



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 685015 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 25 C 7/02
C 25 C 7/06
C 25 C 1/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3348/93

㉔ Anmeldungsdatum: 08.11.1993

㉔ Patent erteilt: 28.02.1995

㉔ Patentschrift veröffentlicht: 28.02.1995

㉔ Inhaber:
Ingenieurbüro und Labor für Galvanotechnik Jürgen
Leudolph, Niederbipp

㉔ Erfinder:
Leudolph, Jürgen, Niederbipp
Roselt, Frank, Kestenholz

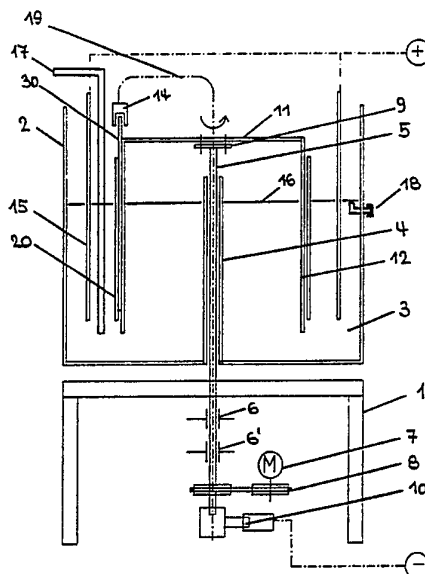
㉔ Vertreter:
GFF, Zürich

㉔ Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen mittels eines rotierenden Kathodensystems.

㉔ Es wird eine Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen in einer Metallrückgewinnungszelle mit einem rotierenden Kathodensystem beschrieben, welches aus einem Trägerzylinder (11) mit mindestens einem Schlitz (21) und mit mindestens einem dahinter liegenden Kontaktierungsraum (25), aus mindestens einer Mantelkathode (20), aus Mitteln zur Kontaktierung und einer Antriebswelle (5) mit Mitteln zur Stromzuführung besteht.

Diese Vorrichtung erlaubt eine einfache Handhabung des Trägerzylinders (11) mit der Mantelkathode (20) und die Wahl des Mantelkathodenmaterials, da dieses auf die jeweilige elektrolytische Abscheidung optimal angepasst werden kann.

Das beschriebene Verfahren gelangt zur Anwendung bei der Entsorgung von Metallen aus metallhaltigen, hinreichend elektrischleitenden Lösungen, sowie bei der Abreicherung derartiger Lösungen zu deren Rückführung in den Arbeitsprozess.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen mittels eines rotierenden Kathodensystems und ein Verfahren zum Betrieb der Vorrichtung gemäss Patentanspruch 1, bzw. 10.

Zur Abscheidung von Metallen aus Lösungen sind Elektrolysevorrichtungen bekannt, bei welchen die Elektroden als Platten paketförmig angeordnet werden. Dadurch werden vielfach Kurzschlüsse beobachtet oder es treten wegen mangelhafter Kontaktierung unkontrollierte Stromdichten auf ($0,1-1 \text{ A/dm}^2$), wodurch sich immer wieder unterschiedliche Abscheidungen ergeben. Im weitern sind die Strömungsverhältnisse schwer kontrollierbar, was ebenfalls inhomogene Abscheidungen zur Folge hat. Um diese Nachteile zu kompensieren wird auf niedrigere Stromdichten ausgewichen, was lange Abscheidungszeiten zur Folge hat, und demnach wirtschaftlich uninteressant wird, oder es wird auf grössere Anlagen ausgewichen, was Mehrkosten auf der Anlagenseite verursacht.

Nach PS-US 5 183 544 ist eine Metallrückgewinnungsanlage bekannt, mit welcher die Metallrückgewinnung aus Filterkuchen erfolgen kann. In einer Vorbehandlung werden die metallhaltigen Filterkuchenteile in Suspension gebracht und einem Elektrolyten zugefügt, in welchem die Metalle auf einer rotierenden Kathode abgeschieden werden. Diese Kathode ist ein nickel-, bzw. chrombeschichtetes Aluminium. Sie muss jedesmal in einer neu vorbereiteten Form bereitgestellt werden, was nachteilig ist. Zudem muss nach erfolgter Abscheidung die Kathode aufbearbeitet werden, bevor sie wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen und ein Verfahren zu deren Betrieb anzugeben, welche ein rotierendes Kathodensystem vorsehen, welches kompakt aufgebaut und einfach handhabbar ist, die Metalle kompakt und homogen abscheidet, und welches sich demzufolge für die Metallrückgewinnung besonders eignet.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe mit einer Vorrichtung gemäss dem Wortlaut des Patentanspruches 1 und einem Verfahren gemäss dem Wortlaut des Patentanspruches 10 gelöst. In den Ansprüchen 2-9 werden Ausführungsformen dazu beschrieben. Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Prinzip des rotierenden Kathodensystems in einer Elektrolyseeinheit in schematischer Darstellung

Fig. 2 Teil eines Trägerzylinders im Schnitt ohne Kontaktstab

Fig. 3 Teil eines Trägerzylinders im Schnitt nach Einbringen des Kontaktstabes

Fig. 4 Ausführungsbeispiel eines Kontaktierungsraumes

Fig. 5 Ausführungsbeispiel einer Mantelkathode als Endlosstrumpf

Fig. 1 zeigt das Prinzip des rotierenden Katho-

densystems in einer Elektrolyseeinheit in schematischer Darstellung. Auf einem Montagerahmen 1 befindet sich ein Behälter 2, der den Elektrolyten 3 enthält und in welchem in der Behältermitte eine zylindrisches Rohr 4 eingeschweisst ist. Durch dieses Rohr wird eine Antriebswelle 5 geführt, welche in den Lagern 6 und 6' gelagert ist und über einen verstellbaren Antrieb 7 mittels eines Zahnriemens 8 angetrieben wird und an ihrem oberen Ende einen Flansch 9 aufweist. Das Rohr überragt den Pegel 16 des Elektrolyten, wodurch ein Ausfliessen des Elektrolyten verhindert wird. Über den Einlauf 17, bzw. den Überlauf 18, wird die Elektrolyseeinheit mit dem Elektrolyten beschickt, bzw. entleert. Damit eignet sich die Vorrichtung auch zur Kaskadenschaltung mehrerer solcher Einheiten. Über die Antriebswelle, welche hier beispielsweise als Hohlwelle ausgeführt ist, erfolgt die kathodenseitige Stromzuführung, wofür ein Schleifkörper 10 vorgesehen ist. Die Antriebswelle benötigt eine gewisse Festigkeit und wird – falls sie gleichzeitig als Stromzuführung dienen soll – aus einer metallischen Legierung, wie Hartbronze oder Hartkupfer gefertigt. Wird die Antriebswelle als Hohlwelle ausgelegt, so wird sie beispielsweise aus rostfreiem Stahl gefertigt, was das Korrosionsverhalten positiv beeinflusst. Die Stromzuführung 19 kann dann über einen Kupferleiter erfolgen. Am Flansch 9 ist ein Trägerzylinder 11 befestigt, sodass dessen Zylinderwände 12 in den Elektrolyten eintauchen. Auf der Aussenseite des Trägerzylinders ist eine Mantelkathode 20 befestigt, an welche über einen Kontaktstab 30 mit einer Steckbuchse 14 die Stromzuführung 19 erfolgt, wie später beschrieben wird. Die anodenseitige Stromzuführung erfolgt mit Stab- oder Plattenelektroden 15 in bekannter Weise. Als Materialien für die Mantelkathode 20 kommen Folien, Gazen, Gewebe, Geflechte, Fliese, Schaum und ähnliche mehr aus Metall oder Kunststoff in Frage.

Fig. 2 zeigt einen Teil des Trägerzylinders im Schnitt. Der Trägerzylinder 11 weist einen oder mehrere schmale Schlitze 21 auf, in welche die Mantelkathode 20 eingefügt wird, sodass deren Enden 22 und 22' um die Kanten 23 und 23' des Trägerzylinders geführt werden. Der Trägerzylinder wird vorzugsweise aus Kunststoff, etwa Polypropylen, gefertigt. Er kann aber auch aus einem metallischen Werkstoff gefertigt werden, wobei er auf der Innenseite mindestens bis oberhalb des Elektrolytniveaus pulverlackiert werden kann, um den Anforderungen der Isolation und der Korrosion gerecht zu werden. Die Schlitze 21 sind schmal, und werden dem Material der Mantelkathode 20 angepasst. Sie sind 25 mm weit und verlaufen im wesentlichen parallel zur Rotationsachse der Antriebswelle; sie können aber auch schräg angeordnet werden. Als Mantelkathode kommen dünne, flexible Materialien in Frage z.B. Cu-Folien mit Dicken von $15-150 \mu\text{m}$, vorzugsweise $70 \mu\text{m}$, oder ein $50-500 \mu\text{m}$ starkes Polypropylengewebe, oder ein elektrisch leitender Polypropylenschaum mit einer Dicke von 3-5 mm, welcher offenporig und niederohmig ist. Derartige Mantelkathodenmaterialien sind kostengünstig als Rollenmaterial verfügbar. Die zur Beschickung des Trägerzylinders abgelängten Mantelkathodenstücke

werden endseitig abgekantet, dass danach die abgekanteten Enden einfach in den Schlitz eingelegt werden können. Nach dem Einführen eines Kontaktstabes – wie weiter unten beschrieben – ergibt sich auf diese Weise eine auf dem Trägerzylinder plan aufliegende Mantelkathode. Damit ist eine genau definierte Geometrie zur Anodenanordnung gegeben, was für eine homogene Abscheidung wesentlich ist. Auf die gewählten Mantelkathodenmaterialien werden nun die Schlitzbreiten derart angepasst, dass hinter dem Schlitz eine Abscheidung wirkungsvoll unterbunden werden kann. Hinter dem Schlitz 21 befindet sich ein parallel zum Schlitz laufender Kontaktierungsraum 25, der durch das Profil 24 und den Trägerzylinder 11 gebildet wird. Das Profil 24 ist an den Trägerzylinder an den Stellen 26 und 26' angebracht, vorzugsweise angeschweisst. Der Kontaktierungsraum 25 ist hier in einer quadratischen Form angedeutet und ist für die Kontaktierung vorgesehen.

Fig. 3 zeigt einen Teil des Trägerzylinders im Schnitt nach Einbringen des Kontaktstabes. Trägerzylinder 11 und Mantelkathode 20 mit den Enden 22 und 22' entsprechen der Fig. 2. Der Kontaktierungsraum 25 ist hier im wesentlichen zylindrisch und wird durch ein Rohr 24 realisiert. Der Kontaktstab 30 bewirkt die Kontaktierung der Mantelkathode 20 für die kathodenseitige Stromzuführung. Material und Dimensionen des Kontaktstabes werden so gewählt, dass eine grossflächige Kontaktierung gewährleistet wird und gleichzeitig mit dem Kontaktstab die Fixierung der Mantelkathode auf dem Trägerzylinder erfolgen kann, ohne dass weitere Mittel zu deren Fixierung benötigt werden. Dies hat sich besonders vorteilhaft erwiesen, wobei die elektrolyt-spezifischen höchsten Stromdichten, vorzugsweise 1–10 A/dm², erzielt werden konnten und sich eine kompakte, mechanisch stabile Metallschicht ergab, ohne dass gestörte Abscheidungen beobachtet wurden. Der Kontaktstab 30 wurde mit einem runden Querschnitt gewählt, er kann aber auch einen davon abweichenden Querschnitt aufweisen, beispielsweise einen sechseckigen; wesentlich ist, dass durch die Wahl von Material und Dimension, im speziellen Durchmesser und Form des Querschnittes, eine optimale Zwangskontaktierung bewirkt wird, welche auf die verwendeten Materialien der Mantelkathode abgestimmt werden. Überraschenderweise hat sich mittels Verwendung eines Kontaktstabes der beschriebenen Art eine völlig angespannte Mantelkathode – auch bei Verwendung hauchdünner Folien – ergeben, welche auf dem Trägerzylinder plan auflag. Zudem erwies sich die Handhabung dieser Befestigungsart als problemlos, einfach und rasch, was sich in guter Reproduzierbarkeit der erzielten Abscheidungen nachweisen liess.

Fig. 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines Kontaktierungsraumes. Hinter dem Trägerzylinder 11 befindet sich ein zweiter Zylinder 40 mit kleinerem Durchmesser als der Trägerzylinder 11. Über die Stege 41 und 41' wird der innere Zylinder 40 am Trägerzylinder 11 befestigt. Dadurch ergibt sich ein in etwa quadratischer oder rechteckiger Kontaktierungsraum 25, in welchem die Kontaktierung der Mantelkathode 20 mit einem quadratischen oder

rechteckigen Kontaktstab grossflächig erfolgen kann.

Fig. 5 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer Mantelkathode als Endlosstrumpf. Der Kontaktierungsraum 25 wurde hier wieder mit einem Rohr 24 ausgeführt. Als Mantelkathode 20 wurde ein schlauchförmiges, netzartiges Material verwendet, welches als Endlosschlauch verfügbar ist, und der Anwendung entsprechend abgelängt wird. Das abgelängte Schlauchstück wird über den Trägerzylinder 11 gestülpt und mit einer Hilfsplatte 50 in Pfeilrichtung in den Schlitz gestossen, sodass nach dem Entfernen der Hilfsplatte die Kontaktierung mit dem Kontaktstab einfach und sicher erfolgen kann. Bei diesem Ausführungsbeispiel werden vorzugsweise Trägerzylinder mit diametral gegenüberliegenden Schlitzzen verwendet, wodurch sich einwandfreie Kontaktierung und garantiert plane Oberflächen der Mantelkathode ergeben. Durch die Verwendung eines zweiten Schlitzes ergibt sich auf diese Weise eine Verdoppelung der Kontaktierungsfläche, was vielfach erwünscht ist.

Beispiel 1 beschreibt eine Elektrolyse einer Lösung aus einem Cu-haltigen Standspülbad, welches einem Cu-Elektrolyten mit 60 g/l Kupfer nachgeschaltet war. Als Mantelkathode wurde eine 70 µm Cu-Folie verwendet mit den Massen 0,25 m × 0,438 m und einer Kathodenfläche von 0,344 m². Das Kathodensystem rotierte mit 16 U/min. Die Stromdichte lag bei 1 A/dm². Das Chargenvolumen betrug 100 l bei einer Anfangskonzentration von 4 g/l. Die Endkonzentration lag bei 1,2 mg/l nach 15,3 h, woraus sich ein Wirkungsgrad von 64% ergab.

Beispiel 2 beschreibt eine Elektrolyse einer Lösung aus einem Ag-haltigen, cyanidischen Standspülbad, welches einem cyanidischen Ag-Elektrolyten nachgeschaltet war. Als Mantelkathode wurde ebenfalls eine 70 µm Cu-Folie verwendet mit den Massen 0,25 m × 0,438 m und einer Kathodenfläche von 0,344 m². Das Kathodensystem rotierte mit 16 U/min. Die Stromdichte lag bei 1 A/dm². Das Chargenvolumen betrug 100 l bei einer Anfangskonzentration von 1,74 g/l. Die Endkonzentration lag bei 1,5 mg/l nach 13,8 h, woraus sich ein Wirkungsgrad von 9,1% ergab.

Beispiel 3 beschreibt eine Elektrolyse einer Lösung aus einem Ag-haltigen, cyanidischen Standspülbad, welches einem cyanidischen Ag-Elektrolyten nachgeschaltet war. Als Mantelkathode wurde wieder eine 70 µm Cu-Folie verwendet mit einer Kathodenfläche von 7 dm². Das Kathodensystem rotierte mit 16 U/min. Das Chargenvolumen betrug 30 l bei einer Anfangskonzentration von 1,74 g/l. Die Endkonzentration lag bei 1 mg/l nach 49 h, woraus sich ein Wirkungsgrad von 7% ergab.

Beispiel 4 beschreibt eine Elektrolyse einer Lösung aus einem Cu-haltigen Bad, welches einem CuSO₄-Elektrolyten mit 14 g/l Kupfer enthielt. Die Mantelkathode hatte eine Kathodenfläche von 35 dm² bei einer Drehzahl von 30 U/min. Badvolumen 120 l. Die Stromdichte lag bei 1,5 A/dm² bei einem Zellenstrom von 52 A. Die Anfangskonzentration betrug von 14 g/l, die Endkonzentration war nach 28,5 h kleiner als 0,1 mg/l, woraus sich ein Wirkungsgrad von 95,7% ergab.

Beispiel 5 beschreibt eine Elektrolyse einer Lösung aus einem Au-haltigen Bad, welches eine Anfangskonzentration von 400 mg/l Gold aufwies. Die Mantelkathode hatte eine Kathodenfläche von 7,3 dm² bei einer Drehzahl von 12 U/min. Badvolumen 30 l bei einem pH-Wert von 4,5. Die Stromdichte lag bei etwa 0,1 A/dm² bei einem Zellenstrom von 0,73 A. Die Anoden waren Titan-platinisiert. Der Elektrolytstrahl wurde auf die Kathode gerichtet, was eine Zusatzbewegung des Elektrolyten bewirkte. Die Endkonzentration lag nach 16 h bei 1 mg/l, woraus sich ein Wirkungsgrad von 13,9% ergab. Gesamthaft wurden bei dieser Au-Abscheidung 12 g Au abgeschieden, was 1,02 g/Ah entsprach.

Vorrichtung und Verfahren der beschriebenen Art finden Anwendung zur Entsorgung von Metallen aus metallhaltigen, hinreichend elektrischleitenden Lösungen. Aber auch zur Abreicherung von derartigen Lösungen mit dem Ziel, sie nach einer bestimmten Zeit elektrolytischer Behandlung in den Arbeitsprozess zurückzuführen. Dies ist beispielsweise von Interesse bei Ätzbädern, Beizbädern und Elektrolyten jeglicher Art, die sich während des Arbeitsprozesses verändern, was zu unerwünschten Metallkonzentrationen führen kann.

Erfindungswesentlich ist, dass die erfindungsgemässe Lösung der Aufgabe sich auszeichnet durch eine einfache Handhabung des Trägerzylinders mit Mantelkathode, insbesondere bezüglich des Entfernens der elektrolytischen Abscheidung von der Mantelkathode, und durch die Wahl des Mantelkathodenmaterials, da diese auf die jeweilige elektrolytische Abscheidung optimal angepasst werden kann.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen in einer Metallrückgewinnungszelle, wobei die Metallrückgewinnungszelle aus einem Behälter, einem Elektrolyten, einer Anodenanordnung, einem rotierenden Kathodensystem, Mittel zu dessen gesteuertem Antrieb, sowie aus Mitteln zur Stromzuführung besteht, gekennzeichnet dadurch, dass in der Metallrückgewinnungszelle das rotierende Kathodensystem aus einem Trägerzylinder (11) mit mindestens einem Schlitz (21) und mit mindestens einem dahinter liegenden Kontaktierungsraum (25), aus mindestens einer Mantelkathode (20), aus Mitteln zur Kontaktierung und einer Antriebswelle (5) mit Mitteln zur Stromzuführung besteht.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das der Trägerzylinder (11) aus Kunststoff oder aus Metall besteht.

3. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlitze (21) im wesentlichen parallel zur Rotationsachse verlaufen.

4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der parallel zum Schlitz (21) angebrachte Kontaktierungsraum (25) durch ein angebrachtes Rohr (24) gebildet wird.

5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der parallel zum Schlitz (21) angebrachte Kontaktierungsraum (25) durch einen zum Trägerzylinder (11) konzentrischen zwei-

ten und kleineren Zylinder (40) ausgebildet ist, wobei dieser mittels Stegen (41, 41') am Trägerzylinder befestigt wird, sodass dadurch der Kontaktierungsraum begrenzt wird.

6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Kontaktierung im Kontaktierungsraum (25) ein Kontaktstab (30) vorgesehen wird.

7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktstab (30) einen runden oder eckigen, vorzugsweise 6-eckigen, Querschnitt aufweist, welcher sich mindestens im unteren Teil verjüngt.

8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebswelle (5) eine Hohlwelle ist, in deren Hohlraum ein elektrischer Leiter (19) für die Stromzuführung vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebswelle (5) gleichzeitig als elektrischer Leiter (19) für die Stromzuführung vorgesehen ist, und aus einer metallischen Legierung, vorzugsweise aus Hartbronze oder Hartkupfer, besteht.

10. Verfahren zum Betrieb der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mantelkathode (20) auf den Trägerzylinder (11) aufgebracht wird, dass sie mittels eines Kontaktstabes (30) im Kontaktierungsraum grossflächig kontaktiert und gleichzeitig plan fixiert wird, dass der beschickte Trägerzylinder einfach auf dem Flansch (9) montiert wird und dass die Stromzuführung (19) an den Kontaktstab über die Antriebswelle (5) erfolgt.

11. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 10 zur Entsorgung von Metallen aus metallhaltigen, hinreichend elektrisch leitenden Lösungen.

12. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 10 zur Abreicherung von Metallen aus metallhaltigen, hinreichend elektrischleitenden Lösungen zu deren Rückführung in den Arbeitsprozess.

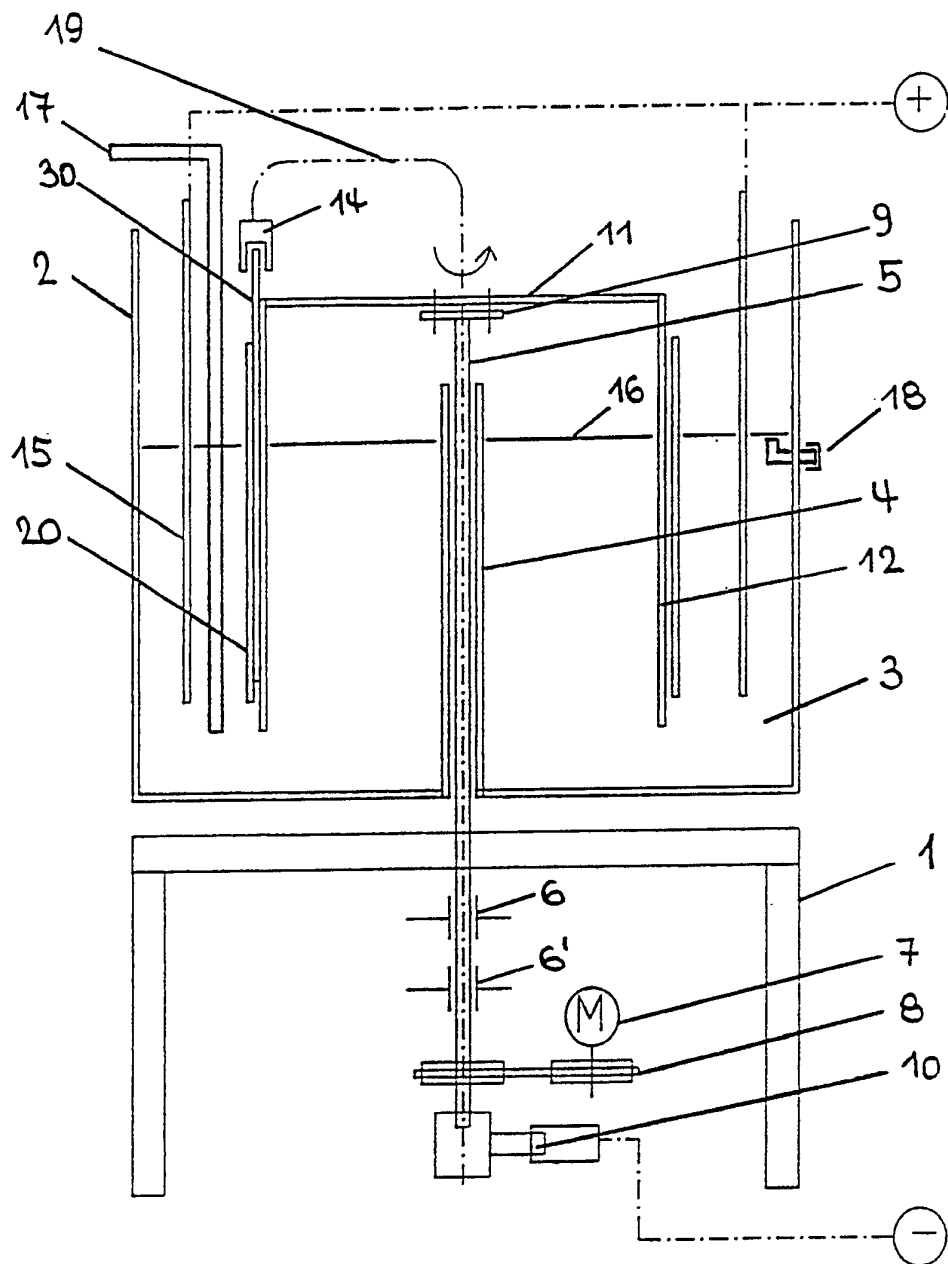


Fig. 1

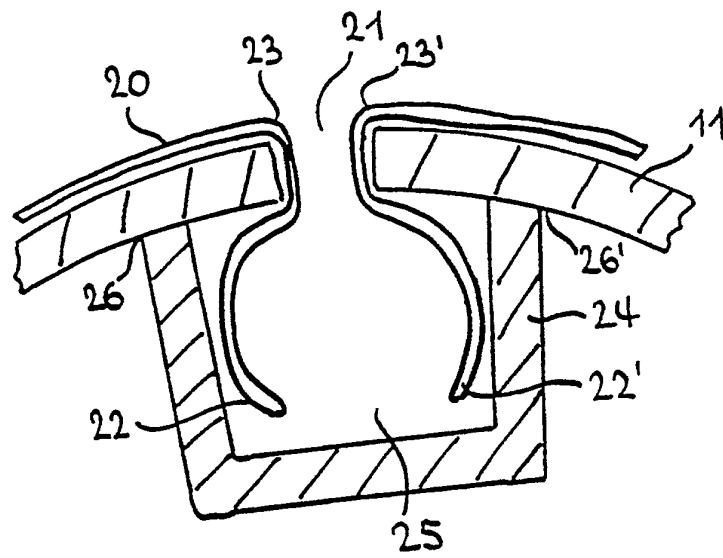


Fig. 2

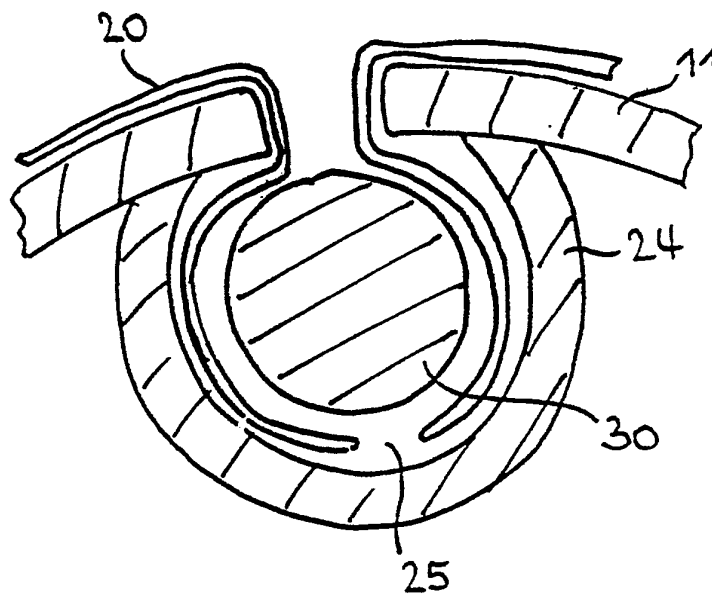


Fig. 3

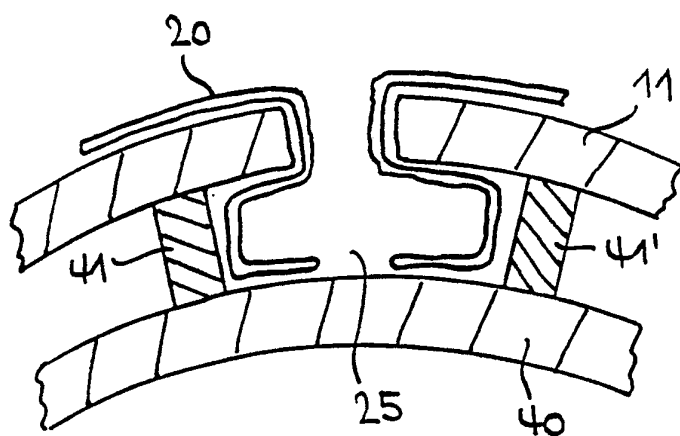


Fig. 4

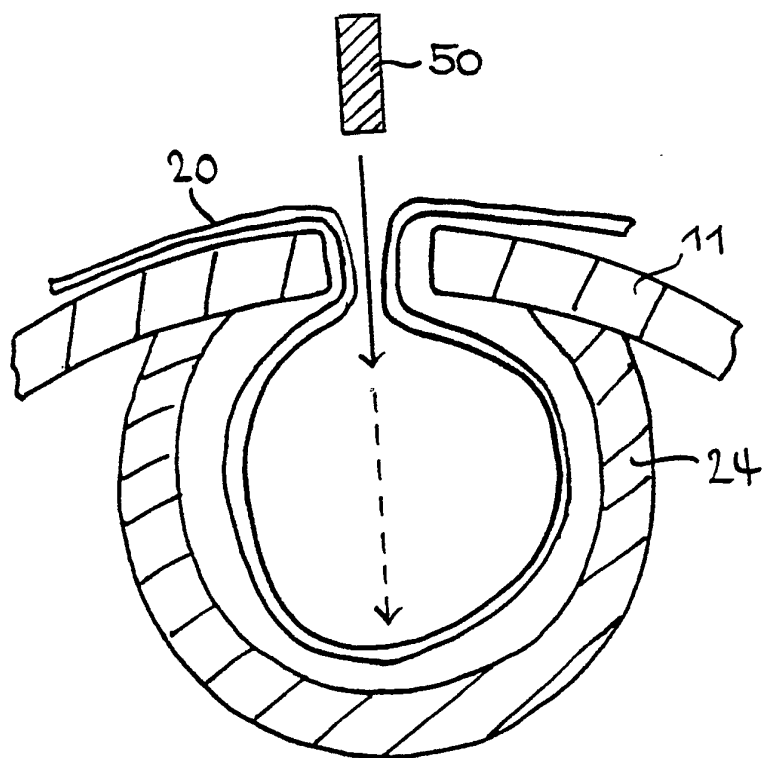


Fig. 5