

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83810013.9

51 Int. Cl.³: C 25 C 7/06
 C 25 C 7/08

22 Anmeldetag: 13.01.83

30 Priorität: 19.01.82 GB 8201367
 11.03.82 GB 8207061

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 27.07.83 Patentblatt 83/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentabteilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Blake, Colin Charles
 23 Sutton Road
 Rochford Essex(GB)

72 Erfinder: Goodall, Charles Clifford Owen
 2 Inverness Drive
 Hainault, Ilford, Essex(GB)

54 **Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle und deren Betrieb.**

57 Eine elektrolytische Metallrückgewinnungszelle besitzt ein Gehäuse (1,2) mit Einlaß (4) und Auslaß für eine Lösung, aus der Metall rückgewonnen werden soll, sowie eine im Gehäuse drehbar gelagerte zylindrische Kathode (9). Das Gehäuse enthält eine Anode (7) und ein Schneidmesser (22), welches so befestigt ist, daß es in der Lage ist, beim Betrieb der Zelle auf der gesamten Seitenfläche der Kathode abgeschiedenes Metall zu entfernen. Um den Betrieb der Zelle zu steuern sind elektrische Mittel zum Antrieb des Schneidmessers in vorbestimmten Zeitabschnitten ohne Berücksichtigung der Elektrolysebedingungen und zum Betätigen des Schneidmessers (22), wenn das überwachte Kathodenpotential um einen vorbestimmten Betrag von einem Sollwert abweicht, vorgesehen.

Hierdurch wird die Verwendung von früher vorgeschlagenen Abkratzen vermieden, und die Zelle läßt sich leicht sowohl unter stationären Elektrolysebedingungen als auch bei starken Schwankungen in der Metallionenkonzentration der Lösung betreiben.

Die Zelle und deren Betrieb sind bei Verwendung zur Rückgewinnung von Silber aus verbrauchten photographischen Fixierlösungen beschrieben, doch können sie auch zur Wiedergewinnung anderer Metalle angewendet werden.

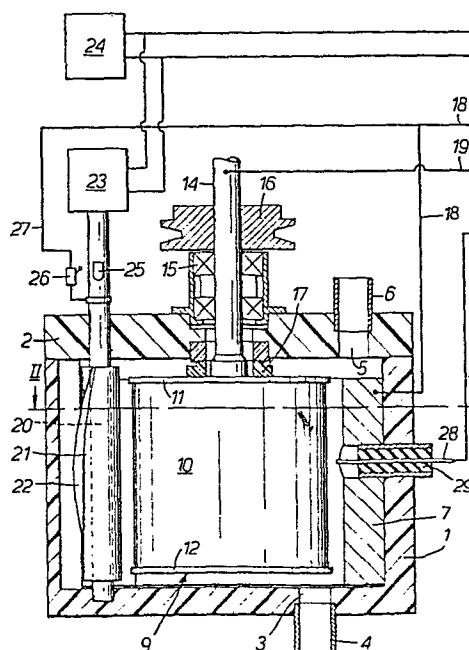


FIG. 1.

- 1 -

87-13763/+

Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle und deren Betrieb.

Die Erfindung betrifft eine elektrolytische Metallrückgewinnungszelle von der im Oberbegriff des Patentanspruches 1 beschriebenen Art und deren Betrieb.

Ein Artikel von D. R. Gabe im Journal of Applied Electrochemistry 4, (1914) Seiten 91-108 beschreibt eine drehbare zylindrische Elektrode, die als elektrolytische Zelle für die Rückgewinnung von Metallen verwendbar ist. Andere Elektrolysierzellen mit rotierender Kathode sind in den US-PSen 1 535 577 und 3 560 366 sowie in der FR-PS 2 449 734 beschrieben.

Ein Verfahren zur Verwendung einer elektrolytischen Zelle mit rotierender zylindrischer Kathode in solcher Weise, daß das Metall auf der sich drehenden zylindrischen Kathode in Pulverform niedergeschlagen wird, wird in der GB-PS 1 505 736 beschrieben. Die Zelle umfaßt eine zylindrische Kathode, die in einem Gehäuse drehbar gelagert ist, welches einen Einlaß und einen Auslaß für die Lösung, aus welcher Metall wiederzugewinnen ist, sowie eine Anode und eine Einrichtung zum Entfernen von auf der Kathode in Pulverform abgesetztem Metall aufweist.

- 2 -

Die in dieser GB-PS beschriebene Zelle wurde in der Praxis insbesondere für die Wiedergewinnung von Silber aus verbrauchten photographischen Behandlungslösungen verwendet. Wird die Zelle in der in der GB-PS beschriebenen Weise benutzt, so sammelt sich Silber als pulverförmiger Niederschlag auf der rotierenden Kathode an und wird durch einen Abkratzer entfernt, der mit der Kathode während deren Drehung in Eingriff steht. Jedoch ist die Methode, den pulverförmigen Metallniederschlag von der sich drehenden Kathode mittels eines Abkratzers zu entfernen, nicht besonders wirkungsvoll, und in der Tat bringt die Verwendung des Abkratzers einige Nachteile mit sich, insbesondere eine übermäßige Beanspruchung der Lagerung des Abkratzers bei stärkerer Ablagerung von Metall auf der rotierenden Kathode.

Der oben erwähnte Artikel von Gabe zeigt, daß die auf einer rotierenden zylindrischen Kathode erreichbare Stromdichte für eine gegebene Zelle angenähert durch die Funktion

$$I = K \cdot C \cdot V^X$$

wiedergegeben wird, in welcher

I die bei der elektrolytischen Abscheidung des Metalls angewandte Ist-Stromstärke in Ampères

C die Metallionenkonzentration in Mol je cm^3 ,

V die Umfangsgeschwindigkeit der zylindrischen Elektrode,

X einen Exponenten, der unter den für das Niederschlagen des Metalls in Pulverform erforderlichen Bedingungen zwischen 0,7 und 1,0, vorzugsweise aber zwischen 0,80 und 0,85 festgestellt wurde, und

- 3 -

K eine von den Dimensionen der Zelle abhängige
Konstante

bedeutet.

Aus dieser Funktion ergibt sich, daß der durch die Zelle
fließende Strom mit der Metallionenkonzentration
schwankt und durch

- (1) Herabsetzen der Zylinderdrehzahl V ,
 - (2) Verwendung einer kleineren Kathode, wodurch der
Wert von K verkleinert wird, oder
 - (3) Herabsetzen des Wertes von x
- erniedrigt werden kann.

Eine Abänderung der Drehzahl des Zylinders bietet keine
praktische Lösung, da es erforderlich wäre, auch die
Metallionenkonzentration ständig zu überwachen und den
Wert von V entsprechend anzupassen. Die Verwendung einer
Kathode mit kleineren Abmessungen würde zu einer merk-
lichen Herabsetzung des Stromes bei niedrigeren Konzen-
trationen an Metall führen, während es jedoch erwünscht
ist, maximalen Strom auch bei niedrigen Konzentrationen
aufrecht zu erhalten. Es wurde nun gefunden, daß ein
Verkleinern des Exponenten x das wirksamste Mittel ist,
um den durch die Zelle fließenden Strom bei hohen Kon-
zentrationen zu kompensieren; dies wird durch Entfernen
des abgesetzten pulverförmigen Metalls erreicht, was
eine bedeutende Änderung des wirksamen Bereichs der
Kathodenoberfläche bewirkt. Dieses Entfernen wird mit-
tels des in der GB-PS 1 505 736 beschriebenen, in der
Zelle vorgesehenen Abkratzers durchgeführt, und da der
Abkratzer dazu dient, das niedergeschlagene Metallpulver
kontinuierlich zu entfernen, werden wesentliche Schwan-
kungen der Stromstärke vermieden.

Wie oben angedeutet, bringt die Verwendung des Abkratzers gewisse Nachteile mit sich, jedoch wäre die Steuerung der Zelle ohne die Verwendung eines solchen nur schwierig zu erreichen. Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, diese beiden einander entgegenstehenden Forderungen mit einander in Einklang zu bringen.

Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird dies bei einer Zelle der eingangs beschriebenen Art durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 beschriebenen Merkmale erreicht.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird dies durch ein Verfahren zum Betrieb der vorgenannten Zelle erreicht, welches die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 7 beschriebenen Maßnahmen umfaßt.

Die Anwendung einer schneidenden an Stelle einer abkratzenden Einwirkung verhindert den allmählichen Aufbau dickerer Metallablagerungen auf der rotierenden Kathode, wie er durch das Hinweggleiten des Abkratzers über härtere oder stärker haftende Ablagerungen erfolgen könnte. Die Inbetriebnahme des Schneidmessers während vorher bestimmter Zeitabschnitte dürfte im Normalfall zur Steuerung des Stromes genügen, vorausgesetzt, daß die Zeitabschnitte in Abhängigkeit von den Parametern der Zelle gewählt werden. Um jedoch möglichen Schwankungen in der Metallionenkonzentration oder anderen Änderungen in den Bedingungen der Elektrolyse Rechnung zu tragen, wird die Zelle ständig durch Kontrolle des Kathodenpotentials und Erzeugung eines aufgedrängten Signals bei Abweichen des kontrollierten Potentials von einem Sollwert überwacht. Das übersteuernde Signal wird dann verwendet, um das Schneidmesser in Betrieb zu setzen und in der Zelle die

Sollbedingungen für deren Betrieb wiederherzustellen, unabhängig vom normalen, durch ein Zeitwerk geregelten Betrieb.

Weitere Merkmale und Ziele der Erfindung in ihren beiden Aspekten sind aus den Unteransprüchen zu ersehen.

Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung, welche eine Ausführungsform der Erfindung veranschaulicht, näher erläutert.

In der Zeichnung bedeuten:

Fig. 1 einen senkrechten Axialschnitt durch eine elektrolytische Metallrückgewinnungszelle,

Fig. 2 einen horizontalen Schnitt durch die Zelle entlang der Ebene II-II in Fig. 1, und

Fig. 3 ein Schaltbild.

In den Figuren 1 und 2 ist eine elektrolytische Metallrückgewinnungszelle gezeigt, die einen zylindrischen, napfförmigen Gehäuseteil 1 umfaßt, der durch einen Deckel 2 flüssigkeitsdicht verschlossen ist, so daß beide Teile ein äußeres Gehäuse der Zelle darstellen, das vorzugsweise aus Kunststoff wie z.B. Polyvinylchlorid gefertigt ist.

Der Boden des Gehäuseteils 1 ist mit einer Durchlaßöffnung 3 versehen, in welche ein Einlaßstutzen 4 eingesetzt ist, während der Deckel 2 ebenfalls eine Durchlaßöffnung 5 mit in sie eingesetztem Auslaßstutzen 6 aufweist. Eine weitgehend ringförmige, zylindrische Graphitanode 7 ist an der Innenwandfläche des Gehäuseteils 1 mit diesem coaxial befestigt und weist einen axialen Spalt 8 auf, so daß die Anode im Querschnitt der Gestalt eines Hufeisens nahekommt.

Eine zylindrische Kathode 9 ist drehbar im Zellengehäuse gelagert und umfaßt einen Hohlzylinder 10 aus nichtrostendem Stahl, der an seinen Enden mit Kunststoffverschlußkappen 11 verschlossen ist, die mit Paßsitz in den Zylinder hineinpassen, aber nach außen vorstehende Flansche 12 besitzen, deren Durchmesser etwas größer ist als derjenige des Zylinders. Die Kathode ist auf einer Antriebswelle 14 montiert, die in auf dem Deckel 2 angebrachten Lagern 15 getragen wird und die durch außerhalb der Zelle gelegene Antriebsmittel (nicht gezeigt) über eine Riemenscheibe 16 angetrieben wird. Die Antriebswelle 14 ist durch Flächen-dichtungen 17 gegen das Innere des Zellgehäuseteils 1 abgedichtet.

Die Anode 7 und die Kathode 10 sind über bei 18 bzw. 19 in Fig. 1 angedeutete elektrische Leitungen mit einer festen Spannungsquelle verbunden, wie dies weiter unten im Zusammenhang mit Fig. 3 beschrieben wird.

Eine drehbare Schneidmesserträgerwelle 20 erstreckt sich achsparallel mit der Antriebswelle 14 und der Kathode 9 durch den Deckel 2 hindurch und liegt im wesentlichen mittig im Anodenspalt 8. Die Welle 20 trägt einen zylindrischen Schneidmesserhalter 21, auf welchem ein Schneidmesser 22 angebracht ist. Die Welle 20 und der Halter 21 sind vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl und das Schneidmesser aus Stellite-Stahl gefertigt. Das Schneidmesser weist dreieckförmigen Querschnitt auf und erstreckt sich schraubenlinienförmig längs des Schneidmesserhalters. Aus weiter unten noch zu erläuternden Gründen erstreckt sich diese Schraubenlinie nicht völlig um den Umfang des Schneidmesserhalters herum, sondern vielmehr nur um einen Teil dieses Umfangs, vorzugsweise entsprechend einem Winkel von etwa 120 bis 180°.

Die Welle 20 wird mittels eines elektrischen Schneidmesserantriebsmotors 23 unter Steuerung durch ein Zeitwerk 24 in Drehung versetzt und ist mit einem Nocken 25 versehen, der einen in einer von der Anodenleitung 18 zur Welle 20 führenden Leitung 27 angeordneten Mikroschalter 26 betätigt, wobei zu Beginn der Drehung der Welle 20 der Nocken 25 den Mikroschalter 26 unter Aufgabe eines Anodenstromimpulses auf die Welle 20 und damit zum Schneidmesser 20 schaltet.

Die Sonde 28 einer gesättigten Kalomelelektrode wird durch eine Öffnung in der Seitenwand des Gehäuseteils 1 und eine mit dieser Öffnung fluchtende Öffnung in der Anode 7 hindurchgeführt und ist darin mittels einer Dichtung 29 abgedichtet. Das Ende der Sonde ist auf einen bestimmten Abstand vom Kathodenzyylinder 10 eingestellt.

Die Zellspannung oder das Elektrodenpotential wird in bekannter Weise durch einen Potentiostaten unter Verwendung einer Kalomelelektrode als Bezugselektrode gesteuert. Fig. 3 zeigt das Schaltbild einer elektrischen Anordnung zum Zwecke einer solchen Steuerung der Zelle. Die elektrolytische Rückgewinnungszelle E ist in gestrichelten Umrissen in der Mitte der Figur gezeigt und umfaßt die Anode 7, die Kathode 9 und das Schneidmesser 22. Die Anode und die Kathode sind über elektrischen Leitungen mit einer stabilisierten Stromquelle SPS verbunden. Ein Millivoltmeter MV zeigt ein Signal an, das die Potentialdifferenz zwischen dem durch die Sonde 28 festgestellten Potential der Kalomelelektrode und dem an der Kathode 9 ^{angibt} erzeugten Potential/. Die Potentialdifferenz wird ebenfalls auf eine Trennstufe BA gegeben und durch eine Rückkoppelungsschleife FBL zu der stabilisierten Stromquelle SPS übertragen. Die Trennstufe BA, die Rückkoppelungs-

schleife FBL und die stabilisierte Stromquelle SPS stellen zusammen einen Potentiostaten P dar, der zur Stabilisierung des Potentials der Kathode 9 in Bezug auf die Kalomelelektrode dient.

Das Schneidmesser 22 ist in Fig. 3 als durch den Schneidmesserantriebsmotor 23 unter Steuerung sowohl durch das Zeitwerk 24 als auch durch den Grenzsinalverstärker LSA in Betrieb setzbar dargestellt. Der Grenzsinalverstärker LSA ist mit dem Output der Trennstufe BA verbunden und so angeordnet, daß beim Absinken des Sondenpotentials unter die auf dem Grenzsinalverstärker LSA eingestellte Grenze dieser Verstärker den Schneidmesserantriebsmotor 23 ohne Berücksichtigung des Standes des Zeitwerks 24 in Betrieb setzt.

Die oben beschriebene elektrolytische Metallrückgewinnungszelle soll Metall elektrolytisch aus einer das Metall enthaltenden Lösung zurückgewinnen und ist besonders geeignet für die Rückgewinnung von Silbermetall aus verbrauchten photographischen Behandlungslösungen. Die Lösung wird in die Zelle durch den Einlaßstutzen 4 eingeführt und verläßt sie wieder durch den Auslaßstutzen 6, wobei sie mehrmals hintereinander im Kreislauf durch die Zelle geführt werden kann, bis die Rückgewinnung vollständig ist.

Die Zelle verwendet für die Rückgewinnung eine rotierende zylinderförmige Kathode 9, deren Betrieb in der Literatur beschrieben wurde. Kurz gesagt wird beim Betrieb einer solchen Zelle die Kathode in Drehung versetzt und Metall als Pulver auf ihr niedergeschlagen, wobei die Elektrolysebedingungen so gewählt werden, daß das Metall als von der Kathode entfernbare Pulver abgesetzt wird. Das Abscheiden von Silber auf der sich drehenden zylindrischen Kathode hat die Vorteile, einmal daß die Zelle so gebaut

werden kann, daß sie eine hohe Rückgewinnungskapazität im Verhältnis zu ihrer Größe besitzt, und zum anderen, daß das Pulver leicht von dem sich drehenden Zylinder entfernt und anschließend durch Filtern abgetrennt werden kann.

Bei der Vorbereitung der vorliegenden Zelle zur Inbetriebnahme wird die Zelle mit einer Silbersalzlösung gefüllt, und die Elektrolysebedingungen werden zunächst so gewählt, daß bei der Drehung der Kathode diese mit einer dünnen Silberschicht "hartplattiert" wird. Die Zelle ist dann fertig zur Inbetriebnahme, und die zu behandelnde Lösung wird durch die Zelle geführt, die Kathode in Drehung versetzt, und die Elektrolysebedingungen werden ^{nun}so gewählt, daß das Silber in Pulverform auf der rotierenden Kathode abgesetzt wird. In regelmäßigen Zeiträumen, die durch die Einstellung des Zeitwerks 24 bestimmt werden, wird der Schneidmesserantriebsmotor 23 eingeschaltet, um die Welle 20 in Drehung zu versetzen und abgesetztes Silberpulver durch das Schneidmesser 22 von der Kathode zu entfernen, worauf das Pulver aus der Zelle durch den Auslaßstutzen 6 herausgespült und in einem geeigneten Filter gesammelt wird.

Fig. 2 zeigt das Schneidmesser 22 und die Welle 21 stillstehend, wobei zu erkennen ist, daß das Schneidmesser 22 schraubenlinienförmig um denjenigen Teil des Schneidmesserhalters 21 verläuft, der von der Kathode weg gelegen ist. Der radiale Abstand von der Mitte der Schneidmesserwelle 20 bis zum am nächsten gelegenen Punkt der Kante des Flansches 12 der Endkappe 11 ist gleich dem radialen Abstand von der Mitte der Antriebswelle 20 bis zum am weitesten außen gelegenen Teil des Schneidmessers 22. Hierdurch entfernt das Schneidmesser 22 bei seiner Drehung vom Kathodenzyylinder 10 alles darauf abgesetzte Silber, das über einen gedachten Zylindermantel herausragt, der durch

die Kanten der beiden Flansche 12 definiert ist. In der Praxis ragen nun die Flansche 12 um ein gewisses Stück über den Zylinder 10 der Kathode 9 hinaus, was die Ausbildung der oben erwähnten "hartplattierten" Metallschicht und den Verbleib einer sehr dünnen Schicht von auf ihr abgesetztem Pulver gestattet. Da die Endkappen 11 aus Kunststoff bestehen, ist leicht einzusehen, daß sie nicht genau dimensioniert werden müssen, da die erste Umdrehung des Schneidmessers 22 die Kanten der Flansche 12 bis auf den geforderten Durchmesser abrasiert. Die Kathode rotiert mit einer konstanten Drehzahl die von 200 bis 2000 U/min. betragen kann, wobei beim praktischen Betrieb etwa 1000 U/min. bevorzugt werden. Da die Kathode mit verhältnismäßig hoher Drehzahl rotiert, ist klar, daß die Gefahr einer Beschädigung der Kathode durch das Schneidmesser um so geringer ist, je langsamer das Schneidmesser rotiert. Doch ist es erwünscht, das abgesetzte Silber von der gesamten Oberfläche der Kathode möglichst schnell zu entfernen, damit die Elektrolysebedingungen so weit wie möglich unverändert bleiben. Eine geeignete Drehzahl für die Welle 20 und das Schneidmesser liegt bei $1/4$ bis 3 U./min. Dabei sind das Zeitwerk 24 und der Schneidmesserantriebsmotor 23 so eingestellt, daß sie die Welle 20 eine ganze Umdrehung oder eine ganzzahlige Anzahl von Umdrehungen ausführen lassen, so daß bei jeder Umdrehung Schneidmesser und Welle wieder dieselbe Ruhestellung einnehmen wie sie in Fig. 2 gezeigt ist.

Als ein wichtiges Merkmal des Schneidmessers macht dieses bei seiner Drehung und beim Entfernen von Metall von der Kathode nur punktförmigen Kontakt mit dem Metall. Dies verringert die Beanspruchung des Messers und stellt sicher, daß Metall durch das Messer von der Kathode entfernt werden kann, auch wenn die Elektrolysebedingungen nicht rich-

tig gewählt wurden oder Schwankungen unterworfen sind und das Silber auf der Kathode nicht in Pulverform sondern als zusammenhängender Überzug abgesetzt wurde.

Ein weiteres Merkmal, das dazu beiträgt, die Schneidkraft zu beeinflussen, wird durch den Steigungswinkel des schraubenlinienförmigen Schneidmessers um den Messerhalter 21 herum gebildet, wobei ein größerer Steigungswinkel die Beanspruchung des Messers verringert. Jedoch ist es, wie oben erwähnt, notwendig, genügend Raum zwischen dem Schneidmesserhalter 21 und der Kathode vorzusehen, so daß sich eine Schicht von abgesetztem Metall ausbilden kann, in die das Messer hineinzuschneiden vermag. Daher soll das schraubenlinienförmige Messer sich nicht vollständig um den Umfang des Messerhalters herum erstrecken, sondern es wurde gefunden, daß eine Messerlänge über einen Umfangswinkel von 120° bis 180° einen brauchbaren Kompromiß zwischen den beiden einander entgegenstehenden Forderungen darstellt.

Während das Silber sich absetzt, ist es unvermeidlich, daß auch etwas davon auf dem Schneidmesser und auf dem Messerhalter niedergeschlagen wird. Um die Ausbildung einer solchen Silberschicht zu verhindern, betätigt der Nocken 25 bei jedem neuen Indrehungversetzen der Messerantriebswelle einen Mikroschalter 26, der einen Anodenimpuls durch Halter und Messer sendet, wodurch aus der Lösung auf den letzteren abgeschiedenes Silber wieder in Lösung geht. Wie in Fig. 1 gezeigt, wird der Anodenimpuls direkt von der Anode geliefert.

Es wurde gefunden, daß das Betriebspotential der rotierenden zylindrischen Kathode der wichtigste Faktor ist, um sicherzustellen, daß das Silber elektrolytisch als Pulver ausgeschieden wird. Hierzu ist es erforderlich, das elek-

trische Potential auf der rotierenden zylindrischen Kathode auf einem konstanten Wert oder innerhalb bestimmter Grenzen gegenüber der Bezugselektrode zu halten. Dies wird durch den Potentiostaten P bewirkt, der kontinuierlich das Potential der Kathode gegenüber der Bezugselektrode stabilisiert.

Um einen pulverförmigen Niederschlag von Metall zu erzeugen, muß dem Potential in Kathodennähe, das von der Sonde der Bezugselektrode gemessen wird, ein über dem Kathodenpotential liegender Wert erteilt werden, der vom Metall und vom Abstand zwischen Sonde und Kathodenoberfläche abhängt. Die Sonde 28 der Bezugselektrode RE ist daher mit ihrem einen Ende so nahe wie möglich an der Kathodenoberfläche, d.h. an der/die Kanten der Flansche 12 definier^{durch}ten Zylindermantelfläche gelegen, und so weit wie möglich entfernt vom Einfluß der Anode.

Während der elektrolytischen Abscheidung des Metalls wächst der dabei verwendete Strom an, in dem Maße wie sich die Metallschicht auf der Kathode verdickt, oder wenn die Metallionenkonzentration in der Lösung plötzlich erhöht wird. Die Erhöhung der Stromstärke verursacht eine erhöhte Belastung der Stromquelle, und die elektrolytische Abscheidung kann dann nur bei verstärkter Stromquelle fortgesetzt werden. Jedoch setzt der Potentiostat einer solchen Erhöhung der Stromzufuhr Grenzen. Offenbar bedingt eine Erhöhung der Ausgangsleistung des Potentiostaten auch eine Steigerung der Kosten für die verwendeten Komponenten und der Kompliziertheit der Anlage. Es ist daher erwünscht, die Ausgangsleistung möglichst niedrig zu halten.

Wie oben gezeigt, kann der bei der elektrolytischen Abscheidung verwendete Strom durch Entfernen des abgeschiedenen Metalls gesteuert werden. So wird in der vorliegenden Zelle die Steuerung des Stromes durch die Betätigung des Schneidmessers 22 erreicht, und diese kann erfolgen, wenn ein maximaler, vorher gewählter Stromwert erreicht wird. Da jedoch der Zeitraum, in welchem dieser Wert erreicht wird, u.a. von der Metallionenkonzentration abhängigen Schwankungen unterworfen ist, und da dies die Dicke und in gewissem Ausmaß auch die Art der Abscheidung beeinflusst, wird ihr Entfernen gemäß der Erfindung durch die Inbetriebnahme des Schneidmessers während vorbestimmten Zeitabschnitten bewirkt, die gewählt werden, um sicherzustellen, daß der vorgewählte Maximalstrom nie erreicht wird.

Jedoch können plötzliche Änderungen in der Konzentration oder anderen Bedingungen auf die Zelle in solchem Grade einwirken, daß der vorgewählte Maximalstromwert zwischen zwei aufeinanderfolgenden Inbetriebsetzungen der Schneidvorrichtung erreicht wird, was zu einer Sperrung der Stromzufuhr und zu einem hieraus resultierendem Verfall des Kathodenpotentials gegenüber der Bezugselektrode führt. Um das Auftreten dieses Zustandes zu vermeiden, wird der Wert des Kathodenpotentials laufend durch das Millivoltmeter MV überwacht, und jede bedeutendere Abweichung vom Sollbetriebspotential erzeugt durch die Trennstufe BA hindurch ein Signal, welches auf den Grenzschaltungsverstärker LSA gegeben wird, der direkt den Messerantriebsmotor 23 in Betrieb setzt und veranlaßt, daß das Schneidmesser eine oder eine Anzahl von vollständigen Umdrehungen ausführt, bis das Kathodenpotential wieder auf seinen Sollwert gebracht ist.

Hieraus ist ersichtlich, daß auf diese Weise eine sehr bedeutende Modulation des durch die elektrolytische Zelle fließenden Stromes erreicht werden kann, wodurch die Metallionenkonzentration in der zu behandelnden Lösung in einem großen Bereich bewältigt werden kann, ohne daß es notwendig wäre, den Betriebsbereich der Gleichstromquelle und des Potentiostaten zu erweitern. Es wurde gefunden, daß die Zelle nach der Erfindung zur Behandlung verbrauchter photographischer Fixierlösungen mit verhältnismäßig hohen Silberkonzentrationen unter Verwendung einer mäßigen Stromzufuhr befähigt ist. Ist kein in der oben beschriebenen Weise arbeitendes Schneidmesser vorhanden, so ist eine sehr viel größere Stromzufuhr verbunden mit bedeutend höheren Ausrüstungskosten erforderlich, um die gleichen Lösungen zu verarbeiten.

Man kann sich fragen, warum nicht eine Stromquelle geringerer Ausgangsleistung zusammen mit einer Strombegrenzungseinrichtung verwendet wird. Wie oben erläutert, würde eine solche Arbeitsweise jedoch bei höheren Metallionenkonzentrationen zum Verfall des Kathodenpotentials führen.

Bei fortgesetztem Betrieb der Zelle bei solchem unterdrücktem Potential würde die Abscheidung des Metalls nicht länger als Pulver erfolgen. Nach der vorliegenden Erfindung wird das Kathodenpotential bei Betätigung des Schneidmessers unverzüglich wieder auf seinen Sollwert angehoben.

Während die Erfindung insbesondere in Bezug auf die elektrolytische Abscheidung von Silber bei der Silberrückgewinnung aus verbrauchten photographischen Fixierlösungen beschrieben wurde, ist sie auch auf die elektrolytische Abscheidung, Wiedergewinnung und elektrolytische Herstellung von anderen Metallen anwendbar.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle mit einem mit Einlaß (4) und Auslaß (6) für eine das rückzugewinnende Metall enthaltende Lösung versehenen Gehäuse (1,2), in welchem eine Anode (7), eine im Gehäuse drehbar gelagerte zylindrische Kathode (9) und eine Einrichtung (20,21,22) zum Entfernen von auf der Kathode in Pulverform abgeschiedenem Metall untergebracht sind, d a ß d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß die Metallentferneinrichtung (20,21,22) ein Schneidmesser (22) umfaßt, das beim Betrieb der Zelle von der gesamten Kathodenoberfläche (10) auf dieser abgeschiedenes Metall zu entfernen vermag, und daß elektrische Mittel zum Betrieb des Schneidmessers (22) in vorbestimmten Zeitabschnitten sowie stets, wenn ein überwachtes Kathodenpotential um einen vorbestimmten Betrag von einem Sollwert abweicht, vorgesehen sind.

2. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schneidmesser (22) auf einem durch Antriebsmittel (23) rotierbaren Wellenelement (20) angebracht ist und sich in einem mindestens der Länge der Kathode (9) entsprechenden Bereich schraubenlinienförmig um einen Teil des Umfangs des Wellenelements (20) erstreckt, wobei das Schneidmesser (22) so angeordnet ist, daß in Ruhestellung der vom Schneidmesser freie Längsbereich des Wellenelements (20) der Kathode (9) mit Abstand zugewandt ist, und daß beim Drehen des Wellenelements (20) das Schneidmesser (22) mit vorbestimmter Tiefe in auf der Kathode (9) abgelagertes Metall eindringt.

3. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schneidmesser (22) sich schraubenlinienförmig über einen Winkel von 120 bis 180° um den Umfang des Wellenelements (20) herum erstreckt.

4. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wellenelement (20) aus nichtrostendem Stahl und das Schneidmesser (22) aus Stellite-Stahl besteht.

5. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel (25,26) vorgesehen sind, durch die nach Inbetriebnahme der Antriebsmittel (23) anodische Impulse auf das Schneidmesser (22) gegeben werden können.

6. Elektrolytische Metallrückgewinnungszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Potentiostatschaltung (P) und eine Bezugselektrode (RE) zur Überwachung des Kathodenpotentials zur Einhaltung von dessen Sollwert vorgesehen sind.

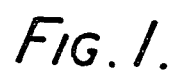
7. Verfahren zur Steuerung des Betriebes einer elektrolytischen Metallrückgewinnungszelle, in welcher eine rotierende zylindrische Kathode (9) mit einer Ionen des rückzugewinnenden Metalls enthaltenden Lösung unter solchen Bedingungen in Berührung gebracht wird, daß das Metall auf der rotierenden Kathode (9) in Pulverform abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sollwert des Kathodenpotentials gegenüber einer Bezugselektrode überwacht wird, daß Schneidmittel (20,21,22) zum Entfernen des auf der gesamten Seitenfläche der Kathode abgeschiedenen Metalls in vorbestimmten Zeitabständen

ohne Berücksichtigung des Kathodenpotential in Betrieb gesetzt werden, und daß ein aufgedrängtes Signal zur Inbetriebnahme der Schneidmittel (20,21,22) erzeugt wird, wenn das überwachte Kathodenpotential um einen vorbestimmten Betrag vom Sollwert abweicht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneidmittel (20,21,22) ein antreibbares Wellenelement (20) und ein Schneidmesser (22) umfassen, welches sich in einem zumindest der Länge der Kathode (9) entsprechenden Bereich schraubenlinienförmig um einen Teil des Umfangs des Wellenelements (20) erstreckt, daß die Kathode (9) mit einer Drehzahl von 200 bis 2000 U./min. gedreht wird, und daß in den vorbestimmten Zeitabschnitten das Wellenelement (20) eine vollständige Umdrehung in 1/4 bis 3 Minuten beschreibt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Schneidmesser (22) bei Beginn der Rotation des Wellenelements (20) anodische Impulse gegeben werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Silber, und die Lösung eine verbrauchte photographische Fixierlösung ist.



2/3

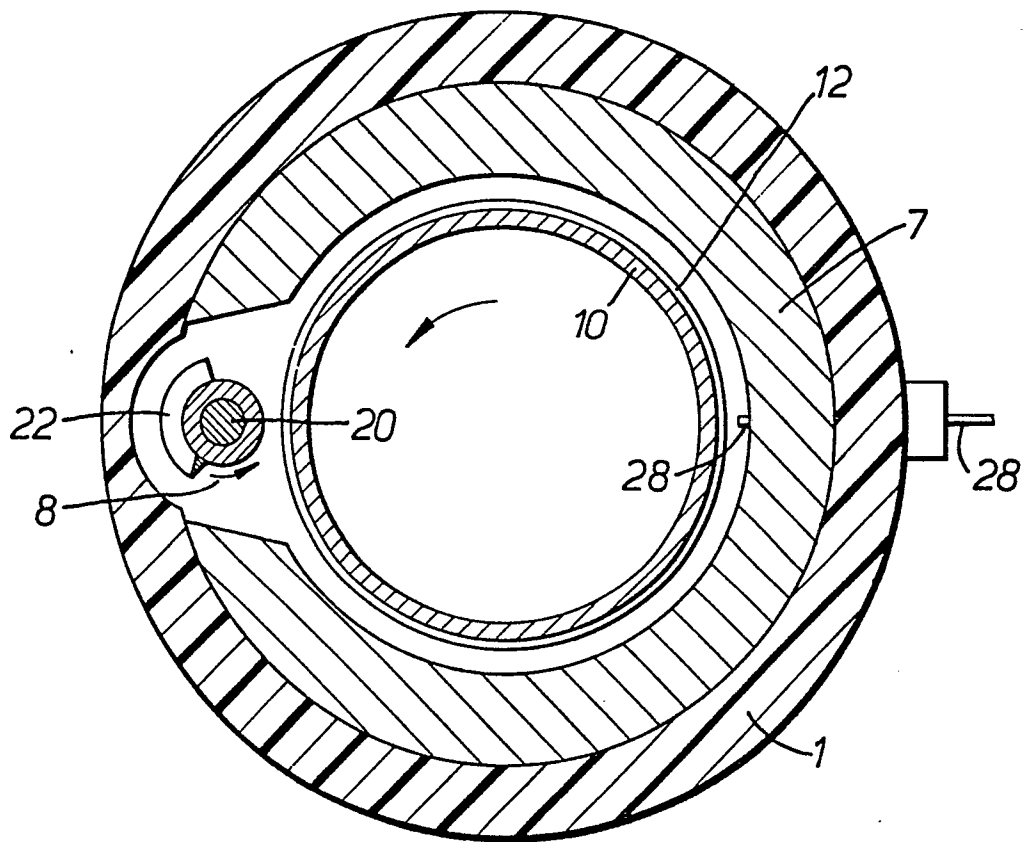


FIG. 2.

