
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001306**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Elektrolytische inrichting.**

⑤1 Int.Cl³: C25C1/20.

⑦1 Aanvrager: Litton Industrial Products Inc. te Beverly Hills, Californië, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8001306.

②2 Ingediend 4 maart 1980.

③2 Voorrang vanaf 5 maart 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 17404 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 9 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Elektrolytische inrichting.

De uitvinding heeft betrekking op een elektrolytische inrichting voor het elektrolytisch terugwinnen van metalen uit een oplossing en in het bijzonder betreft het hier het terugwinnen van zilver uit een oplossing.

5 In de fotografische industrie wordt veel zilver verbruikt en het is wenselijk, het zilver door een geschikt proces weer terug te winnen.

Het elektrolytisch terugwinnen van metalen is op zich bekend. Men past hierbij een tweetal elektroden toe die worden ondergedompeld in een metaaloplossing, waarbij dan aan deze elektroden een
10 spanning wordt toegevoerd van voldoende grootte, teneinde op één van deze elektroden, dat wil zeggen de kathode, metaalionen neer te slaan, welke naderhand van deze elektrode worden verwijderd.

Een dergelijke inrichting voor het terugwinnen van metalen
15 zijn in vele vormen bekend.

In het algemeen is het gewenst de afmeting van de elektroden zo groot mogelijk te maken, teneinde zoveel mogelijk ionen op de kathode neer te doen slaan. Evenwel is de afmeting van de elektroden begrensd door de weerstand van het elektrodemateriaal en het
20 beschikbare vermogen. Een andere beperking in de grootte van de elektrode is gelegen in het feit, dat elektroden, waarop zilver moet worden neergeslagen op zich nogal kostbaar zijn; in het algemeen worden namelijk elektroden toegepast van grafiet, roestvrij staal en geplatineerd titanium, aangezien dergelijke elektroden
25 niet oplossen in de oplossing.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.458.425 toont b.v. een elektrolytische inrichting, waarin een tweetal staaftvormige grafiet-anodes worden toegepast. Alhoewel de weerstand hiervan relatief hoog is (375 micro-Ohm/cm) is het grafiet minder geschikt om in de
30 fotografische industrie te worden toegepast.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.551.317 toont een dunne flexibele plaatkathode, gemaakt van roestvrij staal, of koper, en toont een cilindrische anode, gemaakt van roestvrij staal of grafiet. Het is duidelijk dat deze metalen evenmin passief zijn in de
35 elektrolytische oplossing.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.560.366 toont een buisvormige kathode, gemaakt van roestvrij staal en toont verder een aantal anodes, geplaatst rond de buitenkant van de kathode.

5 Het Amerikaanse octrooischrift 3.702.814 toont een cilinder-
vormige roestvrij stalen kathode en een staafvormige grafietanode.

10 Het Amerikaanse octrooischrift 3.751.351 toont een enkele
kathode in de vorm van een vlakke metalen plaat, en twee metalen
anodes in de vorm van vlakke metalen platen, die evenwijdig en op
afstand van de kathode staan opgesteld. Alle elektroden zijn ge-
maakt van roestvrij staal, koolstof of geplatineerd titanium.

15 Volgens de uitvinding omvat de inrichting een elektrodecon-
structie van een elektrisch geleidend substraat, dat voldoende pas-
sief is in responsie op een contact met een metaaloplossing. Ver-
der zijn middelen aanwezig om een vermogensbron te verbinden met
het substraat. Bovendien is op het substraat een laag aangebracht
van een niet verbruikbaar grafiet. Het substraat werkt als de pri-
maire stroombron en voorziet in een relatief uniforme stroomdicht-
heid door de elektrodeconstructie. Aangezien de stroom alleen door
het grafiet behoeft te vloeien, is de stroombaan door de betrekke-
20 lijk hoge weerstand, die bij het grafiet behoort, beperkt tot de
dikte van de laag.

De voldoende passiviteit van het substraat, na contact met de
metaaloplossing, geeft een "zwachtel"-karakteristiek op de elek-
trode.

25 De term "oppervlaktepassiviteit" wordt in de beschrijving ge-
bruikt om de passiviteit aan te geven van het substraatmateriaal
als het oppervlak daarvan in contact komt met de oplossing. Deze
oppervlaktepassiviteit voorkomt, dat het substraat verbruikt wordt.

30 De uitvinding zal onderstaand aan de hand van een uitvoerings-
voorbeeld en onder verwijzing naar de tekening nader worden uiteen-
gezet.

Fig. 1 toont een perspectivisch aanzicht van een elektroden-
paar, gemaakt volgens de uitvinding;

35 fig. 2 is een schematische weergave van een vermogensbron ten
behoefte van de elektroden;

fig. 3 is een dwarsdoorsnede van een tweede elektrodenpaar, overeenkomstig de uitvinding.

In fig. 1 is een aanzicht gegeven van een uitvoeringsvoorbeeld volgens de uitvinding, bestaande uit een tweetal elektroden, die kunnen worden ondergedompeld in een bij de fotografie toegepast fixeerbade. Bij het ontwikkelen van films wordt zilver opgelost in de oplossing, waarbij dit zilver met behulp van de inrichting volgens de uitvinding uit deze oplossing wordt verwijderd.

Tot nu toe is bij het terugwinnen van zilver een elektrodenpaar toegepast in de vorm van koolstof en platina. Koolstof en platina zijn toegepast, omdat zij niet verbruikt worden in de fixeeroplossing. Opgemerkt moet worden, dat roestvrij staal geheel verbruikt wordt tijdens het elektrolytisch proces, en is derhalve niet gewenst.

In fig. 1 is een paar elektroden aangegeven, bestaande uit een anode 10, die gemaakt is van een titaniumsubstraat, waarbij dit titanium een lage weerstand heeft en wel in de orde van grootte van 42 micro-Ohm-cm. Ten minste één oppervlak 10a van het substraat is bedekt met een geleidende grafietlaag met een dikte van ongeveer 200 micron. De laag, die bij voorkeur wordt toegepast, wordt geleverd door de firma Acheson Colloids Inc. Port Huron, Michigan en is in de handel verkrijgbaar onder de naam Electrodag 158. Een elektrische draad 14 is gesoldeerd aan het substraat en kan worden verbonden met een vermogensbron.

De kathode 16 is bij voorkeur gemaakt van een plaat van roestvrij staal, maar kan eveneens van zilver gemaakt zijn of van een ander geschikt materiaal. De kathode 16 wordt op afstand gehouden van de anode 10 met behulp van een aantal afstandhouders 18, die bij voorkeur gemaakt zijn van een polypropeenmateriaal, en van het snap-in-type zijn, maar ze kunnen eveneens gemaakt worden van elk geschikt elektrisch niet-geleidend materiaal als ze maar niet reageren op de elektrolytische oplossing.

Het zal duidelijk zijn dat het toepassen van een geleidend substraat en een niet verbruikbare laag resulteert in een lager vermogensverbruik dan wanneer men een elektrode toepast van ver-

bruikbaar materiaal, maar die minder geleidend is. Dienovereenkomstig zijn grotere anodeconstructies van uniforme toepassing mogelijk, die op de netspanning kunnen worden aangesloten.

5 Een eigenschap van de anode 10 is dat deze een "zelfherstellende" eigenschap bezit, als gevolg van de passiviteit van het titanium, als deze in contact komt met de oplossing. In het bijzonder wordt een titaniumoxyde gevormd bij een dergelijk contact, waarbij deze oxyde diëlektrisch is; het blootgestelde gebied zal derhalve geen elektronen toevoeren aan de oplossing van gedeelten van een substraat dat grenst aan het blootgestelde gebied. Een
10 niet bedoelde verwijdering van een gedeelte van de niet-verbruikbare grafietlaag 12 zal bijgevolg resulteren in de formatie van een oppervlaktelaag van titaniumoxyde, die een verder verbruik van het inwendige van het substraat voorkomt of van aangrenzende delen van het substraat dat onder de laag 12 gelegen is. Deze eigenschap is
15 van groot belang, als gevolg van de aanwezigheid van "witte vlekjes" in de koolstoflaag, welke vlekjes van tijd tot tijd daarin aanwezig zijn. De aanwezigheid van deze witte vlekjes is niet duidelijk, maar ze zijn aanwezig. De toepassing van een passief substraat voorkomt een aanmerkelijke degradatie in de werkzaamheid van
20 de anode 10.

Zoals op zich reeds bekend, is het gewenst een elektrische stroom door de kathode te sturen, die evenredig is aan de hoeveelheid zilver in oplossing. Indien een dergelijke stroom te hoog is,
25 zal de oplossing worden omgezet in sulfides, waardoor de fixeerverking van het fixeerbath en de elektrodewerking aanzienlijk verminderen. Een te kleine elektrische stroom zal resulteren in een onvoldoende terugwinning van zilver. Zoals in fig. 1 is aangegeven, is voorzien in een stroomregelinrichting, die geplaatst is tussen de
30 stroomtoevoerdraad 14 en de elektrode. De regelinrichting 20 bestaat uit een huis, waaruit een tweetal pennen 22 steken, die samenwerken met een wandcontactdoos, alsmede een daarop aangebrachte numerieke schaal van 1-10, die om een draaibare knop 24 is aangebracht. In het huis is een schakeling aangebracht, zoals in fig. 2
35 nader is aangegeven, welke schakeling een transformator 30 omvat,

als ook een wisselstroom-gelijkstroomomzetter 32, die gekoppeld is over de secundaire spoel van de transformator 30, alsmede een variabele weerstand 34, die over de uitgang van de gelijkrichter 32 is aangebracht. De verplaatsbare arm 36 van de variabele weerstand 34 is gekoppeld aan de draad 14, die weer verbonden is met de kathode 16. Door het ronddraaien van de knop 24 wordt de arm 36 verdraaid zodat de spanning, toegevoerd aan de kathode 16, varieert.

De juiste instelling van de knop 24 wordt experimenteel vastgelegd en hangt af van de hoeveelheid zilver, dat in het fixeerbade wordt opgelost. De instelling van de knop wordt door de bedienaar ingesteld en hangt af van de hoeveelheid toegevoerd zilver aan de oplossing en de grootte van de te ontwikkelen film. In onderstaande tabel is experimenteel vastgelegd op welke waarde de knop moet worden ingesteld bij de verschillende filmsoorten.

TABEL

		<u>Filmafmeting</u>				
	<u>hoeveelheid per week</u>	<u>10x12</u>	<u>8x10</u>	<u>6x12</u>	<u>5x12</u>	<u>dentaal</u>
5	0	0	0	0	0	0
	2	0,28	0,19	0,17	0,14	0,01
	4	0,56	0,37	0,33	0,28	0,02
	6	0,83	0,56	0,50	0,42	0,03
	8	1,11	0,74	0,67	0,56	0,04
10	10	1,39	0,93	0,83	0,69	0,05
	12	1,67	1,11	1,00	0,83	0,06
	14	1,94	1,30	1,17	0,97	0,07
	16	2,22	1,48	1,33	1,11	0,08
	18	2,50	1,67	1,50	1,25	0,09
15	20	2,78	1,85	1,67	1,39	0,10
	22	3,06	2,04	1,83	1,53	0,11
	24	3,33	2,22	2,00	1,67	0,13
	26	3,61	2,41	2,17	1,81	0,14
	28	3,89	2,59	2,33	1,94	0,15
20	30	4,17	2,78	2,50	2,08	0,16
	35	4,86	3,24	2,92	2,43	0,18
	40	5,56	3,70	3,33	2,78	0,21
	45	6,25	4,17	3,75	3,12	0,23
	50	6,95	4,63	4,17	3,47	0,26
25	75	-	6,94	6,25	5,21	0,39
	100	-	9,26	8,33	6,94	0,52
	200	-	-	-	-	1,04
	300	-	-	-	-	1,56
	400	-	-	-	-	2,08

800 13 06

Een voordeel van de inrichting volgens de uitvinding is, dat de in fig. 1 weergegeven inrichting zonder extra eenheden in het fixeerbak geplaatst kan worden.

Fig. 3 toont een dwarsdoorsnede van een tweede elektrodenpaar. Een eerste cirkelvormig element 110 is voorzien van een inwendig oppervlak 112, dat dienst doet als kathode en is gemaakt van een roestvrij staalsoort. In plaats van een roestvrij staal kan het element 110 ook gemaakt zijn van een PVC-materiaal, dat niet mag reageren met de oplossing, welk PVC-materiaal de vorm van een cilinder heeft, een dun flexibel plaatkathodemateriaal, dat eveneens gewikkeld kan worden in de vorm van een cilinder en met een iets kleinere diameter dan het PVC-materiaal, aangebracht wordt zodanig dat deze tegen de binnenwand van het PVC-materiaal komt te rusten, waarbij de PVC-cilinder zou kunnen functioneren als een doorn.

Een tweede buisvormig element 114 is coaxiaal aangebracht in het eerste buisvormige element 110. Het element 114 is gemaakt van een elektrisch geleidend substraat, dat passief blijft wanneer deze in contact komt met de oplossing, waarbij dit substraat bedekt is met een oppervlak 116 van een koolstof van het soort, zoals reeds eerder is aangegeven. Een motor 118 kan binnen het element 114 aangebracht zijn en doet dienst als pomp, waarbij de elektrolytstroom tussen het buitenoppervlak van het binnenelement 114 en het binnenoppervlak van het buitenste element 110 vloeit.

C o n c l u s i e s

1. Inrichting voor het terugwinnen van zilver uit een oplossing met behulp van elektroden, gekenmerkt door een elektrisch geleidend substraat, dat passief is wanneer deze in contact komt met de zilveroplossing; door middelen voor het toevoeren van een stroom aan het substraat; en door een grafietlaag dat op het substraat is aangebracht.
2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het substraat gemaakt is van titanium.
3. Inrichting volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de laag ongeveer 200 micron dik is.
4. Inrichting voor het terugwinnen van zilver uit een oplossing voorzien van elektroden, gekenmerkt door een eerste elektrode met een elektrisch geleidend substraat, dat uitsluitend passief wordt wanneer deze contact maakt met de oplossing en voorzien is van een koolstoflaag, dat op het substraat is aangebracht; door een tweede elektrode, gevormd van een materiaal, dat niet oplosbaar is in de oplossing; door middelen om de eerste en de tweede elektroden, die tegenover elkaar geplaatst zijn, op afstand van elkaar te houden; en door middelen voor het toevoeren van een spanning aan de elektroden, waarbij de spanning op de eerste elektrode groter is dan de spanning op de tweede elektrode.
5. Inrichting volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het substraat titanium is.
6. Inrichting volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de tweede elektrode gemaakt is van roestvrij staal.
7. Inrichting volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de elektroden in hoofdzaak vlak zijn.
8. Inrichting volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de elektroden een aantal openingen bezit; een aantal afstandhouders om de elektroden op afstand te houden, waarbij de afstandhouders aangebracht zijn in de opening gevormd door de beide elektroden.
9. Stelsel volgens conclusie 4, gekenmerkt door een tweetal co-axiaal aangebrachte buisvormige elementen, teneinde een vloeistofbaan te vormen tussen het buitenoppervlak van één der elementen en

het binnenoppervlak van het andere element, waarbij het buiten- en het binnenoppervlak van de respectieve elementen dienst doen als elektroden.

5 10. Inrichting voor het terugwinnen van zilver, gekenmerkt door een eerste buisvormig element, waarvan het binnenoppervlak een eerste elektrode vormt; door een tweede buisvormig element, waarvan het buitenoppervlak een tweede elektrode vormt en welk tweede element coaxiaal past binnen het eerste element, waarbij de beide elementen tussen de tegenover elkaar gelegen elektroden een vloeistofdoorgang vormen, waarbij één van de elektroden de anode is en bestaat uit een elektrisch geleidend substraat met een laag dat niet oplost in de oplossing, en waarbij de andere elektrode de kathode is gemaakt van een elektrisch geleidend materiaal; door 10 middelen voor het toevoeren van een spanning aan de beide elektrodeoppervlakken; en een pomp voor het doen stromen van de oplossing tussen de beide elektroden, waarbij tenminste het spanningsmiddel of de pomp binnen het tweede buisvormige element is aangebracht.

15 11. Inrichting volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het anodesubstraat geselecteerd is uit de groep van roestvrij staal en titanium.

20 12. Inrichting volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de anode voorzien is van een grafietlaag.

13. Inrichting volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de kathode gemaakt is van roestvrij staal.

25 14. Inrichting volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat ten minste één van de buisvormige elementen gemaakt is van een plastic en voorzien is van een laag elektrodemateriaal.

15. Inrichting volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de pomp voorzien is van een motor, dat binnen het tweede buisvormige 30 element is aangebracht.

Fig-1

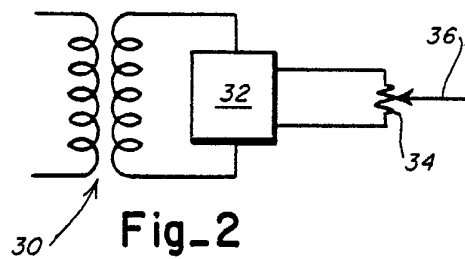
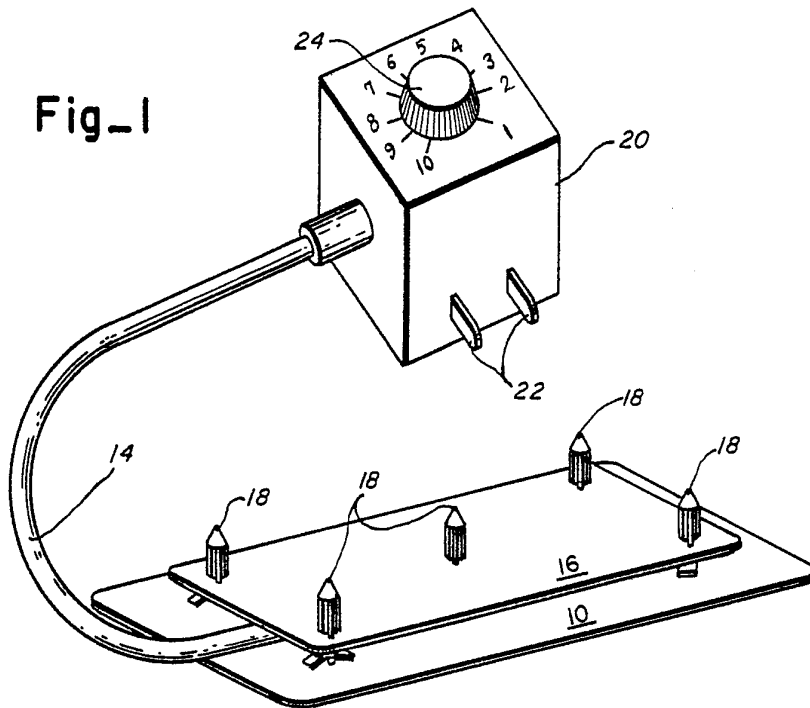


Fig-2

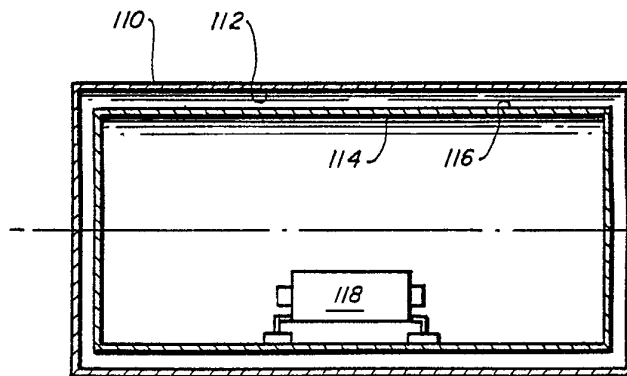


Fig-3

800 13 06