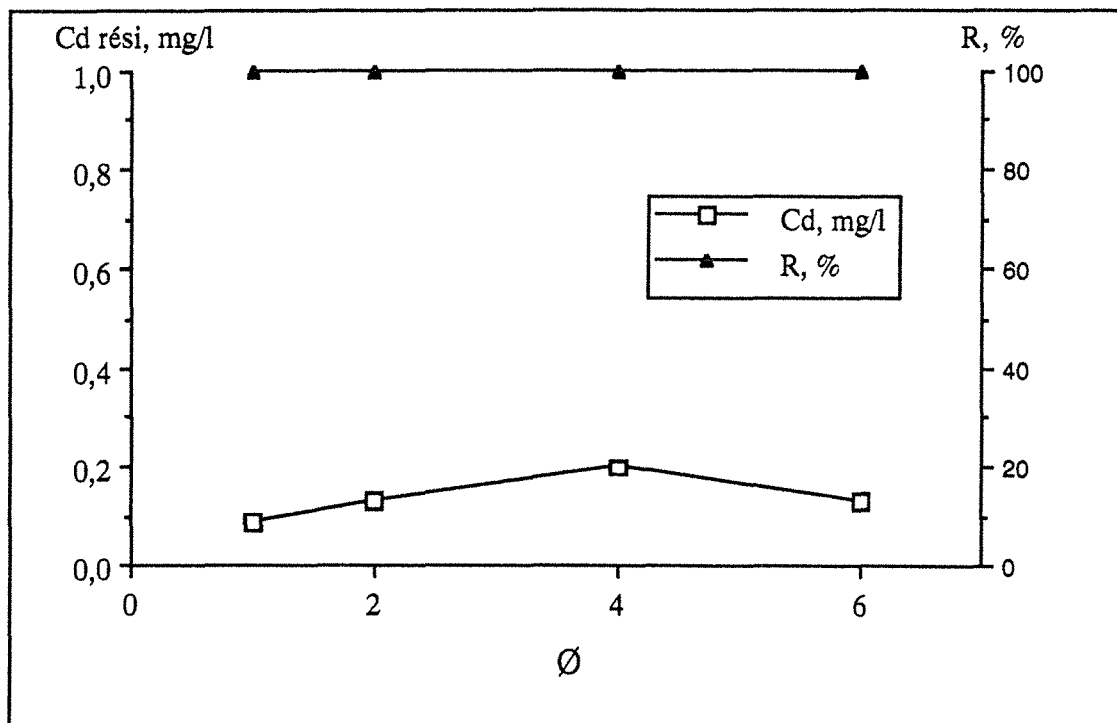


Figure VIII. 1 : Evolution de la concentration résiduelle et du taux de récupération du cadmium en fonction de la concentration en collecteur. $[Cd]_0 = 220$ mg/l, $pH_0 = 11,5$ et $[NaCN]_0 = 0,02$ M. Température ambiante.

Nous avons dosé le cyanure libre afin de voir comment il évolue en fonction du ratio \emptyset . Il a été déterminé en utilisant un système de capteur à membrane gazeuse pour des espèces sensibles au pH (cf §VI. 2). L'erreur d'analyse est d'environ 5%.

Remarque

On n'a pas pu doser le cyanure total dans les solutions, après élimination du cadmium, par dosage volumétrique à cause de la précipitation de l'argent (réactif du titrage) avec l'excès du collecteur.

Sur le tableau VIII. 3 sont rassemblées les variations, en fonction de \emptyset , de la concentration en cyanure libre, ainsi que les variations du pH de la solution et la teneur du cadmium dans le précipité.

\emptyset	CN _{libre} , mg/l	pH	% Cd dans le précipité
0	315	11,5	-
1	304	11,6	12,44
2	319	11,6	12,38
4	243	11,68	12,45
6	200	11,7	12,40

Tableau VIII. 3: Evolution de la composition de la solution synthétique du cadmiage cyanuré en fonction de \emptyset . $[Cd]_0 = 220$ mg/l, $[NaCN]_0 = 0,02$ M, $pH_0 = 11,5$.

Le tableau VII.3 montre que les valeurs du pH et la teneur du cadmium dans le précipité restent inchangées, quelle que soit la valeur de \emptyset . La teneur du cadmium dans le précipité est en bon accord avec celle calculée théoriquement en considérant que le collecteur réagit avec le complexe $Cd(CN)_4^{2-}$. Cette observation est confirmée par l'évolution, en fonction de \emptyset , de la concentration du cyanure libre. En effet après après élimination du cadmium à $\emptyset = 1$, les concentrations en cyanure total (déterminé par dosage volumétrique) et en cyanure libre dans la solution résiduelle sont identiques et égales à la concentration en cyanure libre dans la solution mère. Par ailleurs, pour des valeurs de \emptyset supérieures à 2, on observe une diminution de la teneur en cyanures dans les solutions résiduelles. Il semble que les cyanures réagissent avec l'excès du collecteur.

VIII . 3. 4. Effet de la concentration initiale en cadmium

La valeur de \emptyset a été prise égale à 2 et lors de chaque test, la concentration en cyanure total est maintenue constante à 0,02 M. La figure VIII.2 laisse apparaître que l'élimination du cadmium est totale pour une concentration initiale au moins égale à 30 mg/l. Pour une concentration initiale égale à 10 mg/l, un taux d'élimination de 94 % est obtenu; ce qui est relativement satisfaisant pour atteindre des teneurs résiduelles inférieures à celles imposées par la législation. Les teneurs en cadmium dans le précipité (environ 12,4 %), restent invariables quelle que soit la concentration initiale en cadmium dans la solution.

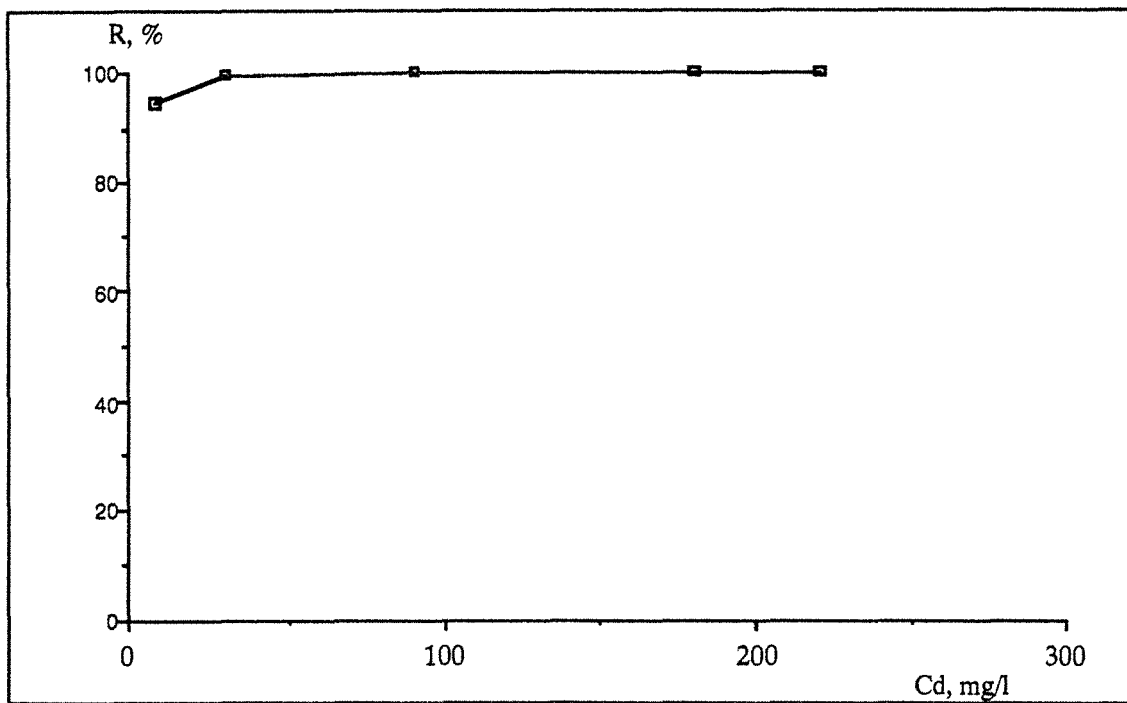


Figure VIII. 2 : Effet de de la concentration initiale du cadmium. 0,02 M NaCN, pH = 11,5 et $\emptyset = 2$, température ambiante.

Sur le tableau VIII. 4 sont présentées les variations du pH et de la concentration en cyanure libre, avant et après l'élimination du cadmium.

Cd, mg/l	CN _{libre} , mg/l	pH
220	315	11,5
0,03	319	11,6
180	373	11,7
0,1	286	11,7
90	455	11,6
0,07	385	11,5
30	499,5	11,5
0,07	494	11,45
9	520	11,3
0,5	510	11,25

Tableau VIII. 4 : Effet de $[Cd]_0$ sur l'évolution de la composition de la solution synthétique du cadmiage cyanuré après élimination du cadmium. $\emptyset = 2$, température ambiante.

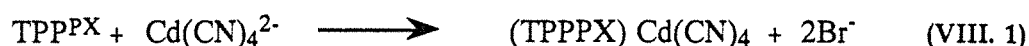
On constate que, pour les différentes concentrations initiales, l'élimination du cadmium n'influe pas sur le pH et sur la concentration en cyanure libre de la solution.

Ces résultats permettent de conclure que la précipitation par le TPPPX peut être appliquée à une grande gamme de concentrations en cadmium. De plus, la détermination de la concentration en cyanure pourra nous renseigner sur l'épuisement de la solution en cadmium.

VIII . 3. 5. Calcul du produit de solubilité du précipité Cadmium-TPPPX

La détermination du produit de solubilité permet de modéliser la réaction de précipitation du cadmium et donc des opérations de flottation ionique, quelles que soient les conditions initiales.

La réaction chimique de précipitation du cadmium par le TPPPX est la suivante :



où : Ph = Phényle

En absence de la phase micellaire, la réaction est gouvernée par le produit de solubilité suivant :

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] [\text{TPPPX}] \\ &= [\text{Cd}^{2+}]_0^2 (1-R) (\varnothing - R) \end{aligned} \quad (\text{VIII-2})$$

Pour une valeur de \varnothing égale à 2 et des concentrations en cadmium variant de 220 à 10 mg/l (cf § ci-dessus), le tableau VIII. 5 donne les valeurs du produit de solubilité calculées à partir de l'expression (VIII-1). Le produit de solubilité n'est pas exprimé sur la base des activités, étant donné qu'on ne dispose pas du coefficient d'activité du complexe $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$.

Cd, mg/l	Récupération Cd, %	Ks
220	99,9	3,8 10 ⁻⁹
180	99,9	2,56 10 ⁻⁹
90	99,9	6 10 ⁻¹⁰
30	99,7	2,1 10 ⁻¹⁰
9	94,5	3,7 10 ⁻¹⁰

Tableau VIII. 5 : Evolution du produit de solubilité du précipité Cd-TPPPX en fonction de la concentration initiale en cadmium. $\varnothing = 1$, température ambiante.

D'après ces résultats, on obtient la valeur moyenne suivante : $pK_s = -\log K_s = 9$. Cette valeur élevée du produit de solubilité indique que le précipité $\text{Cd-TPP}^{\text{PX}}$ est stable.

Connaissant la valeur du pK_s , l'expression (VIII-2) permet d'estimer le rendement de récupération en fonction de C_0 pour une valeur donnée de \emptyset .

VIII . 3. 6. Effet de la concentration initiale en cyanure total

Il s'agit de déterminer l'influence de la variation de la concentration en cyanure sur l'élimination du cadmium. Pour ce faire, nous avons fait varier la concentration initiale en cyanure total de 0,01 M à 0,04 M. La teneur initiale en cadmium ainsi que le pH sont maintenus constants. \emptyset étant égal à 2, le temps de conditionnement est de 5 mn.

La figure VIII. 3, où sont présentés les résultats, montre que la concentration initiale en cyanure n'a pas d'influence sur l'élimination du cadmium par le TPP^{PX} . En effet, le taux d'épuisement de la solution (environ 100 %) est le même quelle que soit la concentration initiale en cyanure total.

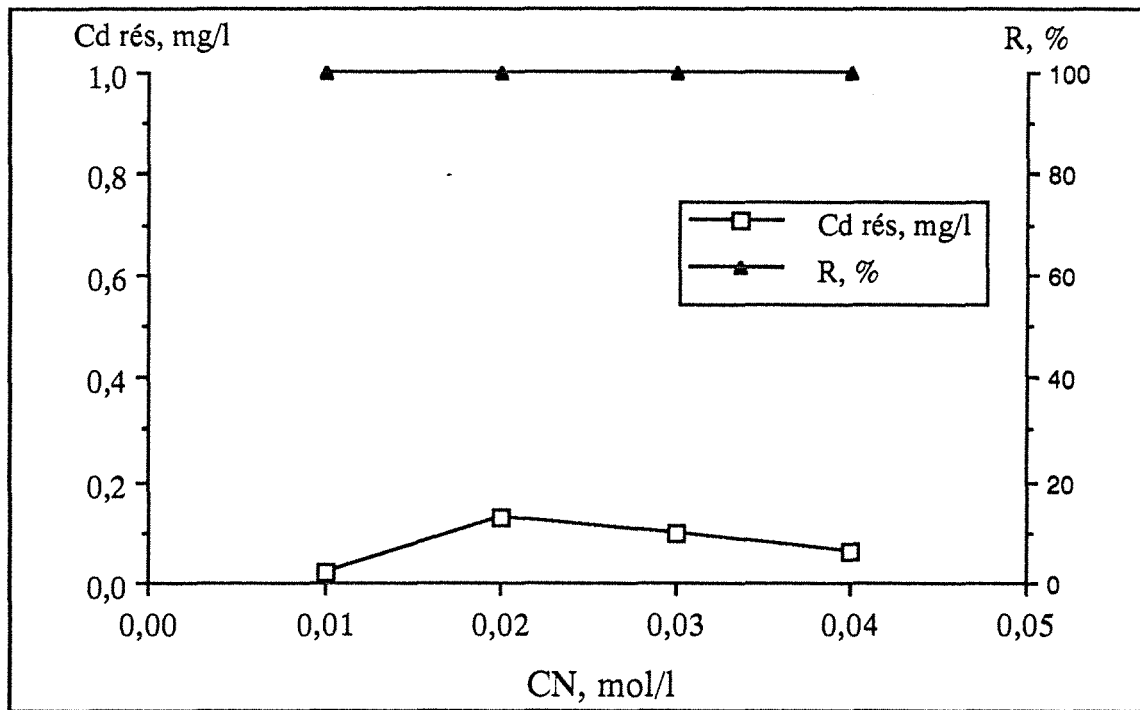


Figure VIII. 3 : Effet de la concentration initiale en cyanure total sur l'élimination du cadmium par le TPP^{PX} . $[\text{Cd}]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $\text{pH}_0 = 11,5$ et $\emptyset = 2$, température ambiante.

VIII . 3. 7. Effet du pH de la solution

Les tests réalisés ont pour objectif d'étudier l'effet du pH sur le taux de récupération du cadmium. Nous avons alors fait varier le pH de la solution par addition de la soude. Le pH des bains usés du cadmiage cyanuré se situe généralement entre 10,5 et 12. Les résultats d'expériences effectuées à différents pH initiaux sont présentés sur la figure VIII.4. On remarque que quelle que soit la valeur du pH, le taux de récupération est pratiquement le même et il est égal à environ 100 %.

VIII . 3. 8. Effet de la température

La figure VIII. 5 présente la variation du taux de récupération du cadmium en fonction de la température qui est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté, \emptyset étant égale à 2. Elle laisse apparaître que, dans le domaine de température étudié, le taux d'élimination du cadmium est pratiquement constant et sa valeur est supérieure à 99 %. On en conclut aussi que le collecteur est stable chimiquement dans l'intervalle de température compris entre 20 et 40 °C.

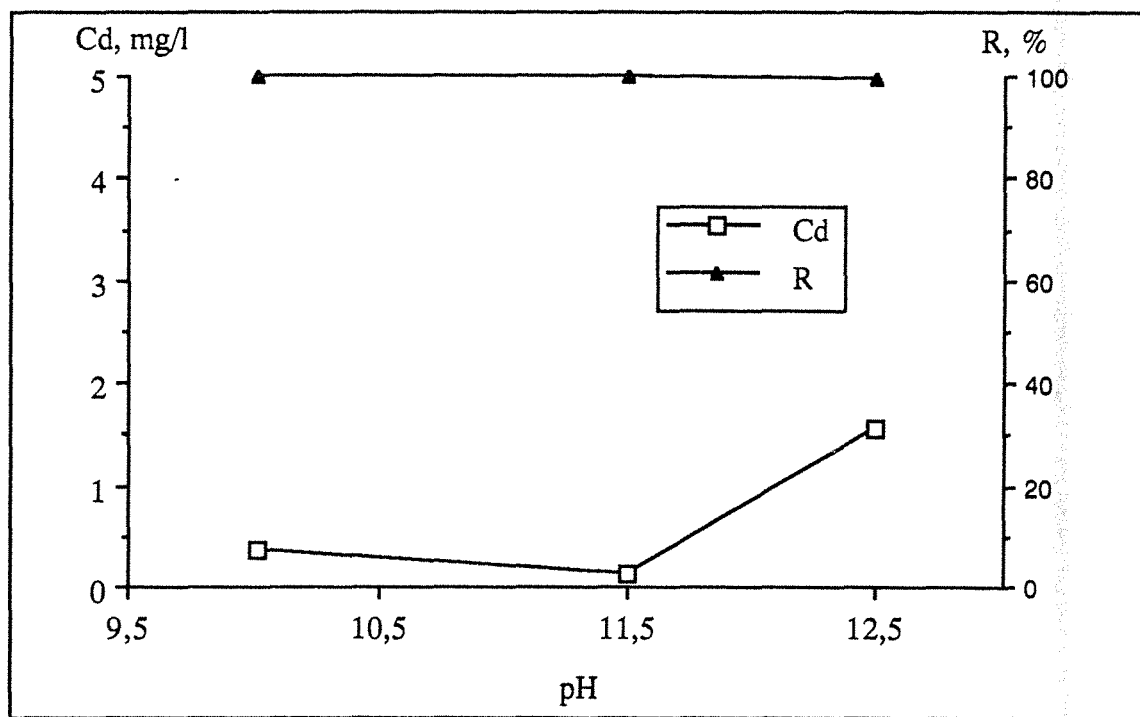


Figure VIII. 4 : Effet du pH sur l'élimination du cadmium par le TPPPX. $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[CN^-]_{\text{total}} = 0,02 \text{ M}$, $\emptyset = 2$. Température ambiante.

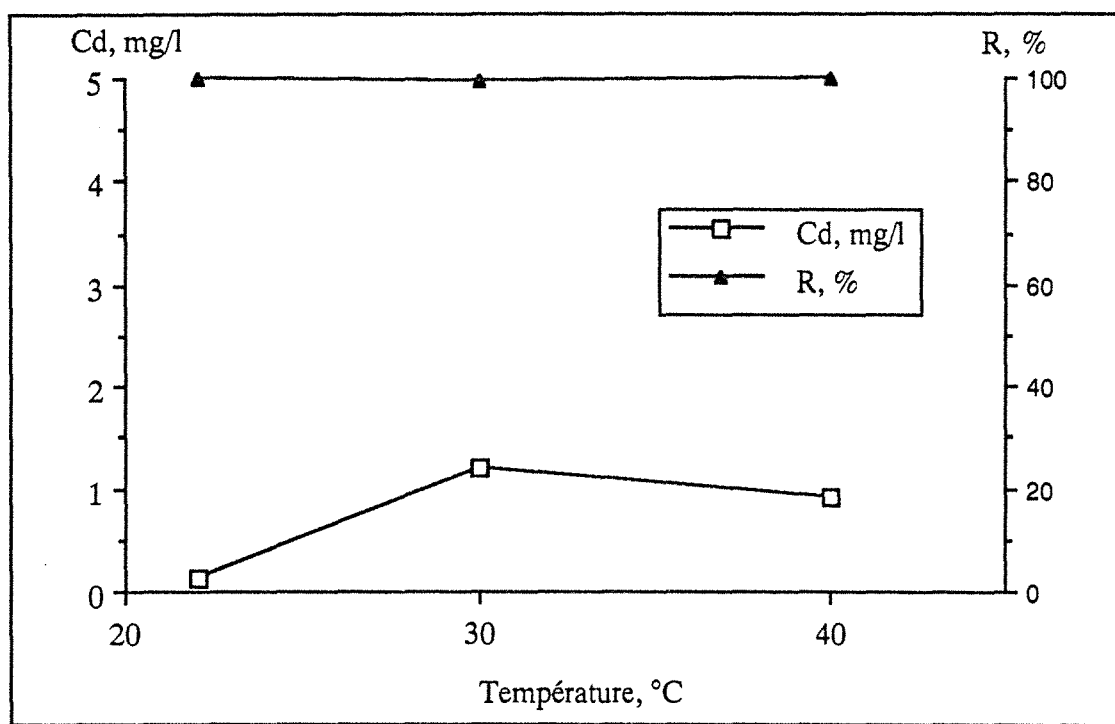


Figure VIII. 5 : Effet de la température sur l'élimination du cadmium par le TPP^{PX}. $[Cd]_0 = 220$ mg/l, $[CN^-]_0$ total = 0,02 M et $pH_0 = 11,5$. $\varnothing = 1$.

VIII. 3. 9. Conclusion

D'après ce qui précède, l'élimination du cadmium contenu dans les bains usés de galvanoplastie; peut être réalisée par précipitation avec le di-bromure de triphénylphosphonium-p-xylène.

Après récupération du précipité par filtration, les propriétés chimiques de la solution n'ont pas changés. En effet, les valeurs du pH et de la concentration en cyanure libre n'ont pas évolué après récupération du précipité formé.

Par ailleurs, le taux de précipitation du cadmium est indépendant du pH et de la température de la solution. Toutefois, en présence d'un excès de collecteur; il y a diminution de la concentration initiale en cyanure libre.

VIII. 4. RESULTATS DE L'ELIMINATION DU CADMIUM PAR FLOTTATION IONIQUE

VIII. 4. 1. Introduction

Les essais sont menés dans une cellule identique à celle utilisée pour la récupération de l'argent à partir des bains photographiques usés (cf § IV.2). Avant l'opération de flottation

proprement dite, l'espèce à flotter à la concentration C_0 est mise en présence du collecteur à la concentration $\varnothing C_0$ pendant 5 mn, la solution étant agitée. L'opération de flottation est réalisée ensuite dans la cellule de flottation.

Les tests de flottation ionique ont porté sur des solutions synthétiques titrant 220 mg/l Cd, 0,02 M NaCN et ont un pH 11,5. La valeur de \varnothing utilisé est égal à 1.

VIII. 4. 2. Résultats et discussion

Les tests réalisés montrent que le précipité formé par le TPPPX ou par le TPPOX est facile à flotter dans un volume 10 fois plus petit que le volume de départ. Le temps de flottation était d'environ 5 mn. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VIII. 6. On constate que le rendement de récupération par flottation ionique est élevé pour les deux collecteurs respectivement 97,5 et 93,5 %. Il semble donc que le TPPPX est plus efficace que TPPOX. Par ailleurs, Des concentrations résiduelles inférieures à celles imposées par la législation peuvent être obtenues en modifiant les paramètres influant la flottation ionique (débit du gaz, mode de bullage,...).

Collecteur	Cd résiduel, mg/l	R, %	teneur concentré, % Cd
TPPPX	5,5	97,5	12,46
TPPOX	14	93,5	12,98

Tableau VIII. 6 : Résultats de flottation ionique par le TPPPX et le TPPOX. Solution synthétique. $[Cd]_0 = 220$ mg/l, $[NaCN]_0 = 0,02$ M, $pH_0 = 11,5$. $\varnothing = 1$, conditionnement 5 mn. Température ambiante.

VIII. 4. 3. Conclusion et perspectives

Le di-bromure de triphénylphosphonium-p-xylène ou le di-bromure de triphénylphosphonium-o-xylène ont une excellente réactivité vis à vis du cadmium. Ils permettent de précipiter la quasi totalité des complexes $Cd(CN)_4^{2-}$. Les précipités formés sont facilement récupérés par flottation ionique, des rendements de flottation élevés sont obtenus. Du fait que la stœchiométrie de la réaction est de 1 : 1, la solution n'est pas polluée par le collecteur. Elle peut alors être recyclée dans le bain de cadmiage, après une correction de sa composition. Si la destruction des cyanures est désirée, après élimination du cadmium par

flottation ionique, il n'y aura pas de formation d'hydroxydes contrairement aux procédés classiques de précipitation (cf §. V. 3).

La poursuite de ce travail doit porter sur l'étude de la sélectivité de la flottation ionique pour l'élimination du cadmium contenu dans les bains industriels usés du cadmiage cyanuré. Ce type de solutions contient en plus du cadmium, le fer, le cuivre, le zinc, le chrome et le cobalt (Andrew et Lawrence, 1974).

Le di -bromure de triphénylphosphonium-p-xylène est encore un produit de laboratoire. Vu le nombre d'étapes de synthèse et les réactifs qu'elles engagent, son coût ne peut être que trop élevé. Son utilisation dans la flottation ionique du cadmium, contenu dans les effluents usés de galvanoplastie, nécessitera certainement son recyclage à partir du précipité cadmifère flotté.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES
--

Lors de ce travail, deux nouvelles techniques ont été testées à la fois pour la récupération de l'argent à partir des bains photographiques usés et l'élimination du cadmium contenu dans les eaux de rinçage usées de galvanoplastie. Il s'agit de l'électrolyse sous champ magnétique (procédé REAM) et de la flottation ionique.

Lors de la *récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés*, plusieurs types de bains photographiques ont été étudiés. Il s'agit de la solution synthétique et des bains de blanchiment-fixage usés Kodak EKTACHROME R3, et Kodak EKTACOLOR RA-4. L'analyse physico-chimique de ces solutions nous a permis de montrer que :

□ la plus grande partie de l'argent se trouve sous la forme tri-argento-thiosulfate ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$), suivi du bi-argento-thiosulfate ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) une quantité non négligeable,

□ Le ferri-EDTA se dimérise en $[(\text{FeEDTA})_2\text{O}]^{4-}$, le taux de dimérisation dépend du pH de la solution,

□ pour les solutions contenant le Fe-EDTA, il est délicat de suivre la concentration en argent par la mesure du potentiel d'équilibre.

□ l'électrolyse du bain doit être effectuée à faibles tensions cathodiques (-500 à -600 mV/E.C.S.), pour éviter la réduction des ions thiosulfates et sulfites et par conséquent empêcher la formation de sulfure d'argent à la cathode.

Des tests préliminaires effectués dans un réacteur de "laboratoire" ont montré qu'en procédant par cémentation suivie d'électrolyse sur un lit volumique de billes de fer, il est possible d'atteindre des concentrations résiduelles en argent inférieures à 5 mg/l. Cependant, les rendements faradiques sont faibles (30 à 50 %) et la consommation énergétique est élevée (8 à 15 kwh/kg).

Les tests de *récupération de l'argent par électrolyse sous champ magnétique* "procédé REAM" ont permis de mettre en évidence les inconvénients de cet électrolyseur. En effet, on avait constaté que :

⇒ la présence de fer-EDTA entraîne la surconsommation du fer et par conséquent la formation d'hydroxydes de fer en solution,

⇒ le mauvais contact électrique entre l'amenée de courant et le lit cathodique empêche l'électrolyse et engendre la cémentation de l'argent sur le lit de billes de fer,

⇒ aucune amélioration, de la cinétique d'épuisement par électrolyse, n'est apportée par le champ magnétique dont l'intensité est faible.

Les résultats de *récupération par la flottation ionique* ont montré que ce procédé présente beaucoup d'avantages sur les procédés classiques de récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés (cf. § I. 3). En effet,

□ la flottation ionique permet de récupérer la totalité de l'argent (>99 %) et d'atteindre des concentrations résiduelles inférieures à 1 mg/l Ag, norme actuellement en vigueur. La cinétique de récupération étant rapide,

□ elle peut être adaptée à une grande gamme de concentration de l'argent et à plusieurs types de bains photographiques (radiologiques, industrie blanc et noir ou couleur,...). De plus, elle peut être réalisée à différents pH et températures. Les bains usés peuvent être recyclés après la récupération de l'argent,

□ l'Aerophine réagit d'une manière sélective avec l'argent, la stœchiométrie étant de 1:1. En effet, après récupération de l'argent, les propriétés physico-chimiques des bains photographiques ne sont pas modifiées. L'évolution des propriétés électrochimiques (tracé des courbes i-E) confirme l'ensemble de ces observations. La stœchiométrie de 1:1 suggère l'absence de la pollution de la solution résiduelle par le collecteur,

□ le précipité argent-Aerophine est très stable. Le pK_s obtenu, à l'aide du titrage potentiométrique, est de 11 (valeur en accord avec celle calculée théoriquement). La connaissance de ce produit de solubilité et du coefficient d'activité des ions argent autorise la modélisation des courbes de précipitation et de la flottation ionique,

□ lors du tirage photographique sur papier en utilisant le bain de fixage épuisé en argent par flottation ionique, il est nécessaire de ne pas utiliser un excès de collecteur. Ceci, afin de ne pas affecter la qualité de l'image,

□ cette méthode est peu onéreuse en raison du faible investissement qu'elle nécessite.

La phase précipitée argent-Aerophine issue de la solution synthétique titre environ 34 % en argent. Celle obtenue à partir des solutions industrielles titre environ 32 % Ag. L'examen par DRX, des précipités, a révélé qu'ils sont cristallisés en une structure lamellaire. L'analyse

chimique, la caractérisation au MEB et à l'infra-rouge confirment que la stœchiométrie argent-collecteur est bien de 1:1. Dans le cas des bains industriels usés de blanchiment-fixage, il semble que la récupération de l'argent s'accompagne de l'adsorption sur le précipité des produits organiques du bain révélateur.

Le traitement thermique du précipité argent-Aerophine à 900°C sous air permet d'obtenir de l'argent métal, de qualité supérieure (99,9 % Ag).

Au total, une flottation ionique ou précipitation décantation suivie du traitement thermique permet de récupérer, sous forme métallique, environ 99 % de l'argent contenu dans les bains photographiques usés. Ce résultat illustre en outre les avantages de l'association de l'hydro et de la pyro-métallurgie pour le traitement des bains photographiques usés.

Concernant *l'élimination du cadmium contenu dans les bains usés de galvanoplastie*, l'étude a été réalisée uniquement sur des solutions synthétiques dont la composition est proche de celle des bains usés du cadmiage cyanuré. L'analyse physico-chimique de la solution a montré que :

□ les seules espèces qui existent entre 10^{-2} M et 10^{-3} M en CdO, domaine de variation de la concentration du cadmium dans les eaux de rinçage usées de galvanoplastie, sont surtout $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ et en quantité non négligeable $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$,

□ le potentiel cathodique correspondant à la réduction du cadmium sur une électrode de fer varie de -1300 à -1500 mV/E.C.S.

La cémentation du cadmium sur poudre de zinc présente des inconvénients, en particulier l'agglomération et la nécessité d'éliminer l'oxygène dissous. Il a été observé en outre que la cémentation sur un lit de zinc en morceaux irréguliers, sans désaération de la solution, permet tout de même d'épuiser la solution en cadmium.

L'électrolyse directe, sur électrode volumique constituée de granules inox, a permis d'épuiser la solution en cadmium avec un rendement faradique moyen relativement satisfaisant.

Au cours des tests de *récupération du cadmium en REAM*, il nous a été possible de dégager les conclusions suivantes :

⇨ l'électrolyse à faible débit permet d'augmenter la cinétique d'épuisement ainsi que le rendement faradique,

⇨ le champ magnétique n'a aucun effet sur la cinétique de récupération du cadmium par électrolyse.

Par ailleurs, comme dans le cas de l'argent, la *flottation ionique est efficace pour l'élimination du cadmium* contenu dans les bains usés de galvanoplastie. Il ressort des résultats obtenus que :

☐ la quasi totalité (> 99 %) des complexes cyanurés du cadmium est précipitée par le di-bromure de triphényl phosphonium-p-xylène (TPP^{PPX}), la cinétique de précipitation est rapide; la stœchiométrie est de 1 : 1. Les propriétés physico-chimiques de la solution sont pratiquement inchangées et des concentrations résiduelles inférieures à celle imposé par la législation sont obtenues.

☐ Le précipité Cd-TPP^{PPX} est très stable (pKs \approx 9). Il est hydrophobe, le rendement de récupération par flottation ionique est de 97,5 %.

A la lumière de l'ensemble de ces résultats, la flottation ionique semble ainsi être le procédé adéquat pour l'extraction du cadmium à partir des bains usés du cadmiage cyanuré et de l'argent contenu dans les bains photographiques usés. Nous espérons ainsi, par ce travail, avoir montré tout l'intérêt qu'il y a dans la dépollution des effluents industriels à l'aide de la flottation ionique.

Il est bien certain que la réalisation d'un prototype industriel nécessiterait encore beaucoup d'efforts. Mais à l'heure actuelle, les résultats obtenus sont encourageants. Dans la perspective de développement industriel, les travaux envisagés devront porter d'abord sur :

☞ la vérification à l'échelle industrielle, de la validité de la récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés par flottation ionique,

☞ la détermination de la nature des gaz qui se dégagent lors du traitement thermique du précipité argent-collecteur.

Ensuite, les points suivants peuvent être proposés pour compléter l'étude de la récupération, par flottation ionique, du cadmium à partir des eaux de rinçage usées de galvanoplastie :

☞ étudier l'élimination du cadmium contenu dans les effluents industriels,

☞ caractériser la phase précipité cadmium - collecteur,

☞ étudier la récupération du cadmium contenu dans le concentré de flottation.

☞ étudier le recyclage du collecteur à partir du précipité Cd-TPP^{PPX}

Concernant le REAM, l'idée de superposer une impulsion magnétique est intéressante. Cependant, les résultats obtenus montrent qu'il n'est pas aussi efficace que les réacteurs classiques à électrodes volumiques. Afin de compléter l'étude du REAM, il est nécessaire de :

⇒ connaître la distribution du potentiel entre la solution et le lit des particules constituant la cathode. En effet, la spécificité de la réaction et l'efficacité de l'électrode volumique sont liées à la distribution de cette surtension. Pour ce faire, des modifications et un redimensionnement de l'appareillage seront nécessaires,

⇒ utiliser des champs magnétiques plus intenses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Partie I

- Aimar, P. (Octobre 1982) - Couplage électrodialyse-électrolyse : application à la récupération de l'argent dans le fixateur photographique usagé. **Thèse Institut. National. Polytechnique de Toulouse.**
- Amaryan, A. P., Vasil'ev, V.D., Dyanin, I. Yu., Yudin, G. G et Gratsershtein, L. I. (1980) - The recovery of silver from fixing solution by flotation. **Tsven. Met.**, **8**, pp. 99-101.
- Ann, T. D. (1990) - Determination of silver in bleach-fix and fixer solutions by potentiometric titration with sodium diethyldithiocarbamate. **J. Imaging. Technol**, **16**, N°. 2. Avril, pp.91-93.
- Baptista, J. L., Buttram, D., Roberts, M et Wary, J. C. (1987) - Modernisation and computerisation of the silver-recovery operation in a high-volume laboratory " **S.M.P.T.E. Journal**. Aout, pp. 745-749.
- Bennion, D et Newman, J. (1972) - Electrochemical removal of copper from very dilute solutions. **J of Applied. Electrochem**; Vol. **2**; pp. 113-122, et U.S.Patent, 30804.733(1974).
- Berthou, A. (1990) - L'argent. *Annales des mines*, février, pp. 15-17.
- Betton, G. (1985) - Développement et tirage couleur. Coll. Que sais-je ?, N° 1715.
- Blazy, P., Jdid, E. A., Floreancig, A. et Mottet, B. (1993) - Selective Recovery of Rhenium from Gas-Scrubbing Solutions of Molybdenite Roasting Using Direct Precipitation and Separation on Resins. **Separation Science and Technology**, **28** (11 et 12); pp. 2073 - 2096.
- Blazy, P., Jdid, E. A et Piatnicki, S; (1991) - Electrolyse directe de l'or contenu dans les solutions cyanurées issues de la lixiviation en colonnes. Rapport fin de contrat CESMAT, mars.
- Carbo, C. B. (1987) - Ion exchange silver recovery : Fiel Experience. **J. Imaging. Tech.** **13**. pp. 89-92.

- Cerjan-Stefanovic, S et Kastelan-Macan, M. (1990) - Ion Exchange separation Ag(I) From waste Waters. **Intern.J. Environ. Anal. Chem.**, Vol. 38, pp. 323-328.
- Charlot, G (1983) - Les réactions chimiques en solution. Masson, 7^{ème} édition, Paris.
- Chateau, H et Pouradier, J (1954) - Dismutation du thiosulfate en sulfure en présence de bromure d'argent. **Sci. Indust. Phot.**, Aout, N° 8, T XXV pp. 305-311.
- Chou, H.W. (1980-a) - Silver recovery from wash water with ion exchange. **J. Appl. Phot. Eng.** Vol. 6, N°1, pp. 14-18.
- Chou, H.W. (1980-b) - Use of ion exchange resins to recover silver from photographic effluents. **Res. Disc.**, juin, pp. 200-201.
- Clerc, L. P. (1947) - La technique photographique. Ed. P.MONTEL, Paris.
- Cœuret, F., Le Goff, P et Vergnes, F. (1966) - Brevet Français 1 500 269, septembre .
- Cœuret, F et Storck, A. (1984) - Eléments de génie électrochimique. Techniques et Documentation (Lavoisier)., Paris
- Cœuret, F. (1977) - Application des électrodes poreuses percolantes à la récupération des métaux à partir des solutions diluées : critère d'obtention d'électrodes de volume. **Industrie Minérale-Minéralurgie** , avril, pp. 53-59.
- Cook, M. M et Lander, J. A. (1979) - Use of borohydrate to control heavy metal discharge in the photographic industry. **J. Appl. Phot. Eng.** Vol. 5, N° 3, pp. 144-147.
- Cooley, A. C (1982) - An engineering approach to electrolytic silver recovery systems design. **J. Apl. Pho. Eng.** Vol. 8, N°4, pp. 171-180.
- Cooley, A. C (1984) - A study of the major parameter for designing rotating cathode electrolytic silver recovery cells. **J. Imaging. Technol.** Vol. 10, pp. 226-232.
- Cooley, A. C (1986) - The effect of the chemical components of fixer on electrolytic silver recovery. **J. Imag. Technol.**, Vol. 12., N°. 6., pp. 316-322.
- Cooley, A. C et Dagon, J. T (1976) - Current Silver Practices in the Photographic Processing Industry. **J. Apl. Pho. Eng.** Vol. 2, N°1, pp. 36-41.
- De Vaucouleurs, G (1956) - Manuel de photographie scientifique. Ed de la revue scientifique d'optique, Paris.

- Degenkolb David, J (1988) - Current silver recovery techniques. **S. M. P. T. E Journal**, aout, pp. 630-637.
- Derek, P et Walsh, F. C (1990) - Industrial electrochemistry. 2nd Ed Chapman and Hall, p. 336.
- Dyke, J. M (1974) - Removal of silver ions from waste photography bleach fixing baths. **Ger. Offen. J. 2**, pp. 331-220,
- Ecomine (1992) - Ministère de l'Industrie et du Commerce Extérieur. N°. .
- Enriquez-Granados, M. (1982) - Etude des électrodes volumiques à configuration perpendiculaire : modélisation et dimensionnement. Application à la récupération électrolytique de l'argent. **Thèse . I. N. P.**, Lorraine, Nancy.
- EXTRAMET (1985) - Procédé "REAM". Réacteur Electrochimique sous Activation Magnétique. Fiche descriptive de la société, Réf 67/3002/09/.
- Fisch, R et Newman, N. (1977) - Fix and bleach bath desilvering. **U. S. Patent N° 4 038 080**, 26 Juillet.
- Fleischmann, M., Goodridge, F et Backhurst , J. R.(1966) - **Brevet anglais 1 194 181** mai
- Fleischmann, M., Oldfield, J.W et Tennakoon, L (1971) - Fluidised bed électrodes. Polarised predicted by simplified models. **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, 29, pp. 211-230 .
- Fleszar, B., Wrona, A., Dudek, W et Kuzsy, A. (1978) - Silver powder from silver solutions. **Pol. Patent 95 084**, Mar. 30.
- Flett, D. S (1987) - electrolytic recovery of precious metals from industrial wastes and effluents. **Precious. Metals** Ed G. Vemeylen et R. Verbeeck (Belgium : International Metals Institute), pp. 497-507.
- Fyson, J. R., Levenson, G. I. P et Rumens, M.G (1981) - Improving silver recovery in small installations. **J. Phot. Sci.** Vol. 29, pp. 23-30.
- Garai et al., (1981) - Recovery of silver, thiosulfate and calcium sulphate from photographic and film industry wastes. **Chem. Abs.**, 95. P195128q.
- Gaunand, A., Hutin, D et Cœuret, F (1977) - Potential distribution in flow - through porous electrodes under limiting current conditions. **Electrochim. Acta.** Vol. 22, pp. 93-97 .

- Germain, S et Goodrige, F.(1976) - Copper deposition in a fluidised bed cell. **Electrochimica. Acta**, 21, p. 545.
- Giron Placios, M. J (Octobre 1985) - Procédé électrolytique de récupération d'argent à partir des bains de fixation. **Thèse . I. N. P.**, Lorraine, Nancy
- Glafides, P (1957) - Chimie phtographique. Ed . P. MONTEL, Paris.
- Guerlet, J. P., Storck, A., Valentin, G et Giron, M (1984) - Brevet Français N° 84 17 453, 14 novembre, CLAL.
- Gumannaya, O. N., Korneeva, I. A., Laletina, O. P et Malyshevskaya, K. A. (1978) - Extraction of silver from spent fixing solutions using cellulose xanthates. **Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.** Vol. 23, N° 3, pp. 221-3.
- Gustafson, R et Martell, A (1963) - Hydrolytic tendencies of ferric chelates. **J. Phy. Chem.**, Vol. 67, pp. 576-582.
- Holland, F. S (1978) - The development of the Eco-Cell process. **Chem. Ind**, 13, pp. 453-458.
- Horlacher, D (1992) - Silver. **Metals and Minerals Annual Review**, pp. 28-29.
- Hubin, A., Terryn, H., Vereeken, J. et Dekeyzer, R. (1985) - Electrochemical reduction of silver thiosulfate and silver thiocyanate complexes. **Electrochim. Acta**, Vol. 30, pp. 1399-1401
- Isao, S et Hiroyaki, I. (1986) - Electrolytic recovery of silver from photographic fixing solutions with a fluidised bed electrode . **Bull. Chem. Soc. Jap.** Vol. 59, pp. 551-556.
- Kaiser, M. K (1992) - Silver; **E&MJ**, avril, pp.54-55.
- Kelch, D. J (1976). **J. Appl. Phot. Eng.**, Vol. 2, p. 196.
- Kitajima, Masao (1977) - Recovery of silver from waste fixing solution with photosynthetic sulfur bacteria. Japan patent N° : 77145330; Class. N°.: C22B11/04.
- Koichi, A., Sumik, S., Norio, M et Satoshi, S. (1989) - Materials transactions, **J. I. M.**, Vol. 30, N°3, pp. 165-174.
- Korosi, M (1979) - Recovery of silver from bleach-fix solutions. **Res. Disc**, 18017; Avril, p. 143.

- Kozlov, M. P., Loginova, N. P., Dubyaga, V. P., Ivanova, G. A., Dyatlova, A. M. et Fedorina, I. A. (1980) - Treatment of silver-containing waters. Otkrytia, Izobret., **Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki**. Vol. 7, p. 106.
- Kreysa, G.(1978) - Chem. Ing. Tech; **50** (5), p. 332.
- Kuzmann, E., Varsanyi, M. I., Vertes, A et Meisel, W (1991) - Influence of sulfite on the passivation of iron. **Electrochimica. Acta**, 36., pp. 911-913.
- Jdid, E. A et Blazy, P. (1989) - Séparation du molybdène de l'uranium à partir des solutions de lixiviation sulfurique par la technique de flottation ionique. **Industrie Minérale - Mines et Carrières- Les Techniques**; pp. 83 -90, Mars-Avril .
- Jdid, E. A., Blazy, P., Mahamdadou, A et Durand, D (1990) - Selective separation of zirconium from uranium in carbonate solutions by ion flotation. **Separation Science and Technology**, 25(6); pp. 701-710,
- Jdid, E. A., Blazy, P., Bessière, J et Durand, R. (1986) - Removal of cadmium contained in industrial phosphoric acid using the ionic flotation technique"; Annual Chemical Congress of the Royal Society of Chemistry, University of Warwick, 9-10th April; In "Trace Metal removal from Aqueous Solution., **Special publication n° 61**, pp. 109-136; R. Thompson ed.; Borax Holding Ltd. Chessington
- Jdid, E. A., Blazy, P et Bessière, J; (1985) - Ion flotation of uranium contained in industrial phosphoric acid, with collector recycling. **Transactions of the IMM**, section C, Vol. 94, pp. 179-183; dec.
- Lacoste, G.(juin 1986) Brevet Français 8608331, .
- LaPerle, R. L (1976) - The removal of metals from photographic effluent by sodium sulfide precipitation. **S. M. P. T. E. Journal**; Vol. 85, pp. 206-216.
- Leclerc, L. P (1956) - La technique photographique. Ed. P. MONTEL, Paris
- Leroux, F et Coeuret, F (1985-a) - Flow-by electrodes of ordered sheets of expanded metals : I. Mass transfer and current distribution. **Electrochimica. Acta**, Vol. 30, N°2, pp. 159-165.
- Leroux, F et Coeuret, F (1985-b) - Flow-by electrodes of ordered sheets of expanded metals : II. Potential distribution for the diffusional regime. **Electrochimica. Acta**, Vol. 30, N°2, pp. 167-172.

- Letourneur, J. S (1992) - minéraux industriels et métaux non ferreux. Revue de la fédération des minerais., décembre, pp. 30-31.
- Levenson, G. I. P et Sharpe, C. J (1975) - Efficiency of the low-current-density electrolytic cell for recovering silver from used fixing solutions. **J. Phot. Sci.**, 23; pp. 216-218.
- Lorenzo, G. A (1979) - A review of electrolytic silver recovery for the regeneration of bleach-fix solutions. **J. App. Pho. Eng.** Vol. 5., N°3., pp. 141-143.
- Marshall, S. M (1991) - mathematical analysis of interfacial current distribution in cylindrical porous electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, vol. 138., N° 4., pp. 1040-1047.
- Mathes, J. A. P., Lawson, F et Canterford, D. R. (1985) - The cementation of uncomplexed silver ions on to zinc. **Hydrometallurgy**, N° 14, pp. 1-21.
- McLendon, G., Motekaitis, R. J et Martell. A. E (1976) - Kinetics and mechanism of μ -oxo-dimer formation by [Fe-EDTA]⁻. **Inorganic Chemistry**, Vol. 15, N°. 9, pp. 2306-2308.
- Mina, R (1980) - Silver recovery from photographic effluents by ion-Exchange methods. **J. of Appl. Phot. Eng**, N°6, pp. 120-125.
- Mina, R et Chang, J. C. (1982) - Electrolytic silver recovery from spent fixing solutions. An electroanalytical study. **Photo. Sci. and Eng.** Vol. 26., N. 5, pp. 223-227.
- Ministère de l'industrie (1993) - Les chiffres clés. Matières premières minérales. Ed Dunod, Paris.
- Morrison, E. D et Chen-Lu (1976) - Recovering silver compounds from solutions containing other silver compounds. US. Patent. N°. : 4088552; Class. N°. / 204-157.1R; B01J1/10.
- Morrison, E. D et Chen. Lu (1975) - Silver recovery process. **Res. Disc**; juin; 13404; pp. 5-6.
- Olive, H. (1978) - Contribution au développement des électrodes volumiques. **Thèse I.N.P.**; Toulouse.
- Olive, H., Lacoste, G et Hector, J. M (1982) - Application of porous electrodes for silver recovery from photographic fixing solution, prt I- chemistry of elctrolysis. **J. Photogr. Sci.**, 30, pp. 95-98.
- Olive, H., Lacoste, G et Kaufmann, F (1983) - Application of porous electrodes for silver recovery from photographic fixing solution, prt II-axial field reactor. **J. Photogr. Sci.**, 31, pp. 255-261 .

- Olive, H., Lacoste, G et Kaufmann, F (1984) - Application of porous electrodes for silver recovery from photographic fixing solution, prt III-radial field and multi-anode reactor. **J. Photogr. Sci.**, 31, pp. 255-261.
- Ono, T., Iribe, S et watanabe, M (1979) - Regeneration of spent photographic bleach fixer and recovery of pure silver. Japan. Patent. N°.: 79155924; Class. N°: C25C1/20; C25C1/00; G03C5/00; G03C7/30.
- Ono, T et Tokkyo, Koho (1978) - Recovery of silver from spent photographic Bleach-fixing solution. Japan. Patent. N°.: 80 14849; Class. N°.: C25C1/20; B01D13/02; G03C5/00.
- Petering, H. G et Mclain, C. G. (1990) - Metals and Their compounds in the environment. Ed Ernest Merian., pp. 1192-1201.
- Pinta, M (1971) - Spéctroscopie d'absorption atomique, Ed Masson, Paris.
- Pinto, C. L. R., Caçonia, A et Souza, M. M (1987) - Utilisation of water Hyacinth for Removal and recovery of Silver from Industrial Wastewater. **Wat. Sci. Tech.** Vol. 19, N°. 10, pp. 89-101.
- PIPER, C.W (1914) , B.J.P., 61, p 458
- Quinones, P. R (1985) - Optimising silver recovery in photofinishing operations. **J. Imaging Technol.**, Vol. 11; N°. 2, avril; pp. 43-50.
- Rabah, M. A., Barawy, K. A et Aly, F. H (1989) - Silver recovery from spent colour-photography solutions. **International Journal of Mineral Procesinng**, 26, pp. 17-27.
- Roland, K et Hans-Wilhelm, L (1989) - Cell design for electrolytic silver recovery from various dilute aqueous solutions. **precious Metals. Mining, Extraction and Processing.** The metall. Soc. of AIME, pp. 261-277.
- Saager, R (1984) - **Metallic Raw materials Dictionary.** Bank Von Tobel, Zurich. pp. 63-67.
- Sathaiyan, N., Adaikkalam, P., Abdulkader, J. A. M et Visanathan, S (1990) - Recovering silver from photographic process wastes. **J. O. M.**, Octobre, pp. 38-40.
- Schugar, H. J., Hubbard. A. T., Anson, F. C et Gray, H. B (1969) - Electrochemical and spectral studies of dimeric iron (III) complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, 90 : 1, janvier., pp. 71-77.
- Sebba, F (oct 1959) - Concentration by ion flotation. **Nature**, Vol. 184, p. 1062.

- Shapka, V. Kh et Kravtsov, V.S (1990) - Silver Recovery from solutions using polyelectrolytes. *Zh. Nauchn. Pkihl. Fotogr. Kinemtoqr.* Vol. 35 ; N° 2, pp. 148-150.
- Sharma, R. C et Chang, Y. A (1986) - The Ag-S (Silver-sulfur) system. *Bull. Alloy. Phase. diagrams.*, Vol. 7., N°. 3., pp. 263-269.
- Sioda R.E. (1968) - Electrolysis with flowing solution. *Electrochim. Acta.* Vol. 13, pp. 375-382.
- Sioda, R. E (1974) - Certain preparative aspects of the flow electrolysis on porous electrodes. *Electrochim. Acta.* Vol. 19., pp. 57-62.
- Storck, A., Enriquez-Grenados, M. A., Roger. M et Coeuret, F (1982) - The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime : I. Theoretical study. *Electrochimica Acta*, Vol. 27, pp. 293-311.
- Sully, P (1993) - la nouvelle alchimie des films couleurs. *Science & Vie.*, N°. 908., pp. 112-115.
- Szekely, J., Evans, J. W et Shon, H. Y (1976) - *Gaz-solid reactions.* Academic Press, INC. (London) LTD.
- Van Zee, J et Newman (1975) - Electrochemical removal of silver ions from photographic fixing solutions using porous flow-through electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 124., P. 706.
- Vandeputte, C., Fierens, M et Aelterman, M. C (1977) - Method and apparatus for processing photographic silver halid material. Brit. Patent. N°.: 1491196; Class. N°.: G03C11/00.
- Vatistas, N et Bartolozzi, M (1990) - A three-dimensional current feeder for fluidised bed electrodes. *J. Appl. Electr.* N° 20., pp. 951-954.
- Wallace, R. A (1973) - Rejuvenation of spent photographic fix by selective resins. *Phot. Sci and Eng*, Vol. 17, N°3., pp. 282-284.
- Walsh, F. C et Saunders, D. E. (1983) - Potentiostatic removal of silver from a colour photographic fixer solution using a rotating cylinder electrode. *J. Phot. Sci.*, 31., pp. 35-42.
- Walsh, F.C et Gabe, D. R. (1981) - Controled-potential electrodeposition of metal at a rotating cylinder electrode (The Eco-Cell) *Surface Technology*, 12, 1981, pp. 25-37.

Webster, J. G. (1984) - Thiosulfate complexing of gold and silver. **the Aus. I. M. M.** Perth and Kalgoorlie Branches. Regional Conference on "Gold-Mining, Metallurgy and Geology" octob, pp. 437-445.

White, W et Parmer, R. R (1977) - Insoluble Silver/Cobalt complex and process for its formation. **Res.Disc** ; décembre, 16437., pp. 39-40.

William, H et Kibble, J (1978) - Hudrogen peroxide helps solve. **Industrial. Wastes**, mai/juin., pp. 26-29.

Partie II

Akila, G., Pushpavanam, M et Jayakrishanan, S (1989) - Studies on electrodeposition of cadmium from different electrolytes. **Bull. Electrochem.**, Volume. 5, N° 5, pp. 328-332.

American Electroplaters'Society Environmental Pollution Control Subcommittee (1969) - A report on the control of cyanides in plating shop effluents. **Plating**, Vol. 56, N° 56, october , pp. 1107-1112.

Andrew, A. C et Lawrence, C. G (1974) - Development and application of the waste-plus-waste process for recovering metals from electroplating and other wastes. Rolla Metallurgy Research Center, Rolla, Mo. U. S. Bur. Mines., **Rep. Invest**, N°RI 7877, 18 pages.

Annusewicz, A., Kieszkowski, M et Wasiak, R (1985) - Cadmium removal and recovery from plating effluents. **6th Symposium on Electroplating**, Budapest, Hungary., pp. 15-20.

Blazy, P., Marion, P., gao, T et Desbrosses, Y (1988) - Effect of pulsed alternative magnetic field on the cementation of metals. **1 St International Hydrometallurgy Congress**, Beijing (China), oct, pp. 372-375.

Blet, V., Marion, P., Pons, M. N. et Rouillier, M. C., (1989) - Développement de capteurs à membrane gazeuse pour des espèces sensibles au pH. **2ème Congrès Français de Génie des Procédés**, Toulouse, France, Récents Progrès en Génie des Procédés, 3 (7)., pp. 291-295.

- Charlot, G (1983).- Les réactions chimiques en solution aqueuse. Masson, 7^{ème} édition, Paris
- Cœuret, F. (1977) - Application des électrodes poreuses percolantes à la récupération des métaux à partir des solutions diluées : critère d'obtention d'électrodes de volume. **Industrie Minérale-Minéralurgie**, avril, pp. 53-59.
- Cook, M. E. (1991) - Metals and Minerals Annual Review. Publié par Mining. Journal, pp. 95-96.
- Cook, M. E. (1993) - Metals and Minerals Annual Review. Publié par Mining. Journal., pp. 89-90.
- Encyclopedia of chemical réaction (1946) - Ed C. A. JACOBSON, Vol. 2.
- Fallon, R. D., Cooper, D. A., Speece. R et henson. M (1991) - Anaerobic biodegradation of cyanide under methanogenic conditions. **Appl. and Env. Microbiol.**, Vol. 57., N° 6., pp. 1656-162.
- Fleischmann, M., Oldfield, J. W et Tennakoon, L.(1971) - Fluidised bed électrodes. Polarised perdicted by simplified models. **J. Electroanal. . Chem. Interfacial. Electrochem.**, Vol. 29, pp. 211-230 .
- Forst, R. E. (1981) - Recovery of zinc and cadmium from cyanide plating wastes using a weakly acidic cation exchange resin. Purdue University., **Diss. Abstr. Int.**, Vol 41., N° 8., p177.
- Franklin, T. C., Darlington, J et Daulat, W (1989) - Ion pairing as a method of reducing the hydrogen embrittlement of iron. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 37., pp. 15-22.
- Gerischer, H (1953) - Z. Elektrochim., V 57, p 604.
- Horelick, P. D.(1982) - Stop cadmium plating? not with electrochemical recovery. **Plating and Surface Finishing.**, Vol. 69., N° 11, pp. 30-33.
- Industries et Techniques (1988) - Traitement des effluents., avril , pp. 173-188.
- Ingles, J. C et Scott, J. S. (1981)- Overview of cyanide treatment methods. Cyanide in Gold Mininig Siminar, Ottawa, Ontario., January.
- Kaneko, N., Nezu, H et Shinohara, N (1988) - Potential oscillations during the electrocrystallization of cadmium from alkaline cyanide under galvanostatic conditions. **J. Electroanal. Chem.**, **252.**, pp. 371-381.

- Kudryavtsev, V. N., reshetnikova, N.F., Kolesnichenko, A. A., gorodetskii, A. E et Pedan, K. S (1978) - The influence of microstructure of coating and inclusion of electrolytic cadmium. **Itogi Nauki Tekh, Electrokhim**, Vol 14., N° 12., pp. 1800-1805.
- Lawes, B. C., Fournier, L. Bet Mathre, O. B. (1973) - A peroxygen system for destroying cyanide in zinc and cadmium electroplating rinse waters. **Plating**, N°. Sept , pp. 902-909.
- Lee, E. C., Lawson, F et Han, K. N. (1975 -a) - Precipitation of cadmium with zinc from dilute aqueous solutions : 1. Under an inert atmospher. **Metallurgy**, Section C, 84, pp. C87-C91.
- Lee, E. C., Lawson, F et Han, K. N. (1975 -b) - Precipitation of cadmium with zinc from dilute aqueous solutions : 2. Under oxygen-containing atmospheres **Metallurgy**, Section C, 84, pp. C170-C179.
- Levich V.G. Physico-chemical hydrodynamics Prentice Hall, New York 1962.
- Marion, P., Rouillier, M. C., Blet, V et Pons, M. N. (1990) - On line monitoring of cyanide concentration via a gas membrane system in extractive metallurgical processes. **Analytica. Chimica. Acta**, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 238. pp. 117-127.
- Mauk, C. E et Payne, J. E.(1976) - A novel method for the recovery of metals from complexed cyanide solutions. Houston Research, Inc.: WWema, Lth., pp. XLIII1-XLIII22.
- Metallstatistik 74 (1987), Metallstatistik 1976-1986, Metallgesellschaft AG, Frankfurt and Main.
- Miller, J. D., wan, R. Y. et parga, J. R (1990) - Characterisation and electrochemical analysis of gold cementatio from alkaline cyanide solution by suspended zinc particles. **Hydrometallurgy**, 24, pp. 373-392.
- Ministère de l'environnement (1990) - Service des technologies propres et déchets, rapport d'activités .
- Ministère délégué de l'environnement (1987) Direction de l'eau et de la prévention des polluants et des risques. Cartographie de la pollution industrielle. Rejet des établissements les plus polluants.
- Molina, C (1991) - Influence de la pulsation liquide sur les phénomènes de transfert de charge et de matière au sein d'une électrode poreuse percolée : application à la récupération de cadmium sur des particules de carbone. Thèse I. N. P. Toulouse.

- Olive, H. " Contribution au développement des électrodes volumiques" **Thèse I.N.P.**;Toulouse 1978.
- Patterson, J. W et Januck, W. A (1977) - cementation treatment copper in waste water. proceedings of the 32nd industrial waste conference, Lafayette (Ind, USA), 10-12 May.
- Pekin, T., Capalbo, Jr et RALPH, J (1985) - Pretreatment and recovery at a plating shop. American Electroplaters'S Society, Inc Surf .Fin., **77th Annual Technical Conference Proceedings**, 9 pages.
- Rigaud, J. (1988) - Cadmiage sans rejet. **Galvano-Organo-Traitement de Surface**, N° 591., décembre., pp. 926-928.
- Rizet L et Noual, P, Actimag S.A., **Chimie magazine**, Janvier/Fevrier 1986.
- Rose, B. A (1979) - Chlorine conquers cadmium. **Industrial Finishing.**, pp. 32-34.
- Saager R. (1984) - Encyclopedia on metallic raw materials, Bank Vom tabel, Zürich., pp. 83-86.
- Sarkisyan, N. S et Episkoposyan, M. L (1980) - The kinetics of cementation of cadmium on zinc from sulphate and chloride solutions. **Tsvetn. Met.**, 2, pp. 24-26 [Metals Abstracts, N° 580314, 1981].
- Sarreyed-Dim, N. A et Lawson, F. (1976 - a) - Cementation on to particulates. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, section C 85., pp C1-C6.
- Sarreyed-Dim, N. A et Lawson, F. (1976 - b) - Cementation of Nickel on to Zinc **Transactions of the society of Mining Engineers, AIME**, 260, pp. 274-281.
- Schmidt, J. W., Simovic, L et Shannon, E. E (1981) - Development studies for suitable technologies for the removal of cyanide and heavy metals from gold miling effluents. Proceedings of The 36th Industrials Wastes Conf-Lafayette USA. pp. 831-846.
- Schulte-Schrepping K.H et Piscator M. (1985) - Cadmium and cadmium compounds, in: **Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie**, 4th Ed , Vol A4, pp. 499-514.
- Sharpe, A. G (1976) - The chemistry of cyano copmlxes of the transitions metals. Academic Press. Inc. (London).
- Sioda R.E. (1968) - Elecrolysis with flowing solution. **Electrochim. Acta**. Vol. 13, pp. 375-382.

- Smith, R. M et Martell, A. E. (1976) - Critical Stability Constants : Inorganic Complexes, Plenum, New York ., Vol 4.
- Storck A., Enriquez-Gendo M.A., Roger.M et Coeuret.F, **Electrochimica Acta**, 27, pp293-311, 1982.
- Talion, V. T (1988) - Controlling deposits in cyanide cadmium plating. **Engineering Coatings.**, Vol. 12, N° 5., pp. 27-30.
- Tournier, R (1986) - cadmiage cyanuré. Les fiches techniques G.O. T.S.
- Vachon, D.T., Bissett, W., Calver, B. A. et Dickson, G. C. (1986) - Evaluation of electrochemical recovery of cadmium at a metal finishing plant. Plating and surface finishing plant., N° avril., pp. 68-73., **Water Poll. Res. J. CANADA**. N°1, 1985 pp 129-137.
- Veerashanmugamani, M., Dhuruvan, V., Joseph, P. L et Shenoï, B. A. (1982) - A low hydrogen embrittlement electrolyte for cadmium brush plating. Lead, zinc and cadmium : Retrospect and Prospect Vol. 1. Zinc applications, Cadmium applications., R and D and Standarization, New Delhi, India. pp. 395-409.
- Vieu, A et Verré, P. (1990) - Fragilisation par l'hydrogène. **CETIM Informations**, N° 114, Fevrier., pp. 35-41.
- Walsh, F.C et Gabe, D R. (1981) - Controlled-potential electrodeposition of metal at a rotating cylinder electrode (The Eco-Cell). **Surface Technology**, 12, 1981, pp. 25-37.
- White, J. M., Jones, D. D., Huang, D et Gauthier, J. J . (1988) - Conversion of cyanide to formate and ammonia by a pseudomonad obtained from industrial waste water. **J. Of Ind. Microbio.** Vol. 3., pp. 263-272.
- Whitlock, J. M et Mudder, T. I (1986) - The homestake wastewater treatment process : biological removal of toxic parameters from cyanidation wastewaters and bioassay effluent evaluation. **Process. metallurgy.**, Vol. 4., pp. 327-339.
- Williamson, R. C et Natof, S. (1985) - Evaporative recovery for cadmium cyanide **Plating. Surface. Finishing.** Vol. 72., N°11., pp. 36-39.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	2
----------------------------	---

Partie 1 : Récupération de l'argent des bains usés de blanchiment-fixage

CHAPITRE I : Etat des connaissances sur la récupération de l'argent des bains photographiques usés

I. 1. GENERALITES.....	4
I. 1. a. Utilisation et marché actuel de l'argent.....	4
I. 1. b. Etapes principales de la formation d'une photographie.....	7
I. 2. COMPOSITION DES BAINS USES DE BLANCHIMENT-FIXAGE PHOTOGRAPHIQUES.....	9
I. 2. 1. Composition des bains neufs.....	10
I. 2. 2. Composition des bains usagés.....	10
I. 2. 3. Entretien des bains usagés.....	12
I. 3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDES DE RECUPERATION DE L'ARGENT CONTENU DANS LES BAINS PHOTOGRAPHIQUES USES....	13
I. 3. 1. Introduction.....	13
I. 3. 2. Procédés de récupération de l'argent contenu dans les bains photographiques usés.....	13
I. 3. 2. 1. Procédés chimiques.....	14
I. 3. 2. 1. a. Précipitation.....	14
I. 3. 2. 1. b. Cémentation.....	15
I. 3. 2. 2. Procédés biochimiques.....	15
I. 3. 2. 3. Procédés physico-chimiques.....	15
I. 3. 2. 3. a. Flottation ionique.....	15
I. 3. 2. 3. b. Echange d'ions.....	15
I. 3. 2. 3. c. Electrochimiques.....	15
I. 3. 2. 3. d. Electrodialyse.....	16
I. 3. 3. Conclusion.....	16
I. 4. METHODES ELECTROCHIMIQUES - GENERALITES.....	18

**CHAPITRE II : Etude physico-chimique des bains usés de blanchiment-
fixage**

II. 1. INTRODUCTION.....	24
II. 2. VARIATION DE LA CONCENTRATION DU THIOSULFATE ET DU SULFITE AVEC LE PH.....	24
II. 3. DIMERISATION DU FE-EDTA EN FONCTION DU PH.....	25
II. 4. ETUDE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT DANS UN BAIN USE DE BLANCHIMENT-FIXAGE	27
II. 5. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES BAINS USES DE BLANCHIMENT-FIXAGE.....	32
II. 5. 1 Calcul et mesure du potentiel d'équilibre.....	32
II. 5. 2. Aspects électrochimiques.....	37
II. 5. 3. Conclusion	41

**CHAPITRE III : Récupération de l'argent des bains usés de blanchiment-
fixage par cémentation et électrolyse sous champ
magnétique**

III. 1. INTRODUCTION	42
III. 2. ELECTROLYSE ET CEMENTATION SUR BILLES DE FER EN REACTEUR DE LABORATOIRE.....	43
III. 2. 1. Conditions et dispositif expérimentaux.....	43
III. 2. 2. Cémentation sur billes de fer	44
III. 2. 2. 1. Introduction	44
III. 2. 2. 2. Résultats et discussion	45
III. 2. 3. Electrolyse sur lit de billes de fer.....	47
III. 2. 4. Cémentation suivie d'électrolyse sur billes de fer.....	47
III. 2. 4. 1. Effet de la densité de courant.....	50
III. 2. 4. 2. Effet de la surface cathodique	52
III. 2. 4. 3. Effet du débit de circulation de l'électrolyte.....	54
III. 2. 5. Consommation spécifique d'énergie	56
III. 2. 6. Conclusion	57
III. 3. RECUPERATION DE L'ARGENT PAR ELECTROLYSE SOUS CHAMP MAGNETIQUE : PROCEDE REAM.....	57
III. 3. 1. Appareillage et conditions expérimentales.....	57

I. 3. 1. a. Description de l'appareillage	57
III. 3. 1. b. Conditions expérimentales.....	61
III. 3. 2. Résultats et discussion.....	61
III. 3. 2. a. Solution synthétique.....	61
III. 3. 2. b. Solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA : fixateur C 41.....	62
III. 3. 2. c. Solution industrielle contenant le fer-EDTA	65
III. 3. 3. Conclusion	69

CHAPITRE IV : Récupération de l'argent des bains usés de blanchiment- fixage par flottation ionique
--

IV. 1. INTRODUCTION.....	70
IV. 2. TESTS DE PRECIPITATION DE L'ARGENT.....	71
IV. 2. 1. Choix du collecteur.....	71
IV. 2. 2. Conclusion	73
IV. 3. FLOTTATION IONIQUE DE L'ARGENT.....	74
IV. 3. 1. Dispositif et conditions expérimentaux	74
IV. 3. 2. Caractéristiques de l'Aerophine 4818 A	74
IV. 3. 3 Solution synthétique	75
IV. 3. 3. 1. Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine.....	75
IV. 3. 3. 2. Effet de la concentration en collecteur.....	76
IV. 3. 3. 3. Effet de la concentration initiale en argent	81
IV. 3. 3. 4. Calcul du produit de solubilité de Argent-Aerophine.....	82
IV. 3. 3. 5. Effet de la température	85
IV. 3. 3. 6. Effet du pH de la solution	87
IV. 3. 4. Solution industrielle.....	88
IV. 3. 4. 1. Solution industrielle concentrée en argent (Ektacolor R4) ...	88
IV. 3. 4. 1. 1. Cinétique de précipitation de l'argent.....	88
IV. 3. 4. 1. 2. Influence de la concentration en collecteur	89
IV. 3. 4. 1. 3. Test de flottation ionique.....	90
IV. 3. 4. 1. 4. Influence de la concentration initiale en argent.....	91
IV. 3. 4. 2. Solution industrielle Ektachrome R3 ayant subi l'électrolyse.....	91
IV. 3. 4. 2. 1. Précipitation de l'argent, cinétique et influence de la préparation du collecteur.....	93
IV. 3. 4. 2. 2. Effet de la dilution du collecteur.....	93

IV. 3. 4. 2. 3. Effet de la concentration en collecteur	95
IV. 3. 5. Conclusion	95
IV. 4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU PRECIPITE ARAGENT- AEROPHINE	98
IV. 4. 1. Introduction	98
IV. 4. 2. Analyse radiocristallographique	98
IV. 4. 3. Analyses au microscope électronique à balayage (MEB)	100
IV. 4. 4. Spectroscopie Infrarouge	100
IV. 4. 5. Conclusion	104
IV. 5. RECUPERATION DE L'ARGENT DU CONCENTRE DE FLOTTATION ...	104
IV. 5. 1. Introduction	104
IV. 5. 2. Analyse thermogravimétrique	104
IV. 5. 3. Traitement thermique en isotherme du précipité d'argent-Aerophine..	106
IV. 5. 4. Mécanisme réactionnel de la récupération de l'argent par traitement thermique	109
IV. 5. 5. Conclusion	109
IV. 6. TEST DE RECYCLAGE D'UN BAIN DE FIXAGE USE APRES RECUPERATION DE L'ARGENT	110
IV. 6. 1. Introduction	110
IV. 6. 2. Résultats de recyclage du bain de fixage	111
IV. 6. 3. Conclusions	111
IV. 7. APPROCHE ECONOMIQUE	112
IV. 8. CONCLUSIONS	112

**Partie II : Elimination du cadmium des effluents cyanurés de
traitement de surface**

<p>CHAPITRE V : Etat des connaissances sur la récupération du cadmium contenu dans les bains usés de galvanoplastie</p>
--

V. 1. UTILISATION ET MARCHE ACTUEL DU CADMIUM	116
V. 2. GENERALITES SUR LE CADMIAGE CYANURE	118
V. 3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCEDES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS DE CADMIAGE CYANURE	123
V. 3. 1. Procédés chimiques : Précipitation	123
V. 3. 2. Evaporation	124

V. 3. 3. Procédés biochimiques	124
V. 3. 4. Procédés physico-chimiques.....	125
V. 3. 4. 1. Résines échangeuses d'ions.....	125
V. 3. 4. 2. Méthodes électrochimiques.....	125
V. 3. 5. Conclusion.....	126

CHAPITRE VI : Etude physico-chimique des bains usés de cadmiage cyanuré
--

VI. 1. INTRODUCTION	128
VI. 2. CHIMIE DU CADMIUM EN MILIEU CYANURE.....	128
VI. 3. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CADMIUM EN MILIEU CYANURE	136
VI. 4. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU BAIN ALCALIN CYANURE CONTENANT LE CADMIUM PAR LA METHODE DE LEVICH	140
VI. 5. CONCLUSION	143

CHAPITRE VII : Elimination du cadmium contenu dans les bains usés de cadmiage cyanuré par cémentation et électrolyse sous champ magnétique

VII. 1 INTRODUCTION	144
VII. 2. CEMENTATION DU CADMIUM SUR ZINC	144
VII. 2. 1. Introduction	144
VII. 2. 2. Cémentation du cadmium sur poudre de zinc.....	145
VII. 2. 3. Cémentation du cadmium sur pastilles et grenailles de zinc en lit fixe.....	148
VII. 2. 4. Cinétique de cémentation du cadmium sur zinc	151
VII. 3. ELECTROLYSE DU CADMIUM EN CELLULE DE "LABORATOIRE"	153
VII. 3. 1. Dispositif et conditions expérimentaux	153
VII. 3. 2 Test de récupération du zinc issu de la cémentation	154
VII. 3. 3 Récupération du cadmium par électrolyse en cellule "Labo"	156
VII. 3. 4. Effet du débit de circulation de la solution.....	159
VII. 3 . 5. Conclusion.....	159

VI. 4. RECUPERATION DU CADMIUM PAR ELECTROLYSE SOUS CHAMP MAGNETIQUE : PROCEDE REAM.....	159
VII. 4. 1. Introduction	159
VII. 4. 2. Appareillage et conditions expérimentales.....	161
VII. 4. 3. Résultats et discussion	161
VII. 4. 4. Conclusion	166

CHAPITRE VIII : <i>Élimination du cadmium contenu dans les bains usés de cadmiage cyanuré par flottation ionique</i>

VIII. 1. INTRODUCTION	169
VIII. 2. TESTS DE PRECIPITATION DU CADMIUM.....	169
VIII . 2. 1. Choix du collecteur.....	169
VIII. 2. 2 Conclusion	171
VIII. 3. RESULTATS DE L'ELIMINATION DU CADMIUM PAR PRECIPITATION ET FILTRATION	171
VIII. 3. 1. Introduction	171
VIII . 3. 2. Cinétique de précipitation.....	172
VIII . 3. 3. Effet de la concentration en collecteur.....	172
VIII . 3. 4. Effet de la concentration initiale en cadmium.....	174
VIII . 3. 5. Calcul du produit de solubilité du précipité Cadmium-TPPPX	176
VIII . 3. 6. Effet de la concentration initiale en cyanure total.....	177
VIII . 3. 7. Effet du pH de la solution	178
VIII . 3. 8. Effet de la température	178
VIII . 3. 9. Conclusion	179
VIII. 4. RESULTATS DE L'ELIMINATION DU CADMIUM PAR FLOTTATION IONIQUE.....	179
VIII. 4. 1. Introduction	179
VIII. 4. 2. Résultats et discussion	180
VIII. 4. 3. Conclusion et perspectives	180
 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	 181
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 186

Liste des tableaux

- Tableau I. 1: Production mondiale de l'argent entre 1989 et 1992 (Kaiser, 1992 et Horlacher, 1992).
- Tableau I. 2: Composition chimique des bains industriels usés de blanchiment-fixage.
- Tableau I. 3: Composition des bains révélateurs utilisés dans les procédés Kodak EKTACHROME R3 et kodak Ektacolor RA 4.
- Tableau I. 4: Comparaison des méthodes classiques de récupération de l'argent des bains photographiques usés.
- Tableau II. 1: Constantes de complexation de l'argent par $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Br^- et Cl^- (Kelch, 1976; Charlot, 1983).
- Tableau IV. 1: Tests de précipitation d'argent, solution synthétique. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\emptyset = 2,5$, $[Ag]_0 = 100 \text{ mg/l}$, $pH_0 = 6,35$; conditionnement 10 mn, séparation L/S sur papier filtre.
- Tableau IV. 2: Tests précipitation argent, solution EKTACHROME R3 électrolysée. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\emptyset = 1,5$, $[Ag]_0 = 212 \text{ mg/l}$, $[Fe \text{ tot}]_0 = 3,70 \text{ g/l}$, conditionnement 10 mn séparation L/S sur papier filtre.
- Tableau IV. 3: Variation du potentiel d'équilibre E_0 de la solution synthétique de fixation en fonction du ratio \emptyset .
- Tableau IV. 4: Effet de $[Ag]_0$ sur la récupération de l'argent par flottation ionique, évolution de la composition de la solutions synthétique. $\emptyset = 1,5$. Température ambiante.
- Tableau IV. 5: Evolution du produit de solubilité du précipité Ag-Aerophine en fonction de la concentration initiale en argent. Solution synthétique. $\emptyset = 1,5$, température ambiante.
- Tableau IV. 6. a: Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine, évolution de la composition de la solution industrielle, KODAK EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.
- Tableau IV. 6. b: Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine, évolution de la concentration en thiosulfate et sulfite. $\emptyset = 1$.

- Tableau IV. 7 : Effet du ratio \emptyset sur la taux de précipitation de l'argent, solution industrielle KODAK EKTACOLOR RA-4.
- Tableau IV. 8 : Influence du ratio \emptyset sur la composition du précipité issu de la solution industrielle KODAK EKTACOLOR RA-4.
- Tableau IV. 9 : Cinétique de précipitation de l'argent et effet de la dilution du collecteur dans H_2O sur le taux de précipitation et la composition du concentré de flottation, $\emptyset = 1$, solution EKTACHROME R3 électrolysée.
- Tableau IV. 10 : Cinétique de précipitation de l'argent et effet de la dilution du collecteur dans $H_2O + NaOH$ sur le taux de précipitation et la composition du concentré de flottation, $\emptyset = 1$, solution EKTACHROME R3 électrolysée.
- Tableau IV. 11 : Effet du ratio \emptyset , Aerophine non dilué, solution EKTACHROME R3 usée et électrolysée Conditionnement 1 heure, séparation L/S sur papier filtre.
- Tableau IV. 12 : Attribution des bandes d'absorption infra-rouge du collecteur et des précipités argent-collecteur.
- Tableau IV. 13 : Composition chimique globale du précipité Ag-collecteur, teneur en %.
- Tableau IV. 14 : Composition chimique des résidus du traitement thermique du précipité argent-collecteur.
- Tableau IV. 15 : Evolution de la solubilité des halogénures d'argent en fonction de la concentration en thiosulfate.
- Tableau IV. 16 : Résumé des résultats de récupération de l'argent, contenu dans les bains photographiques usés, par flottation ionique et traitement thermique.
- Tableau V.1 : Les principaux pays producteurs du cadmium en 1980, 1986 et 1992 (METALLSTATISTIK, 1987; Cook, 1993).
- Tableau V. 2 : Les principaux pays consommateur du cadmium en 1985 et 1986 (METALLSTATISTIK, 1987) et en 1990 (Cook, 1991).
- Tableau V. 3 : Choix d'un électrolyte pour le cadmiage (Tounrier, 1986).
- Tableau V. 4 : Conditions opératoires du cadmiage cyanuré.

- Tableau V. 5 : Comparaison des méthodes classiques de traitement des effluents de cadmiage.
- Tableau VI. 1 : Propriétés physico-chimiques des bains de cadmiage cyanuré.
- Tableau VIII. 1 : Tests de précipitation du cadmium, solution synthétique, $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$. Collecteurs dilués dans l'éthanol, $\emptyset = 0,5 \text{ à } 4$. Température ambiante.
- Tableau VIII. 2 : Cinétique de précipitation du cadmium par le TPP^{PX}. Solution synthétique. $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$, $\emptyset = 1$.
- Tableau VIII. 3 : Evolution de la composition de la solution synthétique du cadmiage cyanuré en fonction de \emptyset . $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$.
- Tableau VIII. 4 : Effet de $[Cd]_0$ sur l'évolution de la composition de la solution synthétique du cadmiage cyanuré après élimination du cadmium. $\emptyset = 2$, température ambiante.
- Tableau VIII. 5 : Evolution du produit de solubilité du précipité Cd-TPP^{PX} en fonction de la concentration initiale en cadmium. $\emptyset = 1$, température ambiante.
- Tableau VIII. 6 : Résultats de flottation ionique par le TPP^{PX} et le TPP^{OX}. Solution synthétique. $[Cd]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[NaCN]_0 = 0,02 \text{ M}$, $pH_0 = 11,5$. $\emptyset = 1$, conditionnement 5 mn. Température ambiante.

Liste des figures

- Figure I.1 :** Secteurs d'utilisation de l'argent en France, en 1980 et 1990 (Ministère de l'industrie, 1993).
- Figure I. 2 :** Production et consommation mondiale de l'argent de 1989 à 1992 (Kaiser, 1992).
- Figure I. 3 :** Evolution du prix de l'argent fin de 1980 à 1992 (Letourneur, 1992; Ecomine, 1992).
- Figure I. 4 :** Profil de concentration de l'espèce réagissante au voisinage d'une l'électrode.
- Figure I. 5 :** Exemples de cellules à électrodes volumiques.
- Figure II. 1 :** Courbes de répartition molaire du thiosulfate, de l'ion thiosulfate acide et de l'acide thiosulfurique en fonction du pH.
- Figure II. 2 :** Courbes de répartition molaire du sulfite, de l'ion bisulfite acide et de l'acide sulfureux en fonction du pH.
- Figure II. 3 :** Courbes de répartition molaire du fer-EDTA monomère et dimère en fonction du pH, $[\text{Fe-EDTA}] = 0,05 \text{ M}$.
- Figure II. 4 :** Courbes de répartition molaire du fer-EDTA monomère et dimère en fonction du pH, $[\text{Fe-EDTA}] = 0,15 \text{ M}$.
- Figure II. 5 :** Répartition molaire des complexes d'argent dans un bain usé de blanchiment-fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$
- Figure II. 6 :** Concentration en argent libre dans un bain usé de blanchiment -fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$
- Figure II. 7 :** Concentration des complexes argento-thiosulfate dans un bain usé de blanchiment -fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$
- Figure II. 8 :** Concentration des complexes argento-sulfite dans un bain usé de blanchiment -fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$.
- Figure II. 9 :** Concentration des complexes argento-bromures dans un bain usé de blanchiment -fixage, $0,7 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0,1 \text{ M SO}_3^{2-}$, $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}] / 2$ et $\text{pH} = 6,5$.

- Figure II. 10:** Concentration des complexes argento-chlorure dans un bain usé de blanchiment - fixage, 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , $[Cl^-] = [Br^-] = [Ag] / 2$ et pH = 6,5.
- Figure II. 11:** Comparaison des potentiels d'équilibre : mesures expérimentales et théoriques, 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , 0,7 M acide acétique.
- Figure II. 12:** Branches cathodiques des courbes intensité potentiel tracées pour des solutions synthétiques de blanchiment-fixage usés.
- Figure II. 13:** Branches cathodiques des courbes intensité potentiel tracées pour des bains de blanchiment-fixage usés synthétique et industriels .
- Figure II. 14:** Branche cathodique de la courbe intensité potentiel tracée pour le bain de blanchiment-fixage usé EKTACOLOR RA-4.
- Figure III. 1** Electrolyse en cellule classique (électrodes planes) à compartiments séparés, cathode : toile d'acier, anode : toile en titane déployé. Solution industrielle EKTACHROME R3 usée et électrolysée en Eco-Cell.
- Figure III. 2:** Schéma du principe du réacteur de cémentation et d'électrolyse en laboratoire, (Cellule "Labo").
- Figure III. 3:** Cémentation de l'argent sur billes de fer en cellule labo, solution EKTACHROME R3 usé et électrolysée en Eco-Cell. Débit = 22 l/h.
- Figure III. 4:** Variation de la concentration en fer total lors de la cémentation de l'argent sur billes de fer, solution EKTACHROME R3 usé et électrolysée en Eco-Cell. Débit = 22 l/h.
- Figure III.5:** Comparaison de l'électrolyse et de la cémentation de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$), débit = 22 l/h.
- Figure III. 6:** Profil de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer.
- Figure III. 7:** Résultats de la cémentation, de l'électrolyse et de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$), cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3.
- Figure III. 8:** Comparaison de la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse et de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). $i = 10 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h

- Figure III. 9 :** Effet de la densité du courant sur l'électrolyse et la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h.
- Figure III. 10 :** Comparaison de la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse et de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h.
- Figure III. 11 :** Cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer ($1,5 \text{ dm}^2$). Effet de la densité du courant, cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, débit = 22 l/h.
- Figure III. 12 :** Effet de la surface cathodique sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer. Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h.
- Figure III. 13:** Effet de la surface cathodique sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer. Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$, débit = 22 l/h.
- Figure III. 14 :** Effet du débit sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3 dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$.
- Figure III. 15:** Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3 dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3, $i = 5 \text{ A/m}^2$.
- Figure III. 16 :** Effet du débit sur la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3 dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3 très diluée, $i = 5 \text{ A/m}^2$.
- Figure III. 17:** Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de la cémentation suivie d'électrolyse de l'argent sur billes de fer (3 dm^2). Cellule "labo", solution industrielle EKTACHROME R3 très diluée, $i = 5 \text{ A/m}^2$.
- Figure III. 18:** Schéma descriptif du Réacteur Electrochimique sous activation magnétique. Procédé "REAM".
- Figure III. 19:** Schéma du principe de l'application des différents champs magnétiques dans le REAM.

- Figure III. 20:** Résultats de l'électrolyse dans le REAM. Solution synthétique : 500 mg/l Ag, 0,7 M $S_2O_3^{2-}$, 0,1 M SO_3^{2-} , pH = 6,5., V = 12 litres, débit 800 l/h., I = 100 mA.
- Figure III. 21 :** Résultats de l'électrolyse sous champ magnétique dans le REAM, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA. (fixateur C 41); V = 40 litres; débit 1200 l/h.
- Figure III. 22 :** Electrolyse dans le REAM. Solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41). $E_c = -0,5$ V/E.C.S.; I = 100 mA; débit 800 l/h; V = 12 litres.
- Figure III. 23 -a:** Résultats de l'électrolyse dans le REAM sous champ magnétique, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41), V = 10 litres, débit 800 l/h, I = 200 mA.
- Figure III. 23-b :** Résultats de l'électrolyse dans le REAM hors champ magnétique, solution industrielle ne contenant pas le fer-EDTA (fixateur C 41), V = 10 litres, débit 800 l/h, I = 200 mA.
- Figure III. 24 -a:** Electrolyse en REAM, bain industriel de blanchiment-fixage usé EKTACHROME R3, 150 g billes de fer; débit 500 l/h; v = 10 litres; I = 0,2 A.
- Figure III. 24-b :** Electrolyse en REAM, bain industriel de blanchiment-fixage usé EKTACHROME R3, 150 g billes de fer, débit 500 l/h, V = 10 litres; I = 0,5 A.
- Figure III. 25 :** Comparaison de la cémentation et de l'électrolyse en absence du champ magnétique. Solution EKTACHROME R3; 150 g de billes de fer; débit: 500l/h; V = 10 litres; I = 100 mA.
- Figure III. 26** Comparaison de la cémentation et de l'électrolyse en absence du champ magnétique. Solution EKTACHROME R3 très diluée; débit: 200 l/h; V = 10 litres; I = 100 mA.
- Figure IV. 1 :** Schéma du principe de la cellule de flottation ionique.
- Figure IV. 2 :** Cinétique de précipitation de l'argent par l'Aerophine , solution synthétique 0,1 M $S_2O_3^{2-}$ + 0,7 SO_3^- + 0,07 M CH_3OOH .
- Figure IV. 3 :** Effet du ratio \emptyset sur la récupération de l'argent par flottation ionique, solution synthétique ne contenant pas le fer-EDTA, conditionnement 1 heure.

- Figure IV. 4 :** Effet du ratio \emptyset sur la variation de la concentration en sulfite et thiosulfate lors de la récupération de l'argent par flottation ionique, solution synthétique ne contenant pas le fer-EDTA, conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 5 :** Effet du ratio \emptyset sur la composition du précipité de flottation et le pH lors de la récupération de l'argent par flottation ionique, solution synthétique ne contenant pas le fer-EDTA, conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 6 :** Evolution des branches cathodiques des courbes intensité-potentiel, lors de la flottation ionique de l'argent contenu dans le bain synthétique de fixage.
- Figure IV. 7 :** Effet de la concentration initiale en argent, solution synthétique, 0,1 M $S_2O_3^{2-}$ + 0,7 SO_3^- + 0,07 M CH_3OOH .
- Figure IV. 8 :** Titrage potentiométrique de l'argent par le collecteur, solution synthétique 0,03 M Ag.
- Figure IV. 9 :** Effet de la température sur la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[Ag] = 209,7 \text{ mg/l}$, $[S_2O_3^{2-}] = 0,65 \text{ M}$, $[SO_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ et $pH = 6,5$. $\emptyset = 1,5$.
- Figure IV. 10:** Effet de la température. évolution des concentrations de thiosulfate et sulfite lors la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[Ag]_0 = 209,7 \text{ mg/l}$, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,65 \text{ M}$, $[SO_3^{2-}]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $pH_0 = 6,5$. $\emptyset = 1,5$.
- Figure IV. 11 :** Effet du pH sur la récupération de l'argent par flottation ionique. Solution synthétique $[Ag]_0 = 209,7 \text{ mg/l}$, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,65 \text{ M}$, $[SO_3^{2-}]_0 = 0,1 \text{ M}$ et $pH_0 = 6,5$. $\emptyset = 1,5$
- Figure IV. 12 :** Effet de la concentration initiale del'argent sur la récupération de l'argent par flottation ionique. bain industriel de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.
- Figure IV. 13 :** Evolution du taux de récupération théorique en fonction de la concentration initiale en agenet. Bain industriel de blanchiment-fixage EKTACOLOR RA-4. $\emptyset = 1$.
- Figure IV-14 :** Effet de la dilution du collecteur sur la récupération de l'argent par la flottation ionique, solution Ektachrome R3 usée et électrolysée.

- Figure IV. 15 :** Effet du ratio \emptyset sur la récupération de l'argent par la flottation ionique, solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 16 :** Composition du précipité de flottation en fonction de \emptyset . solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 17 :** Effet du ratio \emptyset sur la précipitation du Fe-Y^{2-} et Fe-Y^- Solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 18 :** Effet du ratio \emptyset sur l'évolution du pH et de la concentration en thiosulfate, Solution Ektachrome R3 usée et électrolysée. Conditionnement 1 heure.
- Figure IV. 19 :** Diffractogrames R-X réalisés sur les précipités d'argent-Aerophine.
- Figure IV. 20-a :** Spectre infra-rouge en transmission réalisé sur l'Aerophine en phase aqueuse.
- Figure IV. 20 - b :** Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu de la solution synthétique.
- Figure IV. 20-c :** Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu du bain EKTACHROME R3 usé et électrolysé.
- Figure IV. 20-d :** Spectre infra-rouge en réflexion diffuse réalisé sur le précipité issu du bain Ektacolor RA-4 usé
- Figure IV. 21 :** Résultats de l'A.T.G en montée libre de température, $10^\circ \text{C}/\text{mn}$, sous atmosphère d'air 3 l/h.
- Figure IV. 22:** Schéma du dispositif du traitement thermique.
- Figure IV. 23:** Diagramme de phase du système argent-soufre (Sharma et Chang, 1986).
- Figure IV. 24 :** Schéma de principe de récupération de l'argent des bains photographiques usés.
- Figure V. 1 :** Cours du cadmium entre janvier et décembre 1990 (MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, 1990).
- Figure V. 2 :** Secteurs d'utilisation du cadmium en 1979 et 1992 (Shulte-Chrepping et Picastor, 1985; Cook, 1993).
- Figure V. 3 :** Schéma général du procédé de revêtement métallique.

- Figure V. 4 :** Cartographie de la pollution industrielle, en France, par le cadmium en 1987.
- Figure V. 5 :** Cartographie de la pollution industrielle, en France, par le cadmium en 1992.
- Figure VI. 1 :** Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,005 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 2 :** Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,02 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 3 :** Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,005 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 4 :** Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,02 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 5 :** Répartition molaire des complexes de cadmium dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,04 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 6 :** Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,04 M, pH = 10,5.
- Figure VI. 7 :** Variation de la concentration en cyanure libre et HCN dans un bain de cadmiage cyanuré, NaCN = 0,04 M, pH = 8,5.
- Figure VI. 8 :** Effet du pH sur la dissociation de HCN.
- Figure VI. 9 :** Corrélation $[CN^-]_{libre}$ déterminée théoriquement et $[CN^-]_{libre}$ déterminée expérimentalement par pervaporation de HCN sur membrane microporeuse.
- Figure VI. 10 :** Branches cathodiques des courbes i-E tracées pour des solutions synthétiques du cadmiage cyanuré. Electrode de travail : disque tournant en acier inox (1500 tr/mn), anode : panier de platine.
- Figure VI. 11 :** Branches cathodiques des courbes i-E réalisées en Cellule "labo". Solution synthétique du cadmiage cyanuré. cathode : 35 g grenailles inox, anode : panier de platine. débit = 20 l/h, V = 1 litre.
- Figure VI. 12 :** Evolution des courbes i-E en fonction du débit. Cellule "labo". Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 10,5.. Cathode : 40 g billes inox, anode : panier de platine. V = 1 litre.

- Figure VI. 13 :** Evolution des courbes i-E en fonction de la vitesse de rotation du disque tournant en acier inox. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M CdO + 0,05 M NaCN, pH = 10,5. Anode : panier de platine.
- Figure VI. 14 :** Détermination du coefficient de diffusion du cadmium en présence du cyanure (équation de Levich).
- Figure VII. 1 :** Cémentation sur poudre de zinc, réacteur : bûcher. 0,5 litre: 0,005 M + 0,05 M , pH = 11,5, atmosphère ambiante.
- Figure VII. 2 :** Cémentation du cadmium sur poudre de zinc, réacteur en verre à fond plat. 0,5 litre: 0,005 M + 0,05 M , pH = 11,5, atmosphère ambiante.
- Figure VII. 3 :** Cémentation du cadmium sur poudre de zinc, réacteur en verre à fond plat. 0,5 litre: 0,005 M + 0,05 M , pH = 11,5, atmosphère inerte (azote).
- Figure VII. 4 :** Cémentation du cadmium sur poudre de zinc (150 mg). 0,5 litre : 0,002 M CdO, 0,02 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère inerte.
- Figure VII. 5 :** Cémentation du cadmium sur poudre de zinc (0,5 g). 0,5 litre : 0,002 M CdO + 0,02 M NaCN, pH = 11,5, atmosphère inerte.
- Figure VII. 6-a :** Cémentation du cadmium sur zinc sous forme de pastilles. Débit : 18 l/h, V = 1 litre.
- Figure VII. 6-b :** Cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers.
- Figure VII. 7 :** Effet du débit sur la cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers.
- Figure VII. 8 :** Variation du potentiel du lit de zinc en morceaux irréguliers, au cours de la cémentation.
- Figure VII. 9 :** Cinétique de la cémentation du cadmium sur zinc en morceaux irréguliers.
- Figure VII. 10 :** Schéma du principe du réacteur d'électrolyse (du cadmium) en laboratoire.
- Figure VII. 11 :** Electrolyse en cellule "labo", solution issue de la cémentation sur morceaux de zinc irréguliers. Cathode : 45 g billes inox, anode : panier de platine; $E_c = 1,5$ V.
- Figure VII. 12 :** Electrolyse en cellule "labo", solution synthétique de zinc : 0,05 M NaCN, pH = 12,5. cathode : 45 g billes inox, anode : panier de platine; $E_c = 1,5$ V, $I = 180$ mA.

- Figure VII. 13 :** Electrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M Cd, 0,05 M NaCN, pH = 12. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.
- Figure VII. 14 :** Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,005 M Cd, 0,05 M NaCN, pH = 12. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.
- Figure VII. 15 :** Electrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.
- Figure VII. 16 :** Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en cellule "labo", différents lits cathodiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Anode : panier de platine, débit = 30 l/h.
- Figure VII. 17 :** Effet du débit sur la récupération du cadmium par électrolyse en cellule "labo". 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 45 g granules inox shot penning, anode : panier de platine.
- Figure VII. 18 :** Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en cellule "labo". 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 45 g granules inox shot penning, anode : panier de platine.
- Figure VII. 19 :** Effet de la densité du courant sur l'électrolyse en REAM hors champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.
- Figure VII. 20 :** Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse, à différentes densités du courant, en REAM hors champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.
- Figure VII. 21 :** Effet de la densité du courant sur l'électrolyse en REAM sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h.
- Figure VII. 22 :** Effet du débit sur l'électrolyse en REAM sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, débit = 500 l/h. $I = 30 \text{ A/m}^2$.

- Figure VII. 23:** Effet du débit sur la variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en REAM hors et sous champ magnétique, solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. Cathode : 150 g granulés inox SCW 41, V = 10 litres, débit = 500 l/h. $I = 30 \text{ A/m}^2$.
- Figure VII. 24:** Electrolyse en E3P en utilisant des particules ferromagnétiques. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 25 litres, débit = 600 l/h. $I = 1 \text{ A}$.
- Figure VII. 25:** Electrolyse en REAM. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 10 litres, $I = 1 \text{ A}$.
- Figure VII. 26:** Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en E3P. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 25 litres, débit = 600 l/h. $I = 1 \text{ A}$.
- Figure VII. 27:** Variation du rendement faradique lors de l'électrolyse en REAM. Solution synthétique du cadmiage cyanuré : 0,002 M Cd, 0,02 M NaCN, pH = 11,5. V = 10 litres, $I = 1 \text{ A}$.
- Figure VIII. 1 :** Evolution de la concentration résiduelle et du taux de récupération du cadmium en fonction de la concentration en collecteur. $[\text{Cd}]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $\text{pH}_0 = 11,5$ et $[\text{NaCN}]_0 = 0,02 \text{ M}$. Température ambiante.
- Figure VIII. 2 :** Effet de la concentration initiale du cadmium. 0,02 M NaCN, pH = 11,5 et $\varnothing = 2$, température ambiante.
- Figure VIII. 3 :** Effet de la concentration initiale en cyanure total sur l'élimination du cadmium par le TPPPX. $[\text{Cd}]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $\text{pH}_0 = 11,5$ et $\varnothing = 2$, température ambiante.
- Figure VIII. 4 :** Effet du pH sur l'élimination du cadmium par le TPPPX. $[\text{Cd}]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[\text{CN}^-]_{0\text{total}} = 0,02 \text{ M}$, $\varnothing = 2$. Température ambiante.
- Figure VIII. 5:** Effet de la température sur l'élimination du cadmium par le TPPPX. $[\text{Cd}]_0 = 220 \text{ mg/l}$, $[\text{CN}^-]_{0\text{total}} = 0,02 \text{ M}$ et $\text{pH}_0 = 11,5$. $\varnothing = 1$.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur ESPIELL ALVAREZ Ferran, Professeur, Université Barcelone
(Espagne),**

Monsieur EVRARD Omer, Professeur, Université de Nancy.



Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HAKKOU Rachid

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Récupération de l'argent des bains photographiques usés et
élimination du cadmium des effluents cyanurés de traitement de
surface par électrolyse et par flottation"**

en vue de l'obtention du titre de :

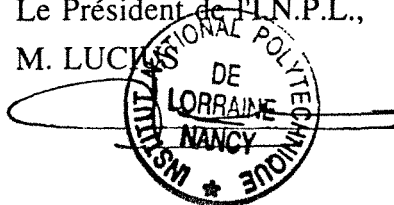
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GEOSCIENCES & MATIERES PREMIERES"**

Fait à Vandoeuvre le, **6 Décembre 1993**

Le Président de l'IN.P.L.,

M. LUCIEN



RESUME

Deux nouvelles techniques sont étudiées pour récupérer l'argent à partir des bains photographiques usés (100-500 mg/l Ag) et éliminer le cadmium contenu dans les eaux usées de rinçage de galvanoplastie (10-200 mg/l Cd). Il s'agit de l'électrolyse sur cathode volumique sous champ magnétique (électrolyseur REAM) et de la flottation ionique.

L'étude du REAM a permis de conclure que l'application d'un champ magnétique à l'électrode volumique n'apporte quasiment aucune amélioration à la cinétique et au rendement d'épuisement de l'argent et du cadmium. Il se comporte donc comme un électrolyseur à électrode volumique classique.

L'étude de la flottation ionique a montré que l'argent et le cadmium peuvent être extraits en utilisant comme collecteurs, respectivement, l'Aerophine 4818A et le di - bromure de triphénylphosphonium - p-xylène (TPP^{PX}). Les rendements obtenus sont supérieurs à 97 %, pour une consommation en collecteur juste stœchiométrique. Les deux précipités obtenus flottent en moins de 5 mn et titrent 34 % Ag et 12,4 % Cd.

L'argent en présence du fer-EDTA est sélectivement précipité par l'Aerophine, le solide obtenu est stable (pKs ~ 11). Le traitement thermique, à 900 °C sous air de ce précipité, permet d'obtenir directement Ag métal (99,9 %). Par ailleurs, après flottation, les bains photographiques épuisés en argent peuvent être recyclés.

Le collecteur TPP^{PX} donne avec le $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ un précipité stable (pKs ~ 9). L'élimination du cadmium par flottation ionique n'influe pas sur le pH et sur la concentration en cyanure libre de la solution.

Mots-clés : Extraction - Argent - Bains photographiques - Cadmium - Effluents cyanurés de galvanoplastie - Electrolyse - Cementation- Champ magnétique - Flottation ionique.