



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90122495.6**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 1/04**

22 Anmeldetag: **26.11.90**

30 Priorität: **23.12.89 DE 3942876**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.91 Patentblatt 91/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Heraeus Elektrochemie GmbH**
Heraeusstrasse 12 - 14
W-6450 Hanau(DE)

72 Erfinder: **Kotowski, Stephan, Dr.**
Stadtgraben 12
W-6453 Seligenstadt(DE)
 Erfinder: **Heinke, Harri**
Feldstrasse 4

W-6455 Erlensee(DE)
 Erfinder: **Blatt, Wolfgang**
Goethestrasse 4
W-6480 Wächtersbach(DE)
 Erfinder: **Mayr, Max, Dr.**
Vogelsbergstrasse 12
W-8755 Alzenau(DE)
 Erfinder: **Bedel, Reinhard**
Franz-Jakoby-Strasse 29
W-6052 Mühlheim-Lämmerspiel(DE)

74 Vertreter: **Grimm, Ekkehard**
Heraeus Holding GmbH Zentralbereich
Patente und Lizenzen Heraeusstrasse12-14
W-6450 Hanau/Main(DE)

54 **Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen elektrolytischen Ausbringung von Metall in Form eines Bandes aus einer Lösung sowie Verwendung der Vorrichtung.**

57 Aus einer Zinkchlorid haltigen Prozeßflüssigkeit - wie z. B. Beizflüssigkeit oder Prozeßabwasser - wird in einer elektrolytischen Vorrichtung auf einer sich drehenden Kathodenwalze 43 mit Aluminiumoberfläche Zink in Form eines Bandes kontinuierlich abgeschieden. Die Kathodenwalze weist innere Kühlmittel-Leitungen 59, 60 auf, wobei als Kühlmittel Wasser verwendet wird. Zwischen Kathodenwalze 43 und Anode 92 befindet sich eine Ionenaustauschermembran (5), wodurch ein Katholytraum zur Aufnahme der Prozeßflüssigkeit und ein Anolytraum, der beispielsweise Salzsäure enthält, gebildet werden. Die Kathodenwalze kann um eine horizontale oder vertikale Achse gedreht werden. Sie taucht mit ihrer zur Abscheidung vorgesehenen Mantelfläche vollständig in die Prozeßflüssigkeit ein; entstehendes Gas wird über Gasableitungen 81 abgeführt.

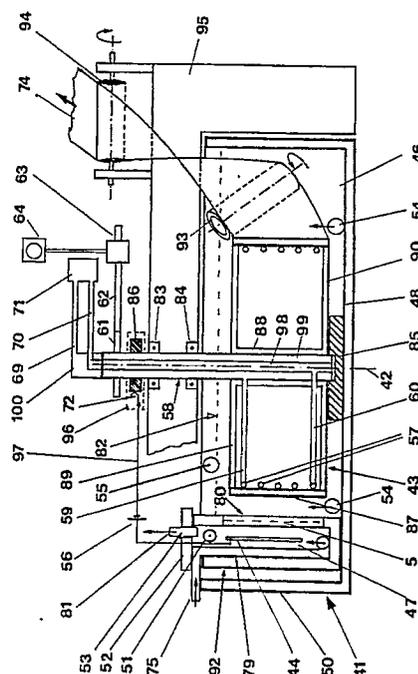


Fig.4

EP 0 437 705 A1

"VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN ELEKTROLYTISCHEN AUSBRINGUNG VON METALL IN FORM EINES BANDES AUS EINER LÖSUNG SOWIE VERWENDUNG DER VORRICHTUNG"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen elektrolytischen Ausbringung von Metall in Form eines Bandes aus einer Metallionen enthaltenden Lösung, wobei das Metall auf der Oberfläche einer sich drehenden Kathodenwalze abgeschieden, das abgeschiedene Metall als Band abgezogen und wobei die Lösung durch wenigstens eine unterhalb der Kathodenwalze liegende Öffnung zugeführt wird. Außerdem betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Ausbringung von Metall in Form eines Bandes aus einer Metallionen enthaltenden Lösung, die in einem Behälter eine um eine Achse drehbare Kathodenwalze und eine die Kathodenwalze wenigstens teilweise mit Abstand umhüllende Anode aufweist, sowie die Verwendung dieser Vorrichtung.

Aus der DE-PS 36 40 020 ist eine Elektrolysezelle zur elektrolytischen Ausbringung von Metallen aus Metallionen enthaltendem Prozeßabwasser bekannt, welche eine Vielzahl von flächenhaften, zueinander im Abstand parallel angeordneten Elektroden in einem Trog enthält, wobei die Kathoden Öffnungen aufweisen und je nach Abstand zur Anode über verschieden große Anschlußwiderstände mit der Stromquelle verbunden sind, so daß die Kathoden jeweils mit der gleichen Stromdichte beaufschlagt werden.

Als problematisch erweist sich bei einer solchen Vorrichtung die verhältnismäßig lohnintensive Einzelentnahme der mit dem abgeschiedenen Metall versehenen Kathodenfläche sowie das verhältnismäßig arbeitsaufwendige Entfernen des abgeschiedenen Materials.

Aus der US-PS 2 865 830 ist eine elektrolytische Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung eines Kupferbandes aus einer in einem Tank befindlichen Kupferionen enthaltenden Lösung bekannt, wobei das Kupfer auf der in die Lösung ragenden unteren Seite einer sich um eine horizontale Achse drehenden Kathodenwalze abgeschieden wird. Es handelt sich hierbei um eine verhältnismäßig großvolumige Anlage, da weniger als die Hälfte der Mantelfläche der Kathodenwalze für die Abscheidung ausgenutzt werden kann, wobei auch der Kathodenstrom aufgrund begrenzter Kathodenstromdichte auf der relativ kleinen eintauchenden Mantelfläche sehr eingeschränkt ist.

Weiterhin ist aus der EP-OS 248 118 eine elektrolytische Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Metallfolien aus einer in einem Tank befindlichen Metallionen enthaltenden Lösung bekannt, wobei die teilweise in die Lösung eingetauchte Kathode als Trommel oder umlaufendes Endlosband ausgeführt ist. Sie wird in ihrem einge-

tauchten Bereich von einer im Abstand angeordneten Anode umgeben, die mit Kanälen bzw. Öffnungen für den Elektrolytzutritt versehen ist. Das auf der Kathode abgeschiedene Metall wird nach Verlassen der Lösung von der Kathode abgetrennt.

Die Kathode weist dabei eine polierte Oberfläche, beispielsweise aus Titan oder Tantal, auf, während die Anode beispielsweise aus einer Blei-Antimon-Legierung besteht. Als Lösung wird eine saure Metallionen-Lösung, beispielsweise aus Kupfersulfat und Schwefelsäure, eingesetzt.

Als problematisch erweist sich hier die kontinuierliche Ausbringung von Metallen aus einer Prozeßflüssigkeit, wobei keine chemische Optimierung, wie bei der aus der EP-OS bekannten Folienherstellung, möglich ist.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, aus einer Prozeßflüssigkeit, d. h. aus einer Metallionen enthaltenden Beizflüssigkeit oder Metallionen enthaltendem Prozeßabwasser, die Metallionen kontinuierlich abzuscheiden und in Form eines durchlaufenden Bandes von der Kathode abzutrennen. Dabei sollen eine kompakte Bauform und ein wartungsfreundlicher Betrieb erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird dadurch gelöst, daß als Lösung eine Halogen- oder eine Schwefelverbindung enthaltende Prozeßflüssigkeit verwendet und die Kathodenwalze während der Abscheidung gekühlt wird. Vorzugsweise wird Metall aus einer chloridhaltigen, fluorhaltigen oder sulfatischen Prozeßflüssigkeit abgeschieden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, daß wenigstens die Oberfläche der Kathodenwalze aus Aluminium, Ventilmaterial, einer Aluminium- oder einer Ventilmaterialbasislegierung, aus elektrisch leitendem Kunststoff oder aus elektrisch leitender Keramik besteht und daß die Kathodenwalze innere Kühlmittel-Leitungen aufweist. Vorzugsweise dreht sich die Kathodenwalze um eine horizontale oder um eine vertikale Achse.

Die um eine horizontale Achse drehbare Kathodenwalze weist eine mit einer Kühlvorrichtung verbundene Hohl-Welle auf, mit der die Kühlmittelleitungen der Kathodenwalze verbunden sind. Dabei dient das eine Ende der Kohl-Welle als Kühlmittel-eintritt und das entgegengesetzte Ende als Kühlmittelaustritt für die Kathodenwalze. Als vorteilhaft erweist sich bei dieser Vorrichtung der einfache technische Aufbau und der geringe Wartungsaufwand.

Die um eine vertikale Achse drehbare Kathodenwalze weist ebenfalls eine mit einer Kühlvorrichtung verbundene Kohl-Welle auf, mit der die Kühlmittelleitungen der Kathodenwalze verbunden

sind. Dabei ist das obere Ende der Hohl-Welle mit zwei zueinander coaxialen Hohlzylindern versehen, von denen der innere Hohlzylinder für den Kühlmittelintritt und der diesen ummantelnde äußere Hohlzylinder für den Kühlmittelaustritt aus der Kathodenwalze vorgesehen ist. Das untere Ende der Hohlwelle ist auf ein Dreh-Lager abgestützt.

Als vorteilhaft erweist sich hier die einfache Auswechselbarkeit der Kathodenwalze, da diese durch eine einfache Hubbewegung aus ihrem unteren Lager zu entfernen ist. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß Antriebs- und Kontaktierungselemente für die Kathodenwalze am oberen Ende der Welle in sicherem Abstand zur Metallionen enthaltenden Lösung ohne irgendwelche Dichtungsprobleme angeordnet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist zwischen Anode und Kathodenwalze eine Trennvorrichtung in Form eines Diaphragmas oder einer Ionenaustauschermembran angeordnet, wobei sich das Diaphragma insbesondere bei chloridhaltigen und die Ionenaustauschermembran bei sulfatischen Lösungen bewährt hat. Als besonders vorteilhaft erweist sich hierbei das gezielte Auffangen bzw. Abführen der an der Anode in Nebenreaktion entstehenden Gase, wie z. B. Chlor bei chloridhaltiger Lösung und Sauerstoff bei sulfatischer Lösung. Auch wird durch diese Gasabtrennung eine erhöhte Sicherheit gegen Knallgasexplosionen bzw. Chlor-Knallgasexplosion aufgrund des in Nebenreaktion von der Kathodenwalze entstehenden Wasserstoffgases erzielt. Weiterhin erweist es sich als vorteilhaft, daß bei stark verunreinigten oder sehr aggressiven Prozeßflüssigkeiten der die Anode in einem eigenen Anolytraum umgebende Anolyt in seiner Qualität nicht verändert wird. Es ist möglich, die Anodensegmente sowie gegebenenfalls die Trennvorrichtung in Form geschlossener Anodenkästen aufzubauen, die eine flächenhafte Anode enthalten und zu mehreren Exemplaren die Kathodenwalze mit Abstand umgeben.

In einer bevorzugten Verwendung der Vorrichtung wird aus einer Zinkchlorid enthaltenden Prozeßflüssigkeit auf der Aluminiumoberfläche der Kathodenwalze Zink in Form eines Bandes kontinuierlich abgeschieden. Dabei sind Drehzahl Kühlmitteltemperatur und Stromdichte soweit einstellbar, daß eine rasche Ausbringung erzielt und eine Wiederauflösung des Zinks innerhalb des Elektrolyten vermieden wird. Zwischen Anode und Kathode ist eine Trennvorrichtung in Form eines Diaphragmas oder einer Ionenaustauschermembran angeordnet.

Als vorteilhaft erweist sich nach der Erfindung die weitgehende Automatisierbarkeit der Ausbringung von Metallen aus einer Prozeßflüssigkeit sowie die Metallanreicherung auch sehr aggressiver Prozeßflüssigkeiten durch Aufteilung des Elektrolytraumes in einen Anolyt- und einen Katholytraum

zur Aufnahme der Prozeßflüssigkeit; als Anolyt wird Salzsäure eingesetzt. Durch Anwendung einer verhältnismäßig hohen Umdrehungszahl der Kathodenwalze wird eine Wiederauflösung des Bandes mit Sicherheit vermieden.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch einen Querschnitt durch die Vorrichtung mit der um eine horizontale Achse drehbaren Kathodenwalze;

in Figur 2 ist die Vorrichtung gemäß Figur 1 perspektivisch dargestellt, wobei zwecks besserer Übersicht Aufbrüche vorgesehen sind;

Figur 3 zeigt schematisch die in Figur 1 und Figur 2 dargestellte Vorrichtung mit ihren Anschlüssen;

Figur 4 stellt schematisch einen Längsschnitt durch die Vorrichtung mit der um eine vertikale Achse drehbaren Kathodenwalze dar;

Figur 5 zeigt schematisch eine Draufsicht auf die Vorrichtung gemäß Figur 4.

Figur 1 zeigt im Querschnitt einen zur Aufnahme der Prozeßflüssigkeit vorgesehenen Behälter 1, mit einer um eine horizontale Achse 2 drehbaren Kathodenwalze 3 sowie einer die Kathodenwalze im Abstand teilweise umgebenden Anode 4, die wenigstens teilweise als Segment eines Hohlzylinders ausgebildet ist. Zwischen Anode 4 und Kathodenwalze 3 ist eine flächenhafte Trennvorrichtung 5 vorgesehen, welche als Ionenaustauschermembran oder Diaphragma den Elektrolytraum in einen Katholytraum 6 und einen Anolytraum 7 aufteilt. Am Boden 8 des Behälters 1 befindet sich die Eintrittsöffnung 9 für den Anolyten, während sich im oberen Teil der Seitenwand 10 des Behälters 1 die Austrittsöffnung 11 für den Anolyten befindet. Unterhalb der Kathodenwalze 3, jedoch oberhalb der Trennvorrichtung 5, ist die Zuflußmündung 14 der als Katholyt wirkenden Prozeßflüssigkeit angeordnet, wobei die Abflüsse 15 des Katholyten sich oberhalb der Kathodenwalze 3 befinden. Im Deckelteil 12 des Behälters 1 befinden sich zudem eine oder mehrere Gasaustrittsöffnungen 13.

Die elektrische Kontaktierung der Kathodenwalze 3 erfolgt über eine entlang der Achse 2 geführte Hohlwelle 18 durch einen symbolisch dargestellten Schleifkontakt 32, welcher mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle 16 verbunden ist. Die Anode 4 ist über Anschlußleitung 33 mit dem positiven Pol dieser Spannungsquelle 16 verbunden. Das von der Kathodenwalze abgezogene Band ist mit Ziffer 34 bezeichnet.

In Figur 2 ist in perspektivischer Sicht eine teilweise aufgebrochene Vorrichtung dargestellt. Die im aufgebrochenen Bereich zu sehende Kathodenwalze 3 ist ihrerseits wiederum im Bereich ihrer Stirnfläche aufgebrochen, um die für den Kühlkreislauf erforderlichen inneren Kühlmittel-Leitungen, d.h. die Verbindungs-Leitungen 19 zwischen

Hohlwelle 18 und Temperier-Leitungen 17 sowie die Verbindungs-Leitungen 20 zwischen den Temperier-Leitungen 17 zu zeigen. Die Zufuhr bzw. Abfuhr des flüssigen Temperierungsmittels erfolgt jeweils an den Stirnseiten der Hohlwelle 18. Der Antrieb der Kathodenwalze 3 erfolgt über die auf der Hohlwelle 18 befindliche Riemenscheibe 21 über einen Rientrieb 22, der mit einer Antriebs-scheibe 23 eines Elektromotors 24 verbunden ist. Weiterhin sind die Anode 4 sowie die als Diaphragma oder Ionenaustauschermembran ausgebildete Trennvorrichtung 5 erkennbar.

Der Behälter 1 besteht aus einem chloridlösungsbeständigen und temperaturbeständigen Kunststoff, beispielsweise aus Polypropylen. Es ist jedoch auch möglich, Polyvinylchlorid bzw. Polytetrafluoräthylen als Werkstoff einzusetzen. Die der Prozeßflüssigkeit ausgesetzte Oberfläche der Kathodenwalze 3 besteht aus Aluminium oder einer Aluminiumbasislegierung; es ist jedoch auch möglich, eine Kathodenwalze mit einer Oberfläche aus Titan, einer Titanbasislegierung oder elektrisch leitender Keramik einzusetzen. Die Anode 4 besteht aus Titan oder einer Titanbasislegierung und weist eine aktive Oberfläche auf. Als Trennvorrichtung 5 wird vorzugsweise eine Ionenaustauschermembran eingesetzt. Die Hohlwelle 18 ist an beiden Enden jeweils über eine Wellendichtung 25 aus dem Behälter 1 herausgeführt und gegenüber dem Gehäuse 1 elektrisch isoliert; sie ist an einem Ende außerhalb des Behälters mit dem Schleifkontakt zum negativen Pol der Spannungsquelle elektrisch verbunden.

Nach Zufuhr des aus Salzsäure bestehenden Anolyten über die Eintrittsöffnung 9 gemäß Figur 1 umspült der Anolyt die mit Öffnungen versehene flächenhafte Anode 4 und wird entlang der Trennvorrichtung 5 zur Austrittsöffnung 11 geführt. Über die Zuflußmündung 14 wird die Prozeßflüssigkeit als Katholyt zugeführt und nach Abreicherung über die Abflüsse 15 abgeführt. Die Zufuhr der Prozeßflüssigkeit kann dabei je nach Anwendung chargenweise oder kontinuierlich im Bypass-Verfahren erfolgen. Nach Inbetriebnahme des Elektromotors 24 gemäß Figur 2 und Verbindung von Anode 4 und Kathodenwalze 3 mit der Spannungsquelle 16 scheiden sich auf der Kathodenwalze Metallionen - im vorliegenden Beispiel Zinkionen aus einer Zinkchloridlösung - ab. Die Schichtstärke des als Band 34 abgeschiedenen Metalls nimmt in Drehrichtung zu, wobei in dem dem Deckelteil 12 des Behälters 1 zugekehrten Bereich der Kathodenwalze 3 das Band 34 als kontinuierlicher Film mit einer Dicke im Bereich von 0,1 bis 2,5 mm abgezogen wird und von der Kathodenwalze 3 in tangentialer Richtung unter einem Winkel im Bereich von ca. 45° durch einen Schlitz im Deckelteil 12 einer Stützwalze 26 zugeführt wird und durch Zug an eine hier

nicht dargestellte Bandwickelvorrichtung in Form einer Haspel weitergeleitet wird. Die Kathodenwalze 3 ist dabei ständig von der als Katholyt wirkenden Prozeßflüssigkeit umgeben, wobei auch das Abziehen des Bandes 34 unterhalb des Flüssigkeitsspiegels erfolgt. Durch Optimierung von Drehzahl, Kühlmitteltemperatur und Stromstärke ist es möglich, die Gefahr der Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls vollständig zu vermeiden. Die Umdrehungszahl der Kathodenwalze 3 liegt im Bereich von einer halben bis zu einer Umdrehung pro Stunde, wobei deren Umfang ca. 356 mm beträgt, so daß sich eine Vorschubgeschwindigkeit des Bandes im Bereich von 0,18 bis 0,36 m pro Stunde ergibt. Die kathodische Stromdichte liegt dabei im Bereich von 140 bis 1200 A/m². Aufgrund der Kühlung der Kathodenwalze 3 ist es möglich, diese mit einer hohen Stromdichte zu betreiben, ohne daß es zu irgendwelchen Schädigungen im Bereich der Kathodenwalze 3 oder der Trennvorrichtung 5 kommt. Darüber hinaus ist es auch möglich, heiße Prozeßflüssigkeit - beispielsweise im Bereich von 40 bis 80° C - ohne Zwischenkühlung direkt zu behandeln. Das während des Elektrolysevorganges erzeugte Chlor tritt durch die Gasaustrittsöffnungen 13 aus dem Behälter 1 aus und wird abgeführt.

Es ist auch möglich, als Anolyt Schwefelsäure oder Natronlauge einzusetzen, wobei dann während des Elektrolysevorganges anodenseitig Sauerstoff erzeugt wird.

Figur 3 zeigt schematisch im Längsschnitt die Abscheidungs- und Trennvorrichtung mit ihren verschiedenen Anschlüssen. Im oberen Teil der Figur ist die Spannungsquelle 16 erkennbar, welche über Verbindungsleitung 33 mit der im Behälter 1 angeordneten Anode 4 und über Schleifkontakt 32 und Hohlwelle 18 mit der Kathodenwalze 3 elektrisch verbunden ist. Die zwischen Kathodenwalze 3 und Anode 4 angeordnete Trennvorrichtung ist zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt. Die im Katholytraum 6 befindliche Zuflußmündung 14 ist mit der Zugangsleitung 27 für die Prozeßflüssigkeit verbunden, während der Abfluß 15 des Katholytraumes 6 mit der Abfuhrleitung 28 verbunden ist. Entsprechend ist die Anolyt-Eintrittsöffnung 9 mit der Anolyt-Zugangsleitung 35 und die Anolyt-Austrittsöffnung 11 mit der Abfuhrleitung 36 verbunden. Das bei der Abscheidung erzeugte Gas wird über die Gas-Austrittsöffnung abgeführt. Aus dem Ende 37 der Hohlwelle 18 tritt das Kühlmedium aus und fließt über Verbindungsleitung 29 zur Kühlvorrichtung 31. Als Kühlmedium wird Wasser verwendet. Die Kühlvorrichtung 31 weist eine hier nicht näher dargestellte Wärmeaustauscheranlage und eine Pumpvorrichtung zur Erzwingung des Kühlmittelkreislaufs auf. Das abgekühlte Kühlmedium wird dann im Kreislauf über Verbindungsleitung 30 dem anderen Ende 38 der Hohlwelle 18 zugeführt, von

wo es - wie bereits oben erläutert - den Kühlmittel-Leitungen 19,17 in der Kathodenwalze 3 zugeführt wird.

Gemäß Figur 4 befindet sich die im Längsschnitt dargestellte Kathodenwalze 43 in einem trogartigen Behälter 41, dessen Seitenwände 50 die Höhe der Kathodenwalze überragen. Auf diese Weise ist es möglich, durch entsprechende Auffüllung des Behälters 41 mit Prozeßflüssigkeit die zur Abscheidung vorgesehene Mantelfläche 87 der Kathodenwalze 43 vollständig in die Lösung 82 einzutauchen. Die Kathodenwalze 43 weist eine entlang der vertikalen Walzenachse 42 verlaufende Welle 58 auf, die in zwei zueinander coaxialen oberen Lagern 83, 84 gehalten wird.

Am Boden 48 des Troges 41 ist ebenfalls ein Lager 85 zur Zentrierung der Welle 58 vorgesehen. Auf dem aus der Lösung 82 herausragenden Teil der Welle 58 ist weiterhin eine Antriebsdrehvorrichtung mit Riemenscheibe 61, Riementrieb 62, Antriebsscheibe 63 sowie eine Kontaktierungsvorrichtung 96 vorgesehen, die aus Schleifring 86 und Schleifkontakt 72 besteht.

Im Bereich des Bodens 48 des Behälters 41 befindet sich in unmittelbarer Nähe am Umfang der Kathodenwalze 43 eine ringförmige Zuflußmündung 54 für die zugeführte Metallionen enthaltende Lösung 82.

Die Kathodenwalze 43 weist eine umlaufende Mantelfläche 87 zur Abscheidung auf, welche von einem Trägergerüst 88 gehalten wird, das mit der Welle 58 verbundene Speichen 89, 90 enthält. Das an sich starre Trägergerüst 88 weist im Bereich unterhalb der Mantelfläche 87 Wärmeaustauscher 57 auf, welche über Verbindungsleitungen 59, 60 über Welle 58 mit einem Kühlaggregat 71 verbunden sind, das hier nur schematisch dargestellt ist. Der Antrieb erfolgt über einen hier ebenfalls schematisch dargestellten Antriebsmotor 64, welcher über Antriebsscheibe 63, Riementrieb 62 und Riemenscheibe 61 mit Welle 58 verbunden ist und die Kathodenwalze 43 in Drehung versetzt.

Die Kathodenwalze 43 ist von annähernd konzentrisch zur Achse 42 angeordneten Anodenelementen 92 umgeben, welche im Abstand zueinander angeordnet und einen ausreichend großen Spalt zur Durchführung des von der Kathodenwalze 43 abgezogenen Bandes 74 ermöglichen. Die Anodenelemente 92 enthalten Anoden 44, welche jeweils in einem Gehäuse 79 mit einer Öffnung 80 untergebracht sind, die zur Kathodenwalze ausgerichtet ist und durch eine Trennvorrichtung 5 in Form einer Ionenaustauschermembran oder eines Diaphragmas abgedeckt sind. Zwischen der Trennvorrichtung 5 und der rahmenartigen Einfassung des Gehäuses 79 ist entlang dem Rand der Öffnung 80 eine Dichtung angeordnet, so daß ein abgeschlossener Anolytraum im Gehäuse 79 vor-

liegt, welcher eine Trennung zwischen der gegebenenfalls aggressiven, die Metallionen enthaltenden Lösung 82 und einem davon weitgehend unbeeinflussten Anolyten ermöglicht. Der Anolyt wird über Anolytzugangsleitung 75 in das Gehäuse 79 eingeführt und über Austrittsöffnung 51 abgeführt. Weiterhin ist ein Anolytüberlauf vorgesehen.

Die Gehäuse 79 für die Anoden 44 sind jeweils mit einer Gasableitung 81 zur Abführung des an der Anode 44 entstehenden Gases verbunden.

Das noch innerhalb der Lösung 82 abgezogene Band 74 wird durch den Zwischenraum zwischen den Anodenelementen 92 herausgeführt und verläßt mittels Umlenkrolle 93 auf einer 90°-Wendestrecke die Lösung 82, wobei diese 90°-Wendestrecke das Aufrollen des Bandes 74 auf einer Rolle 94 mit horizontaler Drehachse ermöglicht. Die Position der Rolle 94 sowie deren Zugkraft und Drehzahl sind je nach der Geschwindigkeit des Abscheidens einstell- und regelbar. Dabei hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, eine mit dem Behälter mechanisch fest verbundene Halterung 95 zur Aufnahme der Rolle 94 sowie der Lager 83, 84 und der Antriebsvorrichtung und der Kontaktierungsvorrichtung 96 mit Schleifkontakt 72 vorzusehen. Die Kontaktierungsvorrichtung 96 ist über Verbindungsleitung 97 mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle 56 verbunden, während die Anoden 44 mit dem positiven Pol dieser Spannungsquelle verbunden sind. Die Temperierleitungen 57 sind über Verbindungsleitungen 59, 60 mit den in der Welle 58 zueinander coaxial angeordneten Kühlmittelzufluß- und Kühlmittelabflußleitungen 98, 99 verbunden. Sämtliche Teile der Kathodenwalze 43 einschließlich der Speichen 89, 90 und dem in die Lösung 82 eintauchenden Teil der Welle 58 sind bis auf die äußere Mantelfläche 87 der Kathodenwalze 43 mit einer elektrisch nichtleitenden Oberfläche versehen, die in Lösung 82 elektrolyt- bzw. katholytbeständig ist. Die Kathodenwalze 43 benötigt keinerlei Abdichtungsmaßnahmen und wird somit von der Lösung 82 in ihrem Inneren durchströmt, wobei sich gegebenenfalls aufgrund der als Wärmeaustauscher dienenden Temperierleitungen 57 auch eine Kühlung der die Walze durchströmenden Lösung 82 erzielen läßt. Die Kathodenwalze 43 ist auf ihrem Umfang in einem Bereich von 180 bis 270° von den Anodenelementen 92 umgeben. Die Ionenaustauschermembran oder das Diaphragma trennt dabei den Elektrolytraum in einen Anolyt-Raum 47 und einen Katholyt-Raum 46 für die Metallionen enthaltende Lösung 82. Die Zuflußmündung 54 des Katholyten befindet sich in unmittelbarer Nähe des unteren Randes der Mantelfläche 87 der Kathodenwalze 43 und ist im Bereich des Bodens 48 des Troges angeordnet. Der Ausgang 55 des Katholyten ist in einer der Seitenwände 50 des Troges in Höhe des

oberen Randes der Mantelfläche 87 angeordnet, wobei ggf. durch zusätzliche Strömungsverteilersysteme eine gleichmäßige Verteilung über die gesamte Mantelfläche zu erzielen ist. Der Anolyt für die Anodenelemente 92 wird jeweils von oben durch eigene Rohrleitungen zu- und abgeführt.

Die Mantelfläche 87 der Kathodenwalze 43 besteht aus Aluminium oder Titan bzw. einer Aluminium- oder Titanbasislegierung. Das von der Mantelfläche 87 umfaßte Innere der Kathodenwalze 43 weist eine Oberfläche aus elektrolyt- bzw. katholytbeständigem Kunststoff auf, wobei die zur Mantelfläche führenden Stromleiter in Speichen 89, 90 geführt werden und von Kunststoff dichtend umhüllt sind. Die Antriebswelle 58 weist zumindest auf dem in die Lösung tauchenden Teil ebenfalls eine Oberfläche aus elektrolyt- bzw. katholytbeständigem Kunststoff auf, wobei sich im Inneren der rohrartigen Kunststoffumhüllung die Kathodenstromzuleitung und die Kühlmittleitungen befinden. Als Kathodenstromzuleiter dient dabei die aus Metall bestehende Welle 58 selbst; es ist jedoch auch möglich, die Welle mit einem eigenen Kathodenstromleiter zu versehen.

Die Einspeisung des Kühlmittels erfolgt von einem Kühler 71 über Verbindungsleitung 70 und den inneren Hohlzylinder einer mit Dichtungen versehenen Kupplung 100 in die als Innenrohr der Welle 58 ausgebildete Kühlmittelzufluß-Leitung 98. Der Abfluß des Kühlmittels wird über die die Leitung 98 koaxial umgebende Kühlmittelabfluß-Leitung 99, den äußeren Hohlzylinder der Kupplung 100 und die Verbindungsleitung 69 zum Kühler 71 vorgenommen.

Figur 5 zeigt von oben die in einem trogartigen Behälter 41 eingesetzte Kathodenwalze 43, welche sich mittels Welle 58 um die vertikale Achse 42 dreht; diese Figur ist zwecks besserer Übersicht nicht maßstäblich zu Figur 4 ausgeführt. Die Kathode 43 enthält in ihrem Inneren ein mit Speichen 89 versehenes Trägergerüst 88, das die hier nicht sichtbaren Kühlmittleitungen und Wärmeaustauscher enthält; das mit elektrisch isolierender Oberfläche versehene Trägergerüst 88 der Kathodenwalze 43 ist auf seinem Außenumfang mit der zur Metall-Abscheidung vorgesehenen umlaufenden Mantelfläche 87 versehen; das abgeschiedene Metall wird als Band 74 innerhalb der Lösung 82 in näherungsweise tangentialer Richtung abgezogen und über Umlenkrolle 93 nach Durchlaufen einer Wendestrecke zwecks Drehung der Band-Ebene um 90° auf der Band-Rolle 94 aufgewickelt. Zur besseren Stabilisierung des Bandes können noch weitere Leitrollen 101, 102 vorgesehen sein, die gegebenenfalls auch zusätzlich mechanisch angetrieben sein können.

Die Kathodenwalze 43 ist in einem Umfangsbereich von ca. 270° von im Abstand zueinander

angeordneten Anodenelementen 92 umgeben; die Anodenelemente 92 weisen jeweils eine ebene Anode 44 auf, die in einem Gehäuse 79 mit zur Kathodenwalze gerichteten Öffnung 80 angeordnet ist, wobei die Öffnung jeweils durch eine Trennvorrichtung 5 das Gehäuseinnere gegenüber der Lösung 82 abschließt.

Die Gehäuse 79 sind in der Praxis nach oben verschlossen und weisen eine Gasableitung für die sich an der Anode entwickelnden Gase auf.

Stromanschlüsse und Anolytz- bzw. ableitung 75, 51 sind anhand der Anodenelemente 92 schematisch dargestellt. Der Abfluß 55 für die Lösung 82 befindet sich im oberen Teil der Seitenwand 50 des Behälters 41.

Durch Optimierung von Drehzahl, Kühlmitteltemperatur und kathodischer Stromdichte ist es möglich, die Gefahr der Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls innerhalb der Lösung bzw. innerhalb des Katholyten vollständig zu vermeiden.

In einem praktischen Ausführungsbeispiel gemäß der anhand der Figuren 4 und 5 beschriebenen Vorrichtung wurde aus einer zinkionenhaltigen Lösung 82 Zink auf eine Mantelfläche 87 aus Aluminium abgeschieden. Die Umdrehungszahl der Kathodenwalze 43 liegt dabei im Bereich von 0,5 bis 2 Umdrehungen pro Stunde, wobei der Umfang der Kathodenwalze 43 ca. 300 mm beträgt. Es ist jedoch auch möglich, eine Kathodenwalze 43 mit einem größeren Durchmesser bis mindestens 1.000 mm einzusetzen. Für ein 0,2 bis 0,4 mm starkes Band ergibt sich eine Vorschubgeschwindigkeit im Bereich von 0,3 bis 0,6 Meter pro Stunde. Die kathodische Stromdichte liegt dabei im Bereich von 300 bis 6.000 Ampere/m², wobei optimale Abscheidebedingungen bei einer kathodischen Stromdichte von 4.000 Ampere/m² erzielt werden. Es wurde eine chloridhaltige Lösung zugeführt. Das während des Abscheidvorganges dabei erzeugte Chlor tritt durch Gasaustrittsöffnungen und Gasableitungen aus dem Trog aus und wird abgeführt sowie ggf. zwecks Weiterverwendung gesammelt.

Es ist auch möglich, fluoridhaltige oder sulfatische Prozeßflüssigkeiten mit Metallionen als Katholyt einzusetzen. Das während des Abscheidvorganges erzeugte Gas tritt dabei durch eigene Gasableitungen aus dem Deckelteil des Troges aus und wird abgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen elektrolytischen Ausbringung von Metall in Form eines Bandes aus einer Metallionen enthaltenden Lösung, wobei das Metall auf der Oberfläche einer sich drehenden Kathodenwalze abgeschieden, das abgeschiedene Metall als Band abgezogen

- und wobei die Lösung durch wenigstens eine unterhalb der Kathodenwalze liegende Öffnung zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösung eine Halogen- oder eine Schwefelverbindung enthaltende Prozeßflüssigkeit verwendet und die Kathodenwalze (3, 43) während der Abscheidung gekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus einer chloridhaltigen, fluoridhaltigen oder sulfatischen Prozeßflüssigkeit abgeschieden wird. 5
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenwalze (3, 43) während des Abscheidens von der Prozeßflüssigkeit vollständig umspült und das Band unterhalb des Flüssigkeitspegels von der Kathodenwalze (3, 43) abgezogen wird. 10
 4. Vorrichtung zur kontinuierlichen Ausbringung von Metall in Form eines Bandes aus einer Metallionen enthaltenden Lösung, die in einem Behälter (1,41) eine um eine Achse (2, 42) drehbare Kathodenwalze (3,43) und eine die Kathodenwalze (3, 43) wenigstens teilweise mit Abstand umhüllende Anode aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens die Oberfläche der Kathodenwalze (3, 43) aus Aluminium, Ventilmetall, einer Aluminium- oder einer Ventilmetallbasislegierung, aus elektrisch leitendem Kunststoff oder aus elektrisch leitender Keramik besteht und daß die Kathodenwalze (3, 43) innere Kühlmittel-Leitungen (17, 19, 20, 57, 59, 60) aufweist. 15
 5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Kathodenwalze (3) um eine horizontale Achse (2) dreht. 20
 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenwalze (3) eine mit einer Kühlvorrichtung verbundene Hohl-Welle (18) aufweist, mit der die Kühlmittel-Leitungen (17,19,20) verbunden sind, und daß das eine Ende der Hohl-Welle (18) als Kühlmittelintritt und das entgegengesetzte Ende als Kühlmittelaustritt dient. 25
 7. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Kathodenwalze (43) um eine vertikale Achse (42) dreht. 30
 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenwalze (43) eine mit einer Kühlvorrichtung verbundene Hohl-Welle (58) aufweist, mit der die Kühlmittelleitungen (57, 59, 60) verbunden sind, und daß das obere Ende der Hohl-Welle (58) zwei als zueinander konzentrische Hohlzylinder ausgebildete Kühlmittel-Leitungen aufweist, von denen eine als Kühlmittelzufluß-Leitung (98) und die andere als Kühlmittelabfluß-Leitung (99) vorgesehen ist. 35
 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4, 44) aus wenigstens zwei Mantelsegmenten besteht. 40
 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Mantelsegment Öffnungen aufweist. 45
 11. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Anode (4,44) und Kathodenwalze (3,43) als Trennvorrichtung (5) ein Diaphragma angeordnet ist. 50
 12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Anode (4,44) und Kathodenwalze (3,43) als Trennvorrichtung (5) eine Ionenaustauschermembran angeordnet ist. 55
 13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4,44) wenigstens teilweise von einem Diaphragma oder einer Ionenaustauschermembran als Trennvorrichtung (5) umgeben ist. 60
 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4) in einem Gehäuse (79) angeordnet ist, das eine zur Kathodenwalze (3,43) gerichtete Öffnung (80) aufweist, wobei die Öffnung (80) durch die Trennvorrichtung (5) geschlossen ist. 65
 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennvorrichtung (5) mittels Dichtung im Gehäuse (79) gehalten ist und daß das Gehäuse eine Gasaustrittsöffnung (53) mit angeschlossener Gasableitung (81) aufweist. 70
 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden (8,48) des Behälters (1,41) eine Anolyt-Eintrittsöffnung und in einer Seitenwand (10,50) des Behälters (1,41) eine Anolyt-Austrittsöffnung aufweist. 75
 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Kathodenwalze (3, 43) und Trennvorrichtung (5)

wenigstens eine Zuflußmündung (14,54) und oberhalb der Kathodenwalze ein Abfluß (15,55) für die Prozeßflüssigkeit vorgesehen sind.

18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß im Deckelteil (12,52) des Behälters (1,41) eine Gas-Austrittsöffnung (13,53) vorgesehen ist.

10

19. Verwendung einer Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 18 zur Abscheidung von Zink aus einer Zinkchlorid haltigen Prozeßflüssigkeit.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

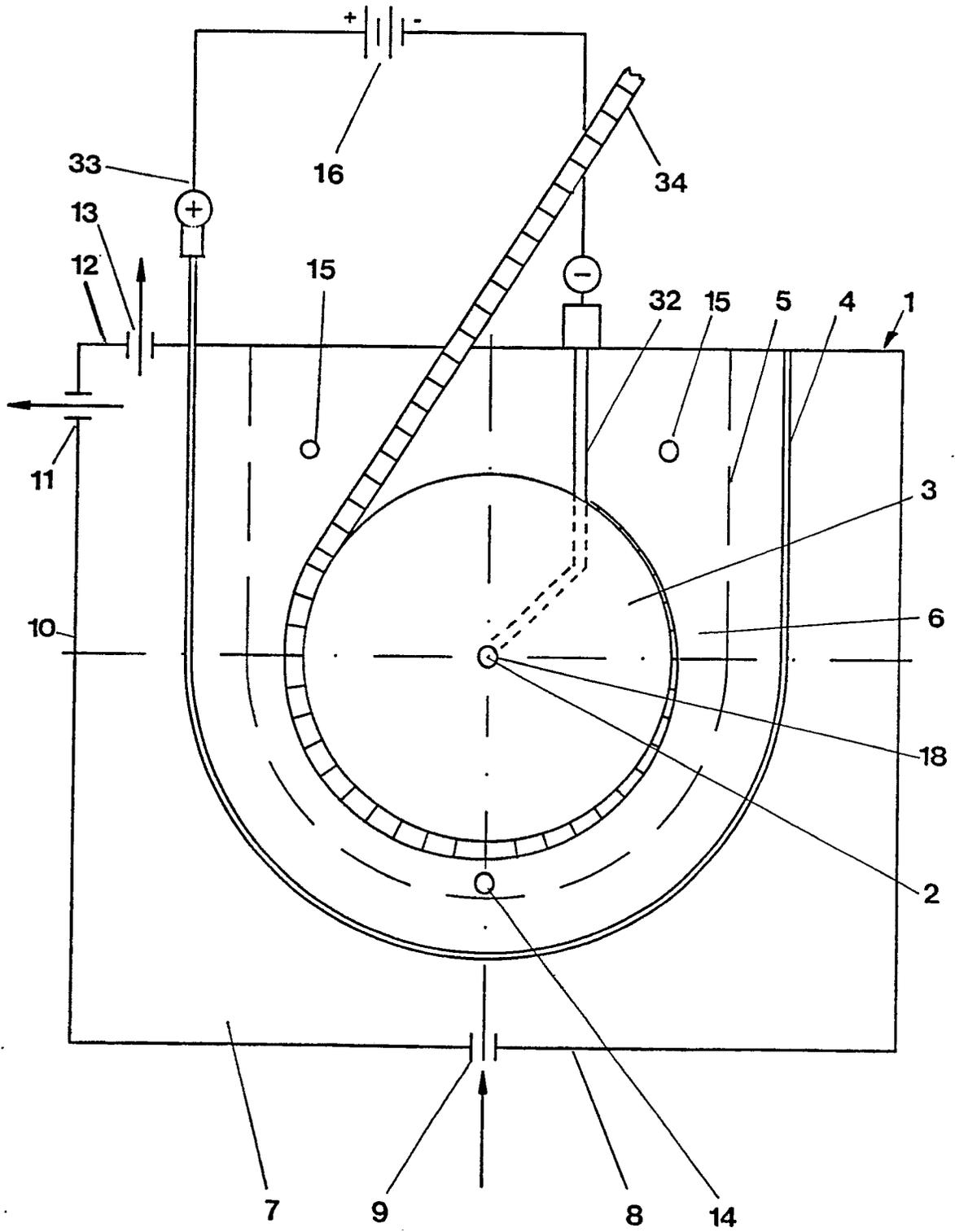


Fig.1

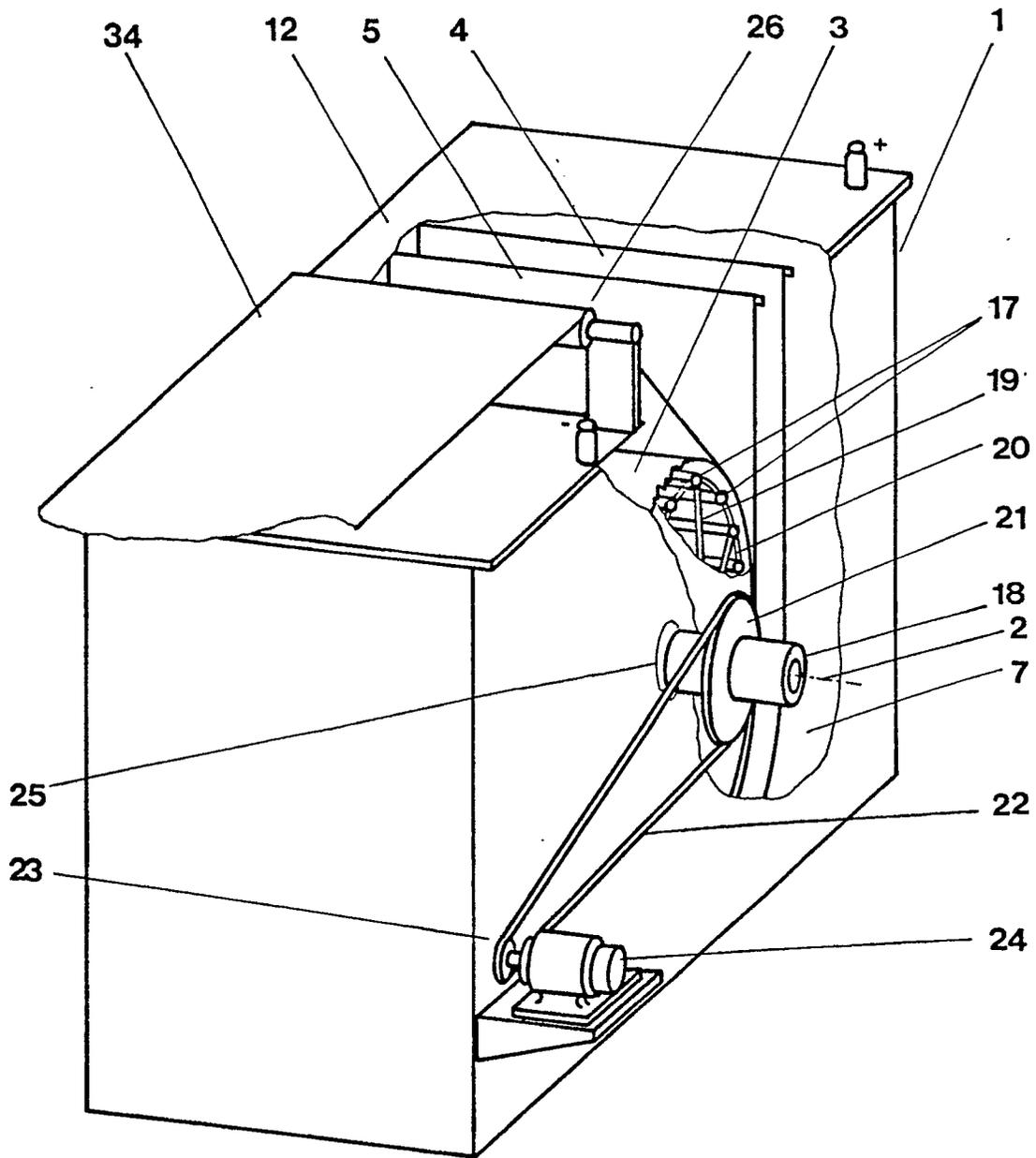


Fig.2

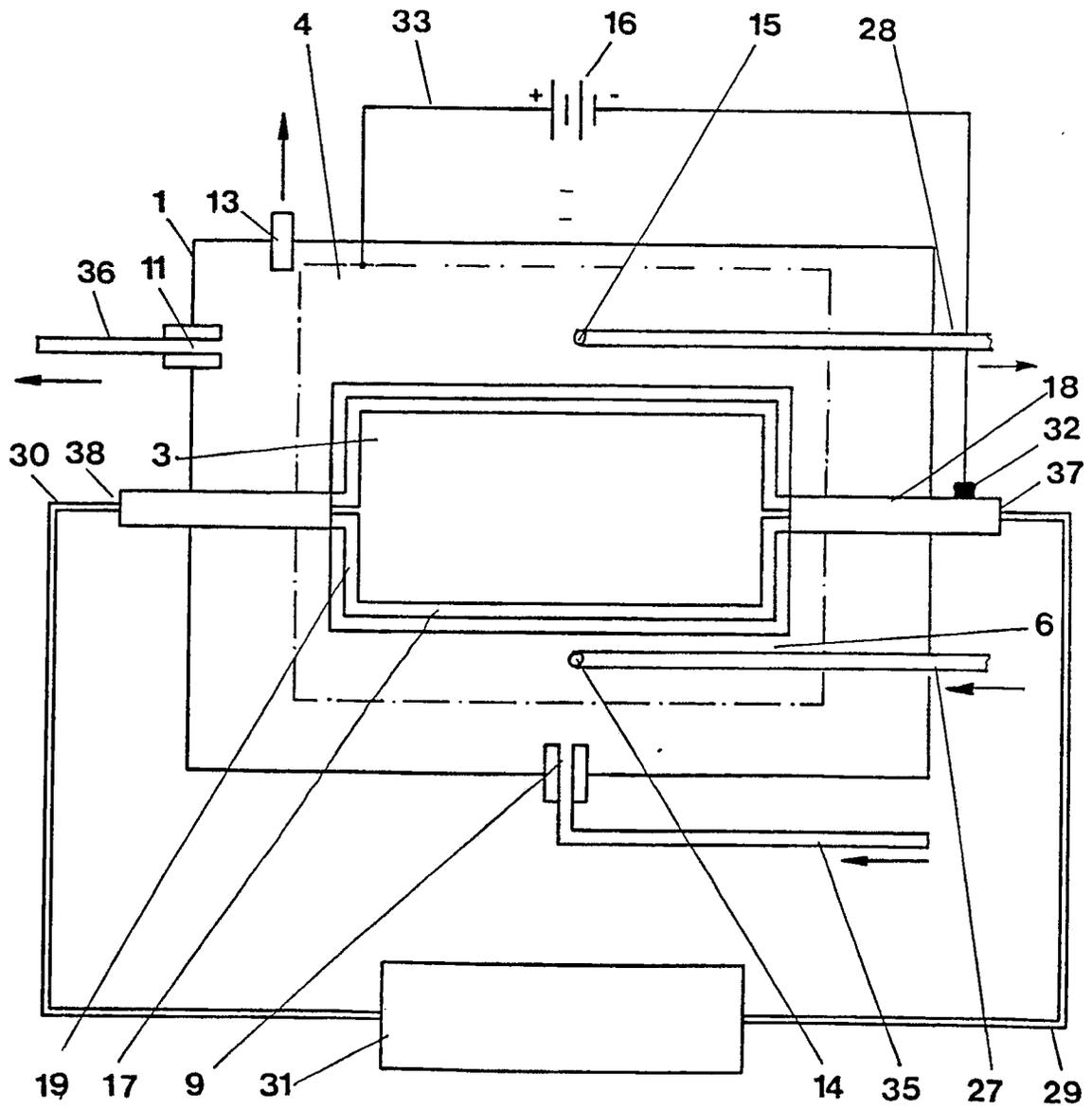


Fig. 3

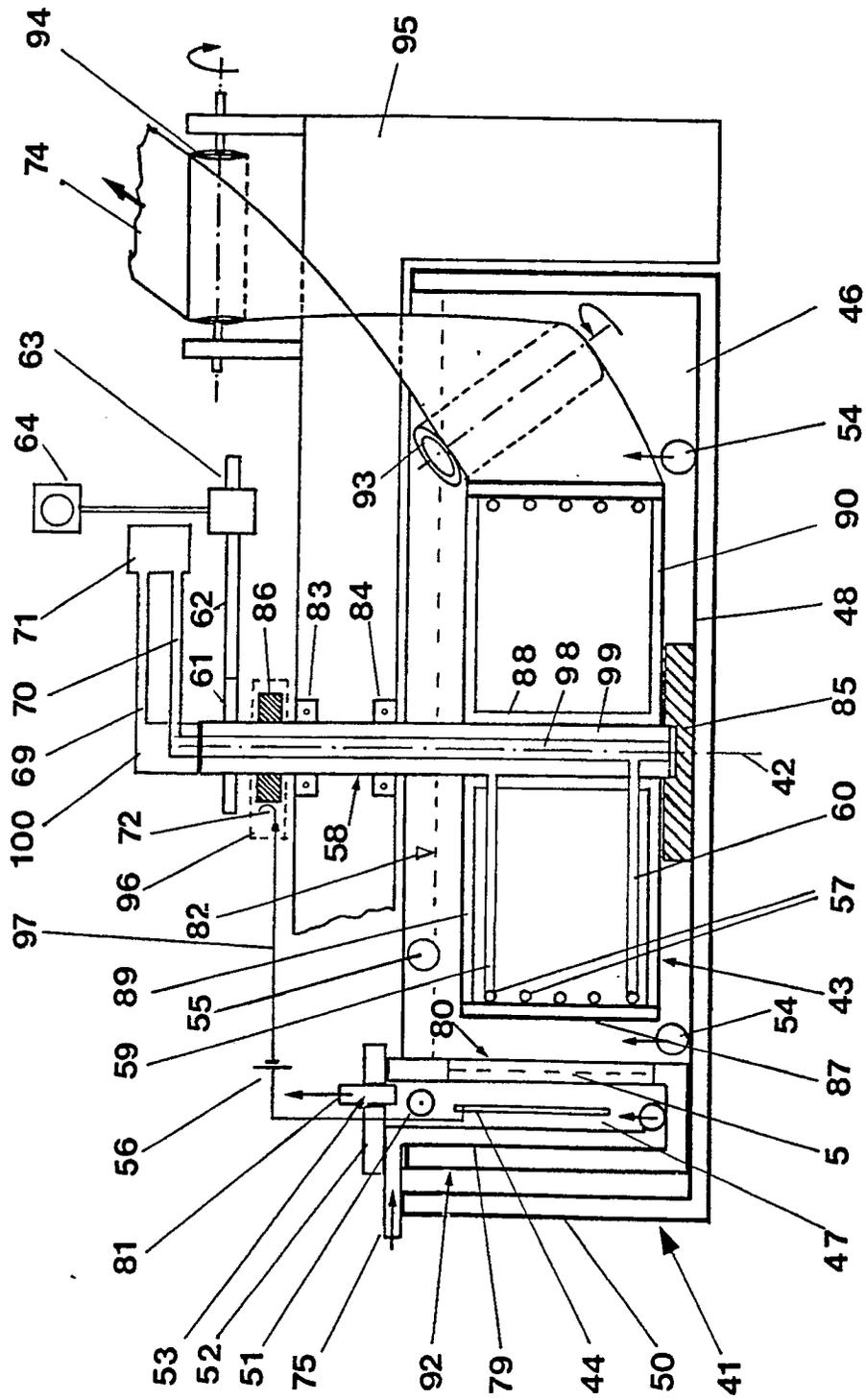


Fig.4



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X | DE-A-2 024 112 (KABEL- UND METALLWERKE GUTE-HOFFNUNGSHÜTTE AG) * Seite 4, Zeilen 8,9,25,26; Seite 6, Zeilen 1,8-12 * - - - | 1,2,4,5,6, 8,9 | C 25 D 1/04 |
| A | US-A-3 901 785 (VLADIMIROVNA) - - - | | |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103, 1985, Seite 471, Zusammenfassung Nr. 78322w, Columbus, Ohio, US; & JP-A-60 26 689 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD) 09-02-1985 - - - - - | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 25 D |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 02 April 91 | Prüfer NGUYEN THE NGHIEP |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |