



## Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

# 206 567

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 25 B 11/00

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 B/ 2446 167  
(31) 319.480

(22) 05.11.82  
(32) 09.11.81

(44) 01.02.84  
(33) US

(71) siehe (73)

(72) PLATEK, GARY F.; KRUG, GEOFFREY P.:US;

(73) DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, DALLAS, US

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61607/13/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **NETZFOERMIGE ELEKTRODE ZUR WIEDERGEWINNUNG VON METALLIONEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine Kathodenanordnung zur Verwendung in einer elektrolytischen Zelle zur Rückgewinnung von Metallen aus Lösungen, die Ionen dieser Metalle enthalten. Die Kathodenanordnung enthält eine Trägerstruktur und einen mit Kohlenstoff imprägnierten leitfähigen polymeren Schaum oder Matte, die auf dem Träger aufgebracht sind und in elektrischem Kontakt mit dem Träger stehen. Die Leitfähigkeit der Kathode aus polymerem Schaum oder Gewebe sollte im allgemeinen größer als ca. 10000 Ohm/cm sein, und vorzugsweise größer als 5000 Ohm/cm, wobei insbesondere Materialien mit durchschnittlich 3000 Ohm/cm oder größer bevorzugt sind.

244616 7 -1-

Berlin, den 17. 3. 83  
61 607 13

Netzförmige Elektrode zur Wiedergewinnung von Metallionen  
und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft elektrolytische Zellen, besonders zur elektrischen Metallgewinnung. Insbesondere betrifft die Erfindung Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Metallen auf netzartigen Elektroden aus Lösungen, die die Ionen dieser Metalle enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß viele Metalle aus Lösungen, die Ionen der Metalle enthalten, auf elektrolytischem Wege wiedergewonnen werden können. Im allgemeinen wird die Lösung, die die Metallionen enthält, mit einem Anoden-Kathoden-Paar in einer elektrolytischen Zelle in Kontakt gebracht, wobei sich das Metall aus der ionischen Lösung an der Kathode niederschlägt. Auf solche Metallgewinnungszellen sind die für elektrolytische Zellverfahren bekannten Merkmale wie Stromwirkungsgrad und zulässige Stromdichte an der Kathode anwendbar. Für die elektrolytische Wiedergewinnung von Metallen ist zusätzlich die Wiedergewinnung des Metalls von der Kathode, insbesondere bei relativ geringen Kosten und mit relativer Leichtigkeit, von Bedeutung.

Herkömmlicherweise bestand die Kathode zur Metallwiedergewinnung aus einem Substrat aus einem elektrisch leitfähigen, reichlich vorhandenen Metall, auf dem die Metallionen der

24.MRZ 1983\*078022

244616 7 - 2 -

Lösung abgeschieden wurden. Die Trennung erforderte normalerweise das Schmelzen des abgeschiedenen Metalls und des Substrats und nachfolgende Trennung der beiden Metalle. In einigen Fällen war es möglich, das elektrisch abgeschiedene Metall von dem Substrat durch physikalische Spaltung abzutrennen. Wenn das Substratmetall und das elektrisch abzuschheidende Metall gleich waren, so wurden die im Zusammenhang mit der nachfolgenden Abtrennung von Kathodensubstrat und wiedergewonnenen Metallen auftretenden Probleme oft verringert. Die Oberfläche dieser herkömmlichen Kathoden war oft in ihrer Fähigkeit, das abgeschiedene Metall zu halten, begrenzt.

Neuerdings wurde gefunden, daß offenporige Kunststoffe, insbesondere Polymerisate, als netzförmige Elektroden bei der Metallionenwiedergewinnung verwendet werden können, weil sie eine größere Oberfläche bereitstellen. Bei der Verwendung dieser Polymeren zur Metallionenwiedergewinnung wurde gefunden, daß es wesentlich ist, daß diese Kunststoffe zur Verwendung in elektrolytischen Zellen gleichzeitig leitfähig und ausreichend starr sind. Ohne Leitfähigkeit kann die elektrolytische Wiedergewinnung schwierig werden. Ohne Festigkeit kann die Instandhaltung eines wirksamen geringen Anoden-Kathoden-Abstands innerhalb der elektrolytischen Zelle kompliziert werden.

Gemäß einem früheren Vorschlag wurde zur Herstellung einer offenporigen netzförmigen Elektrode, die sowohl elektrisch leitfähig und relativ starr war, ein Metall auf einem offenporigen polymeren Schaum oder Gewebe oder nicht geweb-

244616 7 - 3 -

ten Stoff abgeschieden. Im allgemeinen wird eine vorhergehende Metallabscheidung auf dem Polymeren durch Behandlung in einem chemischen Bad durchgeführt und nachfolgende stromlose Abscheidung eines Metalls wie z. B. Kupfer auf dem Polymeren. Das stromlos mit Metall überzogene Polymere, welches nun etwas leitfähig ist, wird dann zur Herstellung einer relativ starren, leitfähigen Elektrodenstruktur zur Wiedergewinnung von Metallionen aus Lösungen einer Elektroabscheidung weiterer Mengen des Metalles unterworfen.

Die Kombination der stromlosen und elektrolytischen Abscheidung leitfähiger Metalle auf dem Polymeren zur Herstellung einer Kathode zur Wiedergewinnung von Metallen aus Lösungen kann wirtschaftlich belastend sein. Diese Kathoden werden im allgemeinen, wenn sie mit den wiedergewonnenen Metallen voll beladen sind, bei der Entfernung des wiedergewonnenen Metalls zerstört. Deshalb wird jedesmal eine vollständig neue Kathode erforderlich.

Insbesondere wo eine Polymerstruktur, im allgemeinen zur Verwendung als Kathode in einer elektrolytischen Zelle, zur Leitfähigmachung der Polymerstruktur mit einem Metall überzogen wird, ist es notwendig, zumindest einen Stromzubringer anzubringen. Insbesondere in einer sauren Lösung kann, wenn der elektrische Strom in Zellen, die durch stromlose und elektrolytische Abscheidung hergestellte polymere Kathoden verwenden, unterbrochen wird und damit der während der Elektrolyse an der Kathode im allgemeinen vorhandene kathodische Schutz wegfällt, dieser Verbindungspunkt und auch das leitfähige Metall der Korrosion unterworfen sein. Durch eine

244616 7 - 4 -

solche korrosive Wirkung kann die elektrische Verbindung zur Kathode geschwächt werden, wodurch der Wirkungsgrad der elektrolytischen Metall-wiedergewinnung aus der Lösung verringert werden oder eine Unterbrechung der Wiedergewinnung auftreten kann.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer netzartigen Kathode zur Verwendung bei der Wiedergewinnung von Metallionen aus einer Lösung, die diese Ionen enthält.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine leicht auswechselbare polymere Kathode bereitzustellen, die für die elektrische Leitfähigkeit und Starrheit keine stromlose und/oder elektrolytische Abscheidung eines leitfähigen Metalls auf dem polymeren Material erfordert.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kathodenkonfiguration oder -anordnung bereitzustellen, die ein abtrennbares, den elektrischen Strom verteilendes und Starrheit vermittelndes Teil und mindestens ein polymeres Kathodenteil enthält.

244616 7

-5-

19.8.1983  
61 607/13

Mit der vorliegenden Erfindung wird deshalb eine Kathodenanordnung zur Verwendung bei der elektrolytischen Wiedergewinnung von Metallionen aus Lösungen, die diese Ionen enthalten, bereitgestellt. Die Kathode enthält eine offene Trägerstruktur, die elektrisch leitfähig und für Fluide leicht durchlässig ist. Ein Teil dieser Struktur soll in die Lösung, aus der die Metallionen wiedergewonnen werden, eintauchen und ist an ein Verbindungsteil angeschlossen, durch welches elektrischer Strom zwischen der Trägerstruktur und einer elektrischen Stromquelle übertragen wird.

Eine offenporige, elektrisch leitfähige, mit Kohlenstoff imprägnierte polymere Membrankathode bedeckt aufsetzbar mindestens einen Teil von mindestens einer Oberfläche der eintauchenden Netzstruktur. Die polymere Kathode ist in elektrischem Kontakt mit der Trägerstruktur. Die Polymere Kathode wird mit dem Träger unter Verwendung eines leitfähigen Klebers oder unter Verwendung von Befestigungsmitteln, wie zum Beispiel Klammern, verbunden.

Die offenporige, mit Kohlenstoff imprägnierte polymere Membran besteht aus einem offenporigen Schaum oder einer offenporigen Fasermatte des Polymeren. Das Polymer besteht aus einem Polyurethan oder einem Polyester. Der offenporige Schaum besteht aus kohlenstoffimprägnierten Polyurethan- oder Polyesterschäumen. Die Fasermatten-Kathode besteht aus Polyester. Die Trägerstruktur besitzt eine offene Fläche von zwischen 10 und 95 % und der Schaum bzw. das gewebte Polymere weist eine Dicke zwischen ca. 0,05 inch (0,127 cm) und 1,0 inch (2,54 cm) auf. Das Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenanordnung zur Rückgewinnung von Metallen aus Ionen der Metalle enthaltenden Lösungen ist gekennzeichnet durch das Auswählen einer den elektrischen Strom leitenden Träger-

24. AUG. 1983 \* 112012

244616 7 -6-

19.8.1983

61 607/13

struktur, die einen Teil zum zumindest teilweisen Eintauchen in die Lösung besitzt und einen Verbindungsteil, durch den elektrischer Strom zwischen der Trägerstruktur und einer elektrischen Potentialquelle übertragen wird, und das Anbringen einer offenporigen, elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Kathodenmembran, die mindestens einen Teil von mindestens einer Oberfläche mit der Trägerstruktur in einer den elektrischen Strom übertragenden Wechselbeziehung steht. Die offenporige, elektrisch leitfähige polymere Membran ist eine solche aus mit Kohlenstoff imprägnierten Polyurethan- oder Polyesterschäumen. Die offenporige, elektrisch leitfähige polymere Membran ist gewebter Polyester. Die Membran wird unter Verwendung eines elektrisch leitfähigen Epoxyharzbinders, eines elektrisch leitfähigen Latex, Klammern und Mischungen davon befestigt.

Die Kathodenanordnungen werden zur Bildung von Anoden-Kathoden-Paaren verwendet, die in einer elektrolytischen Metallwiedergewinnungszelle enthalten sind. Im allgemeinen wird eine Vielzahl von Kathodenanordnungen auf der gesamten Länge einer elektrolytischen Zelle angeordnet, von denen jede die Breite der elektrolytischen Zelle überspannt; die die Metallionen enthaltende Lösung wird an einem Ende der Zelle eingebracht und durchfließt eine Zellenlänge, indem sie hintereinander durch die offenporigen polymeren Kathoden, die innerhalb der Zelle angeordnet sind, fließt.

Die Verwendung der offenporigen polymeren Kathode gemäß der vorliegenden Erfindung stellt eine Kathodenanordnung zur Verfügung, die relativ geringe Kosten verursacht und eine große verfügbare Oberfläche für die Elektroabscheidung von Metallionen aus der Lösung besitzt. Mit der Trägerstruktur wird eine relativ starre Kathodenanordnung geschaffen, die

die Wartung des Anoden-Kathoden-Raums innerhalb der Zelle begünstigt und damit dazu beiträgt, während des Arbeitens der elektrolytischen Zelle einen gewünscht niedrigen Verbrauch an elektrischer Energie aufrechtzuerhalten.

Die Kathodenanordnungen gemäß der vorliegenden Erfindung können relativ leicht angeordnet werden, indem man mindestens eine Seite der netzförmigen Struktur mit dem Polymeren bedeckt. Nach ihrer Anordnung erlaubt ihre einheitliche Konstruktion ein leichtes Auswechseln, wenn die offenporige Struktur durch angereicherte Metallniederschläge verstopft wird. In einer bevorzugten Ausführungsform verbleibt ein Teil der netzförmigen Struktur, der sich oberhalb des normalen Spiegels der Lösung innerhalb der elektrolytischen Zelle befindet, durch das polymere Material unbedeckt. Wenn eine Verstopfung der polymeren Kathode auftritt, überfließt die durch die Zelle fließende, metallbeladene Lösung die verstopfte polymere Kathode durch die unbedeckte Trägerstruktur oberhalb des normalen oder üblichen Spiegels der metallbeladenen Lösung innerhalb der Zelle und stellt damit eine sichtbare Anzeige einer Kathodenverstopfung dar.

#### Ausführungsbeispiel

Durch die nachfolgende detaillierte Beschreibung der Erfindung und in Verbindung mit den anliegenden Zeichnungen, die zusammen einen Teil der Beschreibung darstellen, werden die obigen und andere Merkmale und Vorteile der Erfindung verdeutlicht. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1: eine perspektivische Ansicht einer Kathodenanordnung gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2: einen Querschnitt einer erfindungsgemäßen Kathodenanordnung, die an beiden Oberflächen der Trägerstruktur polymere Kathoden enthält;

Fig. 3: einen Querschnitt durch eine typische elektrolytische Zelle, die erfindungsgemäße Kathodenanordnungen verwendet.

Von den Zeichnungen zeigen die Fig. 1 und 2 perspektivische bzw. Querschnittsansichten einer Kathodenanordnung 10. Die Kathodenanordnung 10 enthält eine offene, fluiddurchlässige Trägerstruktur 12 und eine polymere Kathode 14, die mit der Struktur 12 verbunden ist und mit der Struktur 12 in elektrisch leitfähigem Kontakt steht.

Die Trägerstruktur 12 kann aus irgendeinem elektrisch leitfähigen, relativ starren Material bestehen. Es kann z. B. ein elektrisch leitfähiges Metallnetz, eine durchlöchernte Platte, ein gewobenes Drahtgitter, ein aus einem elektrisch leitfähigen Kunststoff, wie z. B. Caprez-Polypropylen oder leitfähigen Polyvinylchlorid gebildetes Gitter verwendet werden. Andere geeignete oder übliche Materialien, durch deren Struktur elektrischer Strom leicht fließt und die einen leichten Fluiddurchtritt ermöglichen, können verwendet werden.

Die Trägerstruktur 12 erfüllt eine Doppelfunktion. Mittels der Struktur wird elektrischer Strom zur polymeren Kathode 14 verteilt, und die Struktur dient zur Lokalisierung und Stützung der Kathode 14 innerhalb einer elektrolytischen Zelle und dazu, die Kathode 14 in einem gewünschten Abstand zu den in der elektrolytischen Zelle verwendeten Anoden zu halten.

Die Kathode 14 wird aus einem leitfähigen Polymeren gebildet. Drei polymere Formen haben sich als gut geeignet erwiesen, nämlich Schäume, Fasergewebe und nicht gewobene Matten. Das verwendete Polymere sollte gegenüber korrodierenden und lösenden Einflüssen durch mit irgendwelchen Metallionen, die elektrolytisch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kathodenanordnung abgeschieden werden sollen, beladenen Lösungen beständig sein.

Eine bevorzugte Form des leitfähigen Polymeren ist ein Schaum. Es wurde gefunden, daß Polyurethane und Polyester wirksame Kathoden ergeben, obgleich andere leitfähige Schäume ausreichend sein können. Der Schaum sollte offenporig sein, d. h., Fluid sollte relativ frei durch seine Dicke hindurchgehen. Der offenporige Schaum sollte über die Oberfläche der Kathodenanordnung einen Flüssigkeitsfluß durch den Schaum ermöglichen, der zumindest gleich mit der Durchflußgeschwindigkeit der Lösung, aus welcher die Metallionen wiedergewonnen werden sollen.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine offenporige, gewebte Fasermatte eines Polymeren oder eine nicht gewebte (non-woven) Matte des Polymeren, wobei die Matte einen Flüssigkeitsdurchfluß durch die Matte über die Oberfläche der Kathodenanordnung ermöglicht, der zumindest gleich ist der Durchflußgeschwindigkeit der Lösung, von der Metallionen wiedergewonnen werden sollen. Insbesondere Polyesterfasergewebe haben sich als gut verwendbar herausgestellt, obgleich andere elektrisch leitfähige polymere Fasern verwendet werden können.

244616 7

-10-

19.8.1983

61 607/13

Die Fasermatte oder polymere Schaumkathode 14 wird durch Einbau von Kohlenstoff in die polymere Kathode 14 leitfähig gemacht. Kohlenstoff kann durch Einverleibung in das System des Schaumes oder der Matte während der Bildung oder durch Imprägnierung des Schaumes oder der Matte nach der Bildung eingebracht werden. Techniken des Kohlenstoffeinschlusses oder der Imprägnierung sind allgemein bekannt. Die folgenden Materialien haben sich als geeignet erwiesen für die Verwendung als polymere Kathode: 202 Urethan-Schaum und CC-F-1/8-35PPI-100-, CC-F-1/8-35PPI-65- und CC-F-7/32-30PPI-65-Schäume.

Die Leitfähigkeit der polymeren Schaum- oder Matten-Kathode sollte im allgemeinen größer als ca. 10 000 Ohm/cm sein und vorzugsweise größer als 5 000 Ohm/cm, wobei insbesondere Materialien mit durchschnittlich 3 000 Ohm/cm oder größer bevorzugt sind.

Die Kathode 14 kann in der Dicke über einen beträchtlichen Bereich variieren. Typischerweise wird ein Schaum von 0,05 bis 1,0 inches (0,127 bis 2,54 cm) verwendet und vorzugsweise zwischen 1/16 bis 1/2 inches (0,16 bis 1,27 cm). Dickere Schaumkathoden 14 tragen zu einem Abstand von Anode und Kathode innerhalb der Zelle in einem Ausmaß bei, wodurch beim Betrieb einer Metallwiedergewinnungszelle ein beträchtlicher Abfall des Spannungswirkungsgrades auftreten kann. Dünnere Kathoden 14 werden rasch mit wiedergewonnenem Metall beladen und erfordern unerwünscht häufige Entfernung und Ersatz.

Die Porosität des Schaums oder der Matte kann zwischen ca. 10 und 100 Poren/square inch (PPI) (10 und 100 Poren/6,45 cm<sup>2</sup>) variieren. Bevorzugt sind Materialien von ca. 25 bis 40 PPI (25 bis 40/6,45 cm<sup>2</sup>).

Die polymere Kathode 14 kann an der Trägerstruktur 12 in irgendeiner geeigneten oder üblichen Weise, die eine elektrische Verbindung zwischen ihnen herstellt, befestigt sein. Leitfähige Kleber wie z. B. Crest 2014A und B oder Crest 173A und B, Zweikomponentenepoxyharze oder 52-04-4130 leitfähiger Latex, Klammern 16 oder U-Bolzen werden verwendet, um die Struktur 12 und die polymere Kathode 14 in innigem elektrischem Kontakt zu halten. Es ist wichtig, daß der elektrische Strom zwischen der netzförmigen Struktur 12 und der Kathode über einen wesentlichen Teil der der Struktur gegenüberliegenden Oberflächenteile der Kathode übertragen wird.

Wenn eine leitfähige polymere netzförmige Struktur verwendet wird, ist es manchmal wünschenswert, eine elektrisch leitfähige Metallfolie (nichtgezeigt) entlang einer oberen Kante der Trägerstruktur anzubringen, wodurch elektrischer Strom aus einer elektrischen Stromquelle entlang der Länge der Kathodenanordnung übertragen werden kann. Andernfalls kann elektrischer Strom zur Kathodenanordnung 10 an einer oder mehreren Stellen entlang der Trägerstruktur übertragen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden ein oder mehrere Flanschteile 18 der Trägerstruktur von der Kathodenanordnung aufwärts angebracht und können sowohl zur Befestigung der Kathodenanordnung 10 in einer elektrolyti-

schen Zelle als auch zur elektrischen Stromführung zur Kathodenanordnung verwendet werden. Die Flanschteile 18 können in irgendeiner geeigneten oder üblichen Weise hergestellt werden, z. B. durch Ausbildung des Flansches aus der Trägerstruktur und Zurechtbiegen des Teiles oder durch Anbringen von getrennt geformten Flanschteilen 18.

In Fig. 3 wird eine elektrolytische Zelle 24 dargestellt, die eine Vielzahl von Kathodenanordnungen 10 und eine Vielzahl von Anoden 26 enthält, die in räumlichem Abstand über die Breite der Zelle 24 angeordnet sind. Die Kathodenanordnungen 10 teilen die Zelle 24 allgemein in Abteilungen 28. Die Zelle enthält einen Fluideinlaß 30 und -auslaß 32.

Die die wiederzugewinnenden Metallionen enthaltende Lösung betritt die Zelle durch den Fluideinlaß und verläßt sie durch den Auslaß. Die Lösung passiert beim Durchfluß durch die Zelle jede Kathodenanordnung, wobei Metallionen zur Abscheidung in innigen Kontakt mit der Kathodenanordnung gebracht werden.

Wenn eine Kathode unter Verringerung des Durchflusses der Lösung mit wiedergewonnenen Metallionen beladen wird, beginnt der Lösungsspiegel in Abteilungen, die sich hinter dem Lösungsfluß befinden, zu steigen, wie bei 38 in Fig. 3 gezeigt. In der bevorzugten Ausführungsform bedeckt die polymere Kathode 14 die Trägerstruktur nicht in voller Höhe, wodurch der steigende Lösungsspiegel die Kathode 14 durch eine Zone 40 der Trägerstruktur überfließen kann. Die Bestimmung der Kathodenanordnungen, die ein Auswechseln erforder-

dern, wird dadurch erleichtert.

Anoden und die Oberflächen der Kathoden 14 innerhalb der elektrolytischen Zelle werden vorteilhafterweise in einem Abstand zwischen  $1/4$  inches und  $1/2$  inches (1,27 und 0,63 cm) gehalten. Ein geringerer Abstand ist durchführbar, aber die Bildung von Dendriten auf Kathoden 12, die in geringem Abstand zu Anoden angeordnet sind, kann zu einem Kurzschluß führen. Ein größerer Abstand ist durchführbar, kann aber zu unannehmbaren Energieverlusten führen. Im allgemeinen sind Anoden-Kathoden-Abstände über ca. 5 inches (12,7 cm) und unterhalb ca.  $1/16$  inch (0,16 cm) nicht wünschenswert.

Die polymere Kathode 14 kann auf eine oder beide Oberflächen der leitfähigen Trägerstruktur 12 aufgebracht werden, wie bei 14 in Fig. 2 gezeigt. Ob eine oder beide Oberflächen der Struktur überzogen werden sollen, ist teilweise abhängig von Faktoren, wie z. B. der Konzentration der Metallionen in der zu behandelnden Lösung, der Durchflußgeschwindigkeit der Lösung durch die Zelle, der Dicke der aufzubringenden Kathode 14 und der Anordnung der Anoden. Jede Anwendung ist deshalb etwas individuell und sollte individuell festgestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Veranschaulichung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Eine oben offene elektrolytische Zelle mit den ungefähren

244616 7

-14-

19.8.1983

61 607/13

Ausmaßen 6 inches x 8 inches in der Höhe (15,24 cm x 20,32 cm x 20,32 cm), hergestellt aus Lucite<sup>®</sup>, wurde mit einem Fluideinlaß und -auslaß versehen. Zwei Quadrate aus RPM # 202 leitfähigem Urethanschaum mit den ungefähren Ausmaßen 6 inches x 6 inches x 3/8 inch Dicke (15,24 x 15,24 x 0,95 cm) wurden jedes in einen dreiseitigen Hohlraum mit den Ausmaßen 6 inches x 6 inches (15,24 x 15,24 cm) gegeben. Die Aushöhlungen wurden zusammengedrückt, um den Schaum festzuhalten. Ein Streifen Aluminiumfolie wurde entlang der nicht eingerahmten Seite in den Schaum gedrückt. Die effektive offene Schaumfläche betrug danach ca. 5 x 5 inches (12,7 x 12,7 cm).

Die Schaumquadrate wurden in der Lucite-Zelle installiert, wobei die umschließenden Einrahmungen den Wänden und dem Boden der Zelle benachbart waren. Drei Metallgitteranoden mit den ungefähren Ausmaßen 5 inches x 5 inches (12,7 x 12,7 cm), die mit TIR-2000, einer Mischung aus Tantal, Titan und Iridiumoxiden, überzogen waren, wurden abwechselnd mit den Schaumquadraten in der Zelle angeordnet. Zwischen der Oberfläche jedes Schaumquadrates und einer gegenüberliegenden Elektrode wurde ein Abstand von ca. 1/2 inch (1,27 cm) eingehalten. Eine Stromzuführung wurde mit dem an jedem Schaumquadrat angebrachten Aluminiumfolienstreifen verbunden, wobei das Quadrat durch Verbindung mit einer Stromquelle kathodisch gemacht wurde.

15 l einer Kupfersulfatlösung der Konzentration 250 ppm in Schwefelsäure wurde wiederholt durch die Zelle zirkulieren gelassen, wobei sie jede der Schaumkathoden passierte. Der

244616 7

-15-

19.8.1983

61 607/13

pH-Wert der Lösung war ca. 1,5. Ein Strom von 5 Ampere pro Quadratfuß ( $929,029 \text{ cm}^2$ ) strömte zwischen den Anoden und den Kathoden. Die Lösung zirkulierte mit 3 gallons/min/square foot der Schaumkathode ( $11,35 \text{ l/min}/929,029 \text{ cm}^2$ ).

Die Zirkulation wurde ca. 1 Stunde lang fortgesetzt, während welcher Zeit die Kupferkonzentration in der zirkulierenden Lösung auf 73 ppm sank. Die Spannung zwischen Anoden und Kathoden während dieser Zeit fiel von ca. 3,8 V auf ca. 2,4 V.

### Beispiel 2

Eine Kathode wurde hergestellt durch Aufbringen von zwei Quadraten aus RPM # 202 leitfähigem Schaum und den Abmaßen 6 inches x 6 inches x 1/4 inches ( $15,24 \times 15,24 \times 0,63 \text{ cm}$ ) auf beide Oberflächen eines strukturierten Aluminiumnetzes mit einer im wesentlichen offenen Fläche und den Abmaßen 6 inches x 6 inches x 8 inches ( $15,24 \times 15,24 \times 20,32 \text{ cm}$ ). Die Befestigung wurde unter Verwendung von Klammern durchgeführt. Ein 2 inch ( $5,08 \text{ cm}$ ) breiter Streifen des Aluminiums blieb frei.

Die Kathode wurde in der Zelle zwischen zwei Netzanoden des in Beispiel 1 verwendeten Typs im Abstand von 1/2 inch ( $1,27 \text{ cm}$ ) installiert. Die Kathode und der freie Aluminiumteil der Anoden wurden mit einer elektrischen Stromquelle verbunden. Eine Menge von 15 l einer Kupfersulfatlösung mit der Konzentration 210 ppm und einem pH-Wert von ca. 1,75

244616 7

-16-

19.8.1983

61 607/13

wurde mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 gallons/min/square foot der Schaumkathode (22,71 l/min/929,029 cm<sup>2</sup>) durch die Zelle zirkulieren gelassen.

Nach ca. 1 Stunde hatte sich der Kupfergehalt der zirkulierenden Lösung auf 100 ppm reduziert. Die Spannung zwischen Anode und Kathode verringerte sich von anfänglich 2,5 V auf 2,3 V.

### Beispiel 3

Eine Kathodenanordnung wurde hergestellt durch Anordnen eines expandierten Aluminiumfoliennetzes mit den Ausmaßen 18 inches x 15 inches (45,72 x 38,1 cm) zwischen zwei aus einem mit Kohlenstoff imprägnierten Polyurethanschaum gebildeten Kathoden mit den Abmaßen 18 inches x 15 inches x 1/8 inch Dicke (45,72 x 38,1 x 0,32 cm). Die Dreikomponenten-Kathodenanordnung wurde durch Befestigung des Schaumes auf dem Aluminium mit einem leitfähigen Epoxyharzkleber fixiert. Die Kathode wurde in eine offene elektrolytische Zelle zwischen zwei TIR-2000 metallischen Anoden plaziert, wobei der Abstand zwischen Anorden und den Schaumoberflächen ca. 1/2 inch (1,27 cm) betrug.

Ein Abwasserstrom mit einer Konzentration von ca. 150 ppm Kupfersulfat wurde ohne Rezyklisierung ca. 200 Stunden lang bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 gallons/min/square foot freier Kathodenfläche (7,57 l/min/929,029 cm<sup>2</sup>) durch die Elektrolysezellen geleitet. An die Zelle wurde bei einer konstanten Spannung von 2,8 V ein Gleichstrom von 3 A/square

244616 7

-17-

19.8.1983

61 607/13

foot freie Kathodenfläche ( $3 \text{ A}/929,029 \text{ cm}^2$ ) angelegt.  
Am Ende des Experimentes waren 300 g metallisches Kupfer aus  
der Kupfersulfatlösung entfernt.

Es wurde eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ge-  
zeigt und im einzelnen beschrieben; es ist aber offensicht-  
lich, daß davon verschiedene Modifikationen möglich sind,  
ohne sich aus dem Rahmen der beanspruchten Erfindung zu ent-  
fernen.

Erfindungsanspruch

1. Netzförmige Elektrode zur Wiedergewinnung von Metallionen, gekennzeichnet durch eine elektrisch leitfähige Trägerstruktur, die einen zumindest teilweise in die Lösung eintauchenden Teil und einen Verbindungsteil enthält, durch den elektrischer Strom zwischen der Trägerstruktur und einer elektrischen Potentialquelle übertragen wird, und eine offenporige, mit Kohlenstoff imprägnierte polymere Kathodenmembran, die aufsetzbar mindestens einen Teil von mindestens einer Oberfläche der Trägerstruktur bedeckt und mit der Trägerstruktur in elektrischem Kontakt steht.
2. Anordnung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die offenporige, mit Kohlenstoff imprägnierte polymere Membran aus einem offenporigen Schaum oder einer offenporigen Fasermatte des Polymeren besteht.
3. Anordnung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Polymer aus einem Polyurethan oder einem Polyester besteht.
4. Anordnung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der offenporige Schaum aus kohlenstoffimprägnierten Polyurethan- oder Polyesterschäumen besteht.
5. Anordnung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Fasermatten-Kathode aus Polyester besteht.

6. Anordnung nach den Punkten 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Trägerstruktur eine offene Fläche von zwischen 10 und 95 % besitzt und der Schaum bzw. das gewebte Polymere eine Dicke zwischen ca. 0,05 inch (0,127 cm) und 1,0 inch (2,54 cm) besitzt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenanordnung zur Rückgewinnung von Metallen aus Ionen der Metalle enthaltenden Lösungen, gekennzeichnet durch Auswählen einer den elektrischen Strom leitenden Trägerstruktur, die einen Teil zum zumindest teilweisen Eintauchen in die Lösung besitzt und einen Verbindungsteil, durch den elektrischer Strom zwischen der Trägerstruktur und einer elektrischen Potentialquelle übertragen wird, und Anbringen einer offenporigen, elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Kathodenmembran, die mindestens einen Teil von mindestens einer Oberfläche mit der Trägerstruktur in einer den elektrischen Strom übertragenden Wechselbeziehung steht.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die offenporige, elektrisch leitfähige polymere Membran eine solche ist aus mit Kohlenstoff imprägnierten Polyurethan- oder Polyesterschäumen.
9. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die offenporige, elektrisch leitfähige polymere Membran gewebter Polyester ist.

244616 7 -20-

19.8.1983  
61 607/13

10. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Membran unter Verwendung eines elektrisch leitfähigen Epoxyharzbinders, eines elektrisch leitfähigen Latex, Klammern und Mischungen davon befestigt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

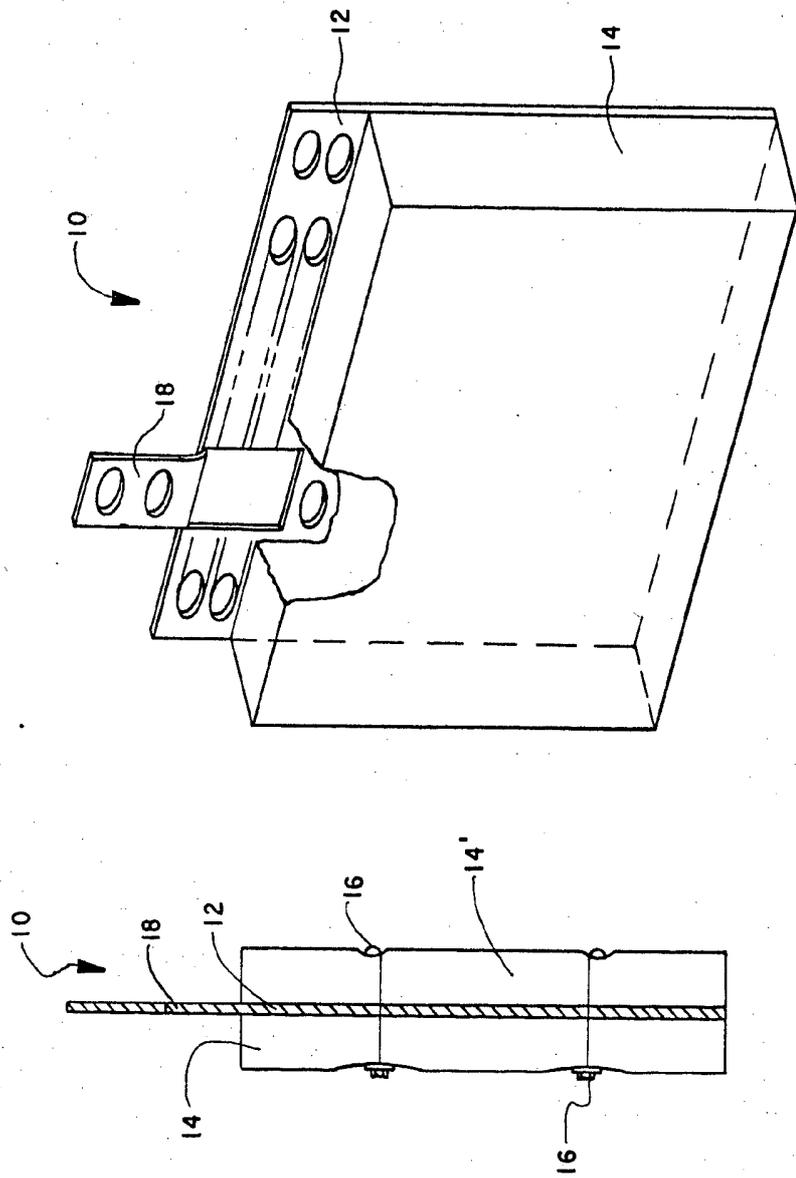


FIG. 1

FIG. 2

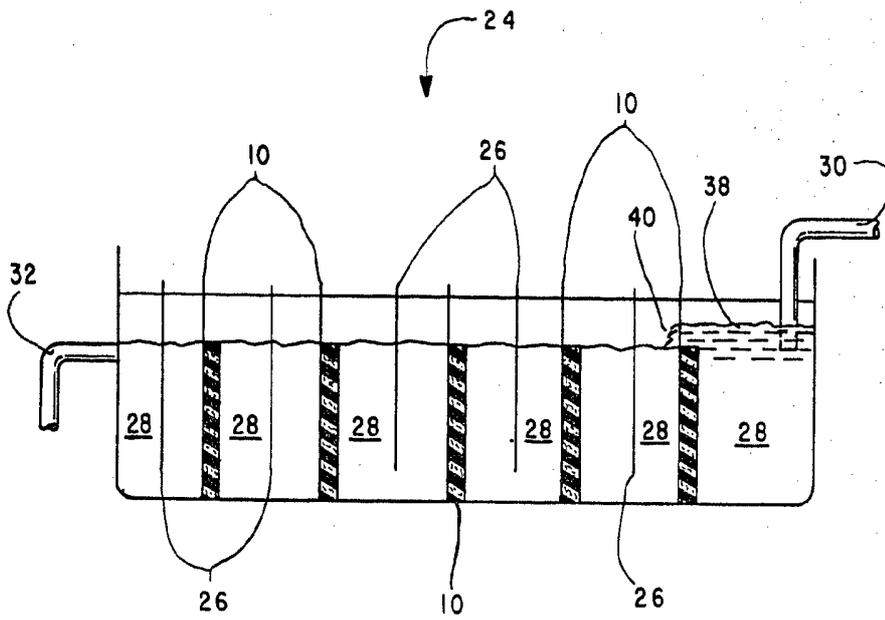


FIG. 3