



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: 0 217 429  
A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 86201440.4

㉓ Int. Cl. 4: C25C 7/02

㉒ Anmeldetag: 20.08.86

㉔ Priorität: 31.08.85 DE 3531176

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.04.87 Patentblatt 87/15

㉖ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

㉗ Anmelder: NORDDEUTSCHE AFFINERIE AG  
Alsterterrassse 2  
D-2000 Hamburg 36(DE)

㉘ Erfinder: Bartsch, Adalbert  
Hermannstrasse 22  
D-2091 Marxen(DE)  
Erfinder: van Sawilski, Joachim  
Lornsenstrasse 29  
D-2000 Hamburg 50(DE)  
Erfinder: Michalek, Bernd  
Lönsring 2a  
D-2105 Seevetal 2(DE)

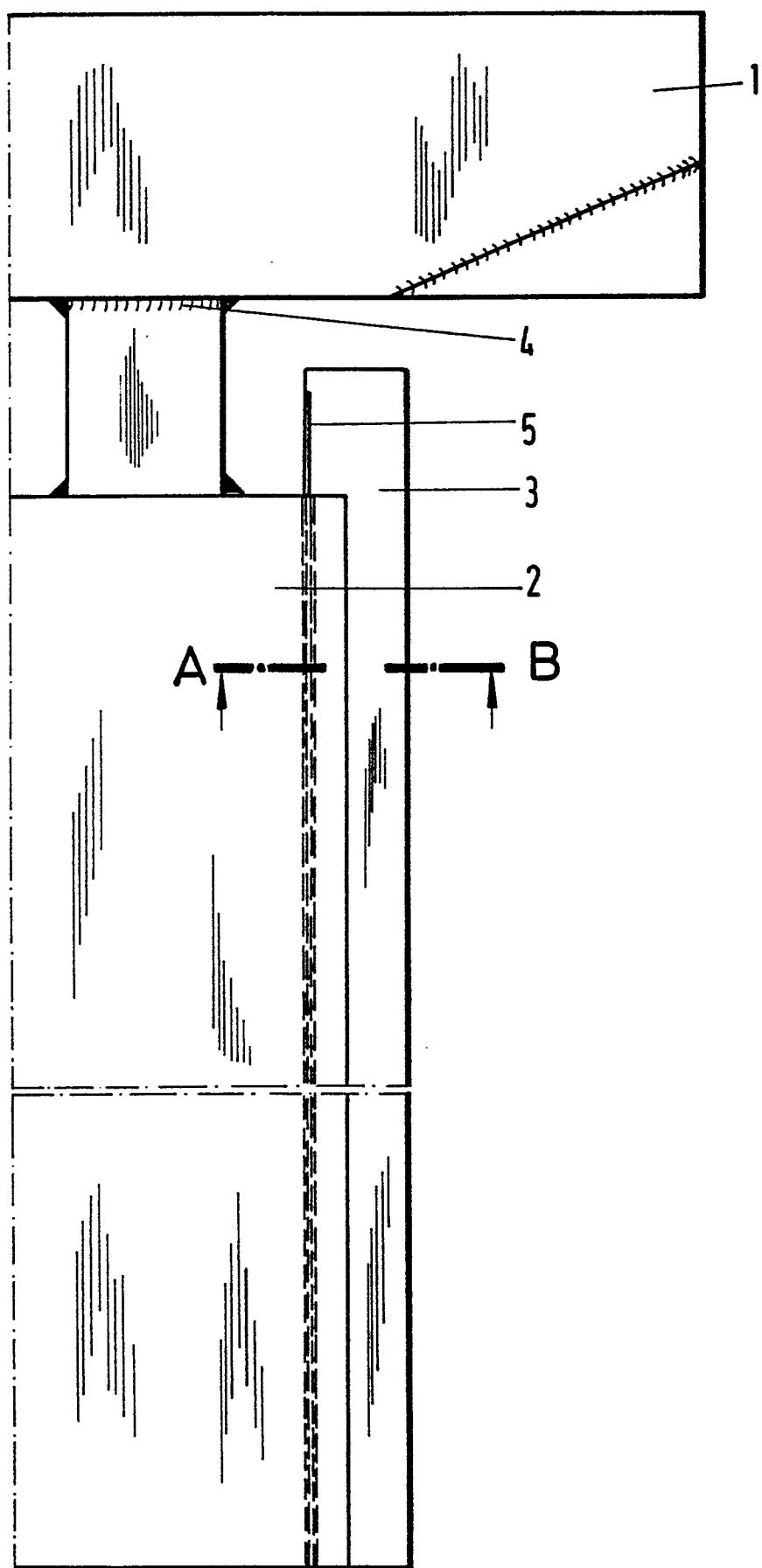
㉙ Vertreter: Rieger, Harald, Dr.  
Reuterweg 14  
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

㉚ Kathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer und Verfahren zu deren Herstellung.

㉛ Die Erfindung betrifft eine Kathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer, die mit einer Tragestange (1) und einem daran befestigten ebenen und zumindest an den vertikalen Längskanten mit elektrisch isolierendem Randstreifen (3) versehenen Ausgangsblech (2) aus Edelstahl ausgerüstet ist, wobei die Längskanten stirmseitig eine Nut mit darin eingepaßtem und die Kante auf deren gesamter Länge überstehendem Randstreifen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren aufweisen. Zur Verhinderung von Metallabscheidungen im kritischen Bereich ist der in einer schwabenschwanzartig geformten Nut eingepaßte isolierende Randstreifen durch Längsfaltung einer Polymerfolie (3) gebildet, in deren Faltung (Knick) ein Edelstahldraht (5) angeordnet ist und deren deckungsgleich übereinanderliegenden Folienhälften flüssigkeitsdicht miteinander verbunden sind. Die Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung der Kathode.

EP 0 217 429 A1

Fig.1



### Kathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft eine Dauerkathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer, die in senkrechter Anordnung in einen Elektrolyten eintaucht, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei der elektrolytischen Kupferraffination werden üblicherweise als Kathoden Ausgangsplatten bzw. -bleche aus Kupfer verwendet, die mit Trageschienen verbunden sind. Die Länge der Trageschienen ist größer als die Breite des Kathodenbleches, so daß die Enden der Trageschienen auf dem Zellenrand aufliegen können und der elektrische Kontakt herbeigeführt wird. Die Ausgangsplatte ist zusammen mit einem Paar von Anodenplatten aus nichtraffiniertem Kupfer senkrecht in den Elektrolyten einer elektrolytischen Zelle einge taucht, oder aber die Ausgangsplatte befindet sich zwischen einem Paar nichtlöslicher Anoden und ist mit diesen in den Elektrolyten einer Zelle für die elektrolytische Metallgewinnung eingetaucht. Ausgangsplatten aus Kupfer, sogenannte Startbleche, müssen speziell auf elektrolytischem Wege hergestellt werden und können nicht wiederverwendet werden, da das auf ihnen niedergeschlagene Kupfer nicht abgezogen werden kann. Diesem Nachteil hat man im Stand der Technik durch die Bereitstellung von Ausgangsblechen aus Titan oder Edelstahl als Kathoden (Dauerkathoden) abgeholfen. Aus DE-OS 30 03 927 ist insbesondere eine derartige Kathode aus Edelstahl bekannt, deren dauerhafte Oxidschicht das Entfernen des auf dem Blech niedergeschlagenen Kupfers erleichtert und vereinfacht und die dennoch die niedergeschlagene Kupferschicht während ihres Aufbaus genügend fixiert. Um das Kupfer einfach und insbesondere maschinell abheben zu können, darf der Kupferniederschlag nicht kontinuierlich die insbesondere senkrechten Kathodenkanten umgreifen. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten ist es gemäß DE-OS 30 03 927 bekannt, zumindest die zur Trageschiene senkrecht verlaufenden Seitenkanten der Ausgangsplatte mit einer längsgeschlitzten profilar tigen Leiste aus Kunststoff abzudecken. Die Profilleiste wird mittels Stiften aus Kunststoff sowie über zusätzliche Klebeverbindungen an der Ausgangsstelle festgehalten. Der Kunststoff der vorbekannten Leiste ist ein Gemisch aus Polycarbonat und einem AN/BD/ST-Copolymerisat.

Bei der aus DE-PS 28 43 279 bekannten Elektrode für die elektrolytische Abscheidung von Metallen, sind die Ecken der Metallplatte abgerundet und die Isolierung ist als durchgehender, um die abgerundeten Ecken gebogener Isolierstreifen ausgebildet, wobei das Material des Isolierstreifens, in entlang den Kanten eingeförmte Bohrungen, durch Warmpressung eingedrückt ist.

Aus FR-PS 2 388 062 ist eine Kathode für die elektrolytische Abscheidung von Metallen bekannt, die in ihren Randzonen stromseitig einen eingrasten Spalt aufweist, in den ein isolierender

- 5 Streifen aus Plastomeren oder Elastomeren fest eingebracht ist, z.B. durch Preßverformung. Der Isolierstreifen überragt mit seinem äußeren Teil die wulstartige Einfassung. Die Kathode für die Abscheidung von z.B. Kupfer kann aus Edelstahl bestehen. Die wulstartigen Halteflanken für den Isolierstreifen bewirken infolge unterschiedlichen Abstandes zur Anodenplatte par tielle Stromdichteerhöhungen und unerwünschte verstärkte Abscheidungen im Kantenzonenbereich. Darüber hinaus hat die Anordnung mangelnde Stabilität und die Herstellung ist aufwendig.

Die vorbekannten Einrichtungen, bei denen isolierende Werkstoffe in der Regel als vorgeformte Profile aus Kunststoff klemmend und/oder klebend über die Außenkanten der Elektrodenplatten aufgebracht und zum Teil zusätzlich, z.B. durch Nietreihen, mechanisch gesichert werden, weisen u.a. folgende Nachteile auf:

- 25 -Der zwischen Platte und Profil entstehende Spalt ist seiner Lage nach dem Ionenstrom zugekehrt.

-Kleber und Haftvermittler, die den Spalt zunächst füllen und die Haftung zwischen Metallplatte und Kunststoffprofil sicherstellen sollen, versagen bei längerem Einsatz chemisch, thermisch und mechanisch.

- 35 - Wegen der unterschiedlichen Wärmedehnung von Plattenwerkstoff und Isolierwerkstoff -(Kunststoffprofil) entstehen infolge des Temperaturwechsels im periodischen Betrieb der Elektrolysezelle Verformungen, Spaltbildung und Scherbrüche, hervorgerufen durch Spannungen, Kontraktion und Relaxation.

- Das Einwachsen des abgeschiedenen Kupfers unter das Isolierprofil und in den dem Ionenstrom zugekehrten Spalt führt zum Verhaken der gewonnenen Kathode und damit zu Schwierigkeiten beim Abziehen sowie zu einer zusätzlichen starken Belastung des Isoliermaterials.

- 50 -Wachstumsunregelmäßigkeiten sowie die Herausnahme defekter Elektroden führen zu Betriebszeitverlusten und einem relativ hohen Reparaturaufwand.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kathode für die galvanische Abscheidung von Kupfer bereitzustellen, bei der zwar die Vorteile der bekannten Elektroden mit isolierendem Randstreifen erhalten bleiben, jedoch die bekannten Nachteile, insbesondere die vorstehend aufgezeigten Nachteile, vermieden werden.

Zur Lösung der Aufgabe geht die Erfindung aus von einer Kathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer, mit einer Tragestange und einem daran befestigten ebenen und zumindest an den vertikalen Längskanten mit elektrisch isolierendem Randstreifen versehenen Ausgangsblech aus Edelstahl, wobei die Längskanten stirnseitig eine Nut mit darin eingepaßtem und die Kante auf deren gesamter Länge überstehendem Randstreifen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem eine Kathode der vorgenannten Art gemäß der Erfingung in der Weise ausgestaltet wird, daß der in einer - schwalbenschwanzartig geformten Nut eingepaßte isolierende Randstreifen durch Längsfaltung einer Polymerfolie gebildet ist, in deren Faltung (Knick) ein Edelstahldraht angeordnet ist und deren deckungsgleich übereinander liegende Folienhälften flüssigkeitsdicht miteinander verbunden sind.

Die Nuten haben zweckmäßig eine flache oder abgerundete Grundfläche. Die Nutflanken sind außen angefast und durch Präßverformung zu einem Schwalbenschwanzprofil gestaltet, dessen kleinere Öffnung etwa der Dicke der doppelten Folienstärke entspricht. Die schwalbenschwanzartig verformten Nutflanken und der einliegende isolierende Randstreifen sind im kritischen Bereich formschlüssig und flüssigkeitsdicht eingepaßt. Mit der flüssigkeitsdichten Verbindung der Folienhälften werden ein Eindringen von Elektrolyt und kristalline Abscheidungen verhindert.

Die flüssigkeitsdichte Verbindung kann eine Klebeverbindung oder eine Schweißverbindung sein. Dabei richtet sich die Verbindungsweise nach der Art des Werkstoffes, aus dem der Randstreifen gefertigt wird.

Der Werkstoff des Randstreifens ist ein elektrisch isolierendes Material aus natürlichen oder synthetischen Polymeren, beispielsweise Natur- oder Synthesekautschuk, wie Butadienhomopolymerisate, Copolymerisate oder Blockcopolymere des Butadiens mit ungesättigten Monomeren, wie Styrol oder Acrylnitril; halogenhaltige Kautschuke, wie Polychloropren; ferner thermoplastische Polymere, wie Polyolefine, Polycarbonat; halogenhaltige Polymerisate, wie Polymerisate oder Copolymerisate des Vinylchlorids oder Vinylidenchlorids; Polytetrafluoräthylen; Polyurethane.

Bevorzugtes verschweißbares Material für die Polymerfolie sind thermoplastische Elastomere, wie Blockcopolymere des Butadiens mit Styrol oder thermoplastische Polymere, wie halogenhaltige Vinylpolymerisate. Zweckmäßig wird ein Material aus Polyvinylchlorid verwendet, das sich leicht verschweißen läßt.

Zur Herstellung des Randstreifens der Kathode gemäß der Erfindung wird zweckmäßig von einer PVC-Folie von ca. 30 bis 35 mm Breite und ca. 0,4 bis 0,6 mm Dicke ausgegangen. Durch ggf. kontinuierliches, hälfiges Längsfalten der Polymerfolie, vorzugsweise um einen Metalldraht von ca. 0,8 bis 1,2 mm Durchmesser, beispielsweise Edelstahldraht, wird zunächst eine taschenartige Hülle erhalten. Hierbei werden Folie und Draht von Vorrattrommeln abgezogen und durch geeignete Vorrichtungen zusammengeführt und gefaltet. Der Draht kann aber auch nachträglich in den Knick der gefalteten oder gefalteten und verschweißten Folienabschnitte eingebracht werden. Zweckmäßig wird das Faltmaterial mit dem im Knick befindlichen Draht anschließend einer Schweißvorrichtung zugeführt. Je nach den Erfordernissen werden die deckungsgleichen übereinanderliegenden Folienhälften durch eine Linienschweißung oder Flächenschweißung verbunden. Die Linienschweißung wird vorzugsweise als Randverschweißung parallel und senkrecht zur Faltkante ausgeführt, wobei die senkrecht zur Faltkante vorgenommene Schweißung bis dicht an diese herangeführt wird. Auch die Flächenverschweißung wird nur dicht an die Faltkante herangeführt. Im allgemeinen genügt es jedoch, daß nur die Teile der Folienhälften flächenverschweißt sind, welche seitlich über die Nutstege oder Nutflanken hinausstehen. Soweit zwischen Drahteinlage und Faltung eine spaltartige Öffnung verbleibt, wird diese durch Injektion eines niedrig viskosen, zum Elastomeren härtenden Kunstharzes verschlossen, beispielsweise durch Injektion eines durch Feuchtigkeit härtenden Silikonharzes.

Im allgemeinen sind nur die Längskanten, also die senkrecht zur Trageschiene verlaufenden Kanten, stirnseitig mit einer Nut versehen, es kann jedoch auch die untere Kante mit einer Nut für einen isolierenden Randstreifen vorgesehen werden. Die Tiefe der Nut beträgt im allgemeinen 4,5 bis 6 mm, vorzugsweise 5,5 mm. Die geringe Nuttiefe gewährleistet ein günstiges Verhältnis von Flankenstärke zu Flankenlänge und damit eine erhöhte Stabilität der Anordnung.

Der Kantenüberstand des isolierenden Randstreifens beträgt im allgemeinen 5 bis 20 mm. Zweckmäßig wird eine Überstandsbreite von 8 bis 15 mm vorgesehen. Eine Überstandsbreite von 10 mm ist in vielen Fällen ausreichend.

Es ist des weiteren zweckmäßig, daß die Kanten des Kathodenbleches bzw. Nutflanken am Übergang zum Isolierstreifen hin innen entgratet sind, um Beschädigungen beim Einbringen des Isolierstreifens in die Nut zu vermeiden. Die Nutflanken sind außen zum Randstreifen hin angefast mit positivem Winkel zur Niederschlagskathode. Hierdurch wird ein Verhaken beim Strippen der Niederschlagskathode vermieden.

Als Werkstoff für die Kathode werden zweckmäßig Edelstähle verwendet, beispielsweise Edelstähle mit ca. 18 % Chrom, ca. 10 % Nickel, ca. 2 % Molybdän und weniger als 0,1 % Kohlenstoff. Derartige Stähle ergeben eine gute Haftung des abgeschiedenen Kupfers während des Abscheidevorgangs und ermöglichen andererseits eine leichte und automatische Abtrennung des Belages. Die Trageschiene der erfundungsgemäßen Kathode kann aus demselben Werkstoff wie die Kathode bestehen; zweckmäßig besteht jedoch der für die Stromzufuhr bestimmte Teil der Trageschiene aus Kupfer.

Die Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode mit Randisolierung für die elektrolytische Raffination von Kupfer, mit einer Tragstange und einem daran befestigten ebenen, zumindest an den vertikalen Längskanten mit elektrisch isolierenden Randstreifen versehenem Ausgangsblech aus Edelstahl, wobei die Längskanten stirmseitig eine Nut und einen darin eingepaßten und die Kante auf deren gesamter Länge überstehenden Randstreifen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren aufweisen. Das erfundungsgemäße Verfahren besteht darin, daß

a) in die Stirnseiten des Ausgangsbleches Nuten mit vorzugsweise runder Basis eingeschnitten werden,

b) die Flanken der Nuten durch spanlose Formung schwabenschwanzartig verformt werden,

c) in den gebildeten keilförmigen Spalt von einem Ende der Nut ausgehend in Längsrichtung ein über die Nutflanken hinausragender isolierender Randstreifen mit einliegendem Edelstahldraht eingezogen wird, wobei der kleinste Spaltabstand nicht größer als die Dicke des Randstreifens eingestellt wird, und wobei

d) der Edelmetalldraht in den Knick einer hälfthig gefalteten Polymerfolie eingebracht wird und die deckungsgleich übereinander liegenden Folienhälften flüssigkeitsdicht miteinander verbunden werden.

Das Einziehen des Randstreifens aus gefalteter und geschweißter Folie mit dem einliegenden Draht erfolgt vorzugsweise vom unteren Ende der genuteten Kante des Elektrodenbleches her, ggf. unter Mitverwendung eines Gleitmittels. Dabei wird der Randstreifen bis über die obere waagerechte Elektrodenblechkante hinausgezogen, so daß ein

überstehender Teil verbleibt. Dieser überstehende Teil erleichtert ein späteres Auswechseln des benutzten Randstreifens, indem zunächst der Draht herausgezogen und dann das Folienmaterial aus der Nut entfernt wird. Durch den Ziehvorgang und den dabei auftretenden Reibungswiderstand wird der Randstreifen unter Querschnittsverminderung gedehnt, so daß nach Wegfall der Zugkräfte der Streifen sich wieder zusammenzieht und die enge Nut flüssigkeitsdicht geschlossen wird.

Die Erfindung weist eine Reihe von Vorteilen auf. Gegenüber Kathoden mit herkömmlichen Randisolierungen wird die wirksame Kathodenbreite bei gleicher Zellenabmessung vergrößert. Die durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Werkstoffe von Kathode und Isolierstreifen bewirkten Materialverwerfungen werden vermieden. Der Randstreifen ist gegen Herauswandern oder Herausziehen aus dem keilförmigen Spalt während des Betriebs durch den eingelegten Edelstahldraht gesichert. Im Falle einer Erneuerung kann der Draht leicht in Längsrichtung herausgezogen und dann der Isolierstreifen entfernt werden. Es werden eine erhöhte Standzeit der Kathode erzielt und somit Ausfallzeiten und Reparaturaufwand vermindert.

Die Erfindung wird anhand der schematischen Darstellung der Zeichnungen veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt eine Seitenansicht der Kathode mit Randstreifenisolierung gemäß der Erfindung.

Fig. 2 zeigt einen Schnitt gemäß der Linie A-B der Fig. 1 in vergrößertem Maßstab.

In Fig. 1 ist an die Trageschiene 1 die Kathode 2 über die Stege 4 angeschweißt. In die zur Trageschiene senkrecht verlaufende Seitenkante - (Längskante) ist über eine stirmseitig eingefräste Nut die Randstreifenisolierung 3 mit eingelegtem Draht 5 eingepaßt.

Fig. 2 zeigt einen Schnitt entlang der Linie A-B der Fig. 1. In die Nutwangen 7 der Kante der Kathode 2 ist der Randstreifen 3 mit seinen Teilen 3a formschlüssig eingepaßt. Bei 6 sind die Kanten der Wangen 7 innen entgratet und außen zum Randstreifen hin angefast mit positivem Winkel zur Niederschlagskathode. Die spaltartige Öffnung 9 mit dem einliegenden Draht 5 ist mit einem Elastomeren ausgefüllt. Mit 8 ist eine Flächenschweißung bezeichnet. Mit 10 ist noch ein Teil der ursprünglichen Fräsnut bezeichnet, die bei genügend hohem Preßdruck völlig durch das verformbare Folienmaterial mit dem eingeschlossenen elastomeranen Harz und Draht flüssigkeitsdicht ausgefüllt wird.

## Ansprüche

1. Kathode für die elektrolytische Raffination von Kupfer, mit einer Tragestange und einem daran befestigten ebenen und zumindest an den vertikalen Längskanten mit elektrisch isolierendem Randstreifen versehenen Ausgangsblech aus Edelstahl, wobei die Längskanten stirnseitig eine Nut mit darin eingepaßtem und die Kante auf deren gesamter Länge überstehendem Randstreifen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß der in einer schwalbenschwanzartig geformten Nut eingepaßte isolierende Randstreifen durch Längsfaltung einer Polymerfolie gebildet ist, in deren Faltung (Knick) ein Edelstahldraht angeordnet ist und deren deckungsgleich übereinanderliegenden Folienhälften flüssigkeitsdicht miteinander verbunden sind.

2. Kathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkeitsdichte Verbindung eine Klebeverbindung ist.

3. Kathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkeitsdichte Verbindung eine Schweißverbindung ist.

4. Kathode nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch kennzeichnet, daß die Schweißverbindung eine Linienschweißung, vorzugsweise Randverschweißung ist.

5. Kathode nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweißverbindung eine Flächenverschweißung ist.

6. Kathode nach den Ansprüchen 1, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die über die Nutkante hinausstehenden Folienteile flächig verschweißt sind.

7. Kathode nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Drahteinlage gebildete spaltartige Öffnungen mit zu einem Elastomer härtbaren niedrig viskosen Harz ausgefüllt sind.

8. Kathode nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Randstreifen mit Drahteinlage mindestens die obere Elektrodenblechkante überragt.

9. Kathode nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß schwalbenschwanzartig verformte Nutwangen und einliegender isolierender Randstreifen formschlüssig und flüssigkeitsdicht verbunden sind.

10. Verfahren zur Herstellung einer Kathode mit Randisolierung der Art gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß

15 a) in die Stirnseiten des Ausgangsbleches Nuten mit vorzugsweise runder Basis eingeschnitten werden,

b) die Flanken der Nuten durch spanlose Formung schwalbenschwanzartig verformt werden,

c) in den gebildeten keilförmigen Spalt von einem Ende der Nut ausgehend in Längsrichtung ein über die Nutflanken hinausragender isolierender Randstreifen mit einliegendem Edelstahldraht eingezogen wird, wobei der kleinste Spaltabstand nicht größer als die Dicke des Randstreifens eingestellt wird, und wobei

25 d) der Edelmetalldraht in den Knick einer hälfentlich gefalteten Polymerfolie eingebracht wird und die deckungsgleich übereinander liegenden Folienhälften flüssigkeitsdicht miteinander verbunden werden.

35

40

45

50

55

Fig.1

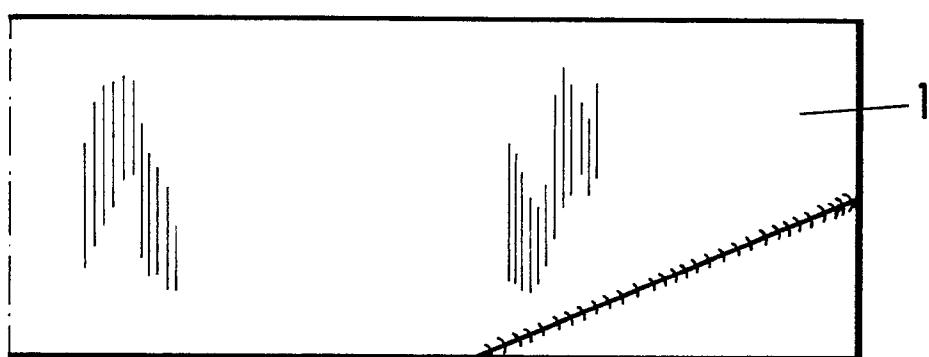
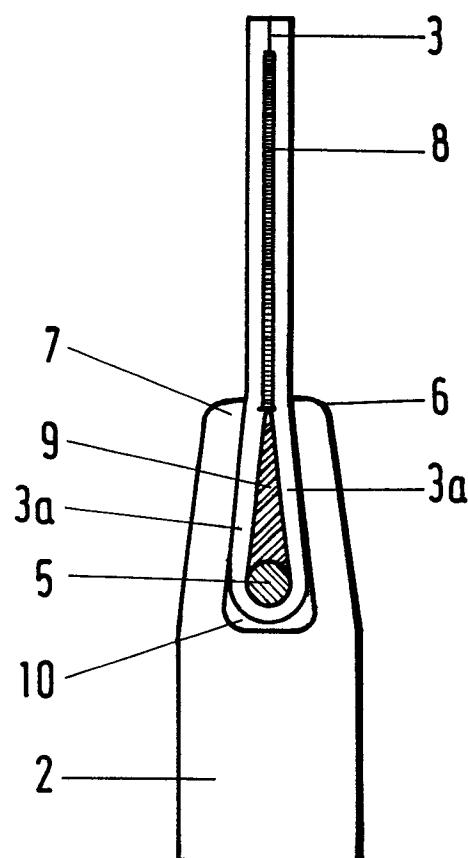
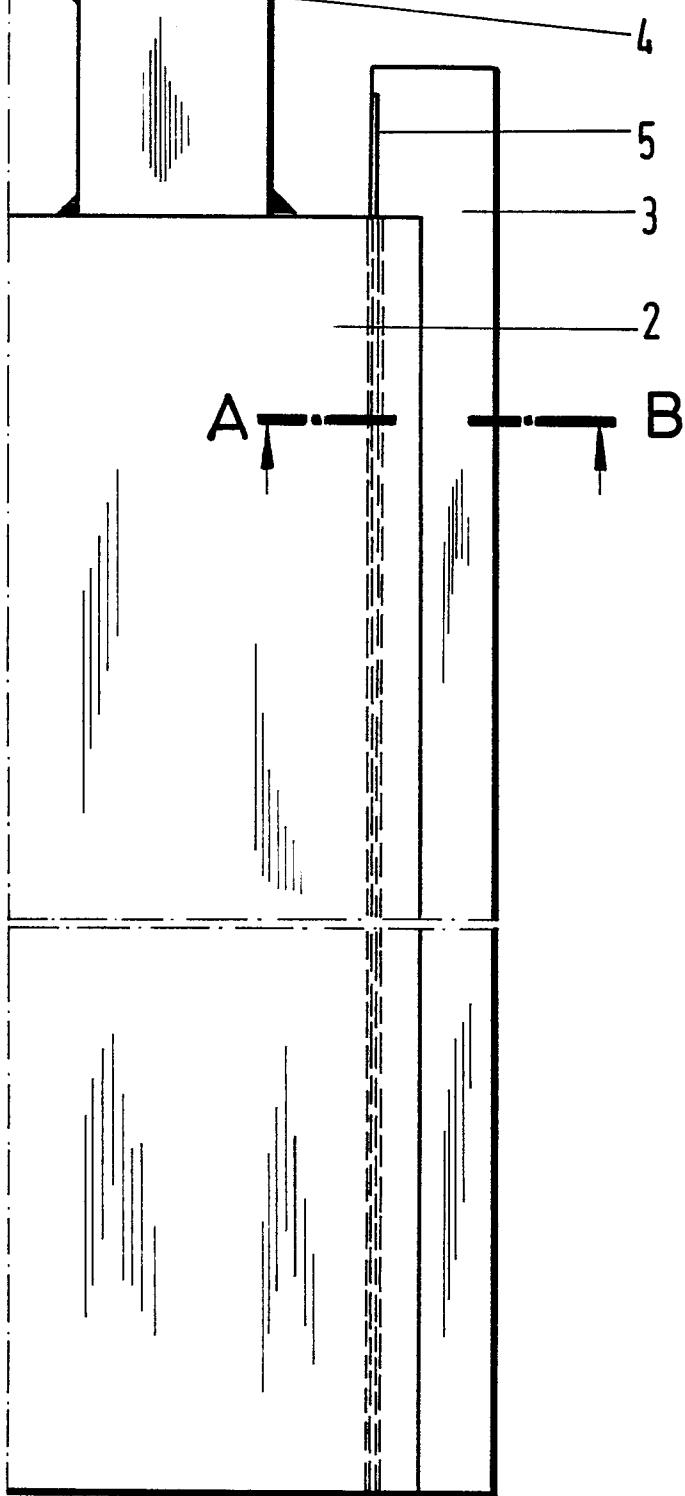


Fig. 2

A - B





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 20 1440

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	FR-A-2 388 062 (UGINE ACIERS) * Seite 4, Zeilen 32-40; Figur 4 *	1	C 25 C 7/02
A	BE-A- 746 708 (JENATZY-CAOUTCHOUC INDUSTRIEL) * Figur 6 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
			C 25 C 7
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>13-11-1986</b>	Prüfer <b>GROSEILLER PH.A.</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	