

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 685 574 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(51) Int Cl.⁶: **C25B 11/00**

(21) Anmeldenummer: **95106891.5**

(22) Anmeldetag: **06.05.1995**

(54) **Verfahren zur Vorbereitung des Beschichtungsprozesses von reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke**

Process for the preparation of the coating process of reactivatable electrodes for electrolytic applications

Procédé de traitement préliminaire au processus de revêtement d'électrodes réactivables utilisées en électrolyse

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT

(30) Priorität: **01.06.1994 DE 4419276**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.1995 Patentblatt 1995/49

(73) Patentinhaber: **Heraeus Elektrochemie GmbH**
D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder: **Dehm, Gerhard**
D-63579 Freigericht (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 568 315 **EP-A- 0 576 402**
DE-A- 4 032 862

- **DATABASE WPI Week 7613 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; AN 76-23653X &
JP-A-51 018 937 (KOBE STEEL KK) , 14.Februar
1976

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 685 574 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Verfahrens zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen, bei dem ein Hochdruck-Fluidstrahl aus einer Düse auf die metallische Oberfläche auftritt zur Vorbereitung eines Beschichtungsprozesses von reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke, deren Oberfläche eine Anfangsrauhigkeit aufweist; die Erfindung betrifft insbesondere die Behandlung dimensionsstabiler Elektroden auf Ventilmetalbasis, wobei auf der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche Fremdstoffe oder anhaftende Teile einer Beschichtung durch Abrasion mittels eines auf die Oberfläche treffenden Strahls eines Fluids entfernt werden sollen.

Aus der EP-PS 063 540 sind Verfahren zur Aktivierung und Reaktivierung von Elektroden bekannt, wozu unter anderem Beizen, Sandstrahlen und mechanische Aufrauung der Oberfläche gehören.

Diese Vorbehandlungen dienen:

- a) zur Reinigung und
- b) zur Beschaffung einer geeigneten Oberfläche bezüglich der Haftung der Beschichtung.

Weiterhin ist aus DE 40 32 862 A1 ein Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen für thermische Spritzbeschichtungen bekannt, bei dem auf eine Bauteiloberfläche ein ständiger Wassertropfen-Strahl mit einem Druck von 2500 bis 3500 bar als gesteuerte Erosion auftritt; zur Verstärkung des erosiven Effektes können dem Wasser feste Partikel als Zusätze beige-mischt werden.

Aus der EP 0 576 402 A1 ist es weiterhin bekannt, eine Vorbehandlung von Metallsubstraten für Elektroden mittels Wasserstrahl nach einem Sandblasverfahren (mit Sand, Aluminiumoxid, Stahl bzw. Siliziumcarbid) vorzunehmen, um nach erfolgter Beschichtung eine hohe Lebensdauer in elektrochemischen Zellen (industrielle Elektrolyseanlagen) zu erzielen.

Die bekannten Verfahren bringen folgende ökonomische, ökologische oder technische Probleme mit sich:

Durch Aufhärten der Oberfläche beim Sandstrahlen kann es zu einem erheblichen Verzug der Anodenstruktur mit entsprechendem Verlust der geometrischen Grundstruktur der Elektrode, wie z.B. ihrer Ebenheit oder hohlzylindrisch gebogener Oberflächen kommen, die anschließend mit mechanischem oder thermischem Richten wieder eingebracht werden muß.

Beizen oder Strahlen kann zu einem erheblichen Abtrag des Substrates führen. Es fallen normalerweise große Mengen von belasteter Altsäure oder Strahlmittel an. Die Rückgewinnung von Edelmetall aus diesen Altsäurelösungen ist normalerweise nicht wirtschaftlich. Die Aufrauung der Oberfläche beim mechanischen Bürsten bringt die Gefahr von Einschließungen des Bür-

stenmaterials in die Oberfläche mit sich, die anschließend während des Betriebes die Qualität der Anoden stark beeinflussen kann. Die durch Bürsten erreichte Oberflächentopographie eignet sich nur bedingt für eine nachfolgende Beschichtung.

Eine strömungstechnisch ideale Anordnung von Strömungsbahnen ist praktisch mittels Sandstrahlen nicht zu erzeugen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, eine Verwendung eines Verfahrens zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen für reaktivierbare Elektroden anzugeben, bei dem eine vergrößerte Oberfläche geschaffen werden kann und eventuell fest haftende lokale Verunreinigungen, bzw. Restbeschichtungen sowie Passivschichten zu entfernen und gegebenenfalls die Oberfläche für den Beschichtungsprozeß aufzurauen. Dabei sollen das Elektrodensubstrat sowie im Inneren des Substrats aufgebrachte schon vorhandene Mikro-Strukturen oder Rauigkeiten im ungünstigsten Fall erhalten bleiben.

Nachfolgend wird auf Basis des abgetragenen Gemisches aus Edelmetall und Verunreinigungen ein Recycling der abgetragenen Edelmetall möglich.

Die Erfindung wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Ein wesentlicher Vorteil ist darin zu sehen, daß durch minimale Veränderungen im Druck und Düsensystem, die Möglichkeit besteht, bereits beschichtete Anoden zu schneiden ohne Wärmeeintrag, der zu einer Deaktivierung und Verschlechterung der Qualität der Elektrode im Randbereich führen könnte.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 sind in den Ansprüchen 2 und 3 angegeben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Als erstes Beispiel dient eine Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen, die mit einer Vielzahl von aktivierten Elektrodenteilen aus Flachprofilen versehen ist, wie sie beispielsweise aus der DE-PS 29 49 495 oder US-PS 43 64 811 bekannt ist; der zur Vorbehandlung ausgewählte Bereich der Elektrodenteile wird mittels einer Positioniervorrichtung so zu der ebenfalls in einer Positioniervorrichtung befindlichen Düse eines Hochdruck-Wasserstrahlgerätes ausgerichtet, daß der mit einem Druck im Bereich von 1000 bis 4000 bar auftreffende Wasserstrahl die Fläche der zu behandelnden aktivierbaren Elektrodenteile mäanderförmig bzw. zickzackförmig überstreicht; eine solche Positionierung von Hochdruck-Wasserstrahl-Düsen ist in der eingangs erwähnten DE-OS 40 32 862 beschrieben; der Austritt des Hochdruck-Wasserstrahls ist im Winkel der Geometrie des Werkstückes angepaßt, meist jedoch lotrecht zur Oberfläche der zu behandelnden Elektrodenteile, wobei übliches aus dem Wasserleitungsnetz zur Verfügung gestelltes Wasser im Raumtemperaturbereich ausreichend ist. Der Hochdruck-Wasserstrahl wird dabei solange über die zu behandelnde Fläche der zu aktivie-

renden Elektroden-elemente geführt, bis die Beseitigung der vorherigen Beschichtung bzw. die gewünschte Oberflächenrauigkeit im Bereich der zu beschichtenden Elektroden-teile erreicht ist.

Weitere Beispiele, welche die zusätzliche Aufrauung gemäß Anspruch 3 zeigen, sind anhand der Figuren 1 bis 3 näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch die Behandlung anhand eines Ausschnitts eines konkav hohlzylindrisch gebogenen Anodensegments für die Stahlbandverzinkung mittels zickzack- bzw. mäanderförmig geführten Hochdruck-Wasserstrahls.

In Figur 2 ist die Behandlung anhand eines Ausschnitts einer konkav gebogenen Anode für die Stahlbandverzinkung schematisch dargestellt, wobei der Hochdruck-Wasserstrahl in tangentialer Richtung entlang der inneren hohlzylindrischen Fläche geführt wird.

Figur 3 zeigt schematisch im Ausschnitt die Oberflächenstruktur einer ebenen Elektrode nach ihrer Behandlung mittels Hochdruck-Wasserstrahl.

Gemäß Figur 1 werden die ausschnittsweise dargestellten radial-, bzw. hohlzylindrisch gebogenen Elektroden 1 ihrer konkav ausgebildeten Oberfläche 2 mittels eines Hochdruck-Wasserstrahls 3 behandelt, welcher aus der Düse 4 einer hier nicht näher dargestellten Hochdruck-Vorrichtung austritt; die Düse 4 wird rotatorisch längs der mit Ziffer 5 bezeichneten Vorschubrichtung mäanderförmig, bzw. zickzackförmig bewegt, wobei der Winkel zwischen dem austretenden Hochdruck-Wasserstrahl und dem behandelten Flächenelement der Elektrode 1 im Bereich von 10 bis 90° C liegt; vorzugsweise trifft der Hochdruck-Wasserstrahl 3 lotrecht auf das jeweilige Flächenelement der Elektrode 1; der Druck des Hochdruck-Fluidstrahls beträgt 2000 bis 3500 bar. Der rotatorisch bewegte Düsenkopf kann bis zu 8 Einzeldüsen aufnehmen bei einer Drehzahl von 10 bis 4000 min⁻¹. Der Abstand Düse zu Werkstück beträgt 5 bis 100 mm, vorzugsweise 12 mm, Versatz 1 mm.

Durch den auftreffenden Hochdruck-Wasserstrahl 3 bilden sich strömungstechnisch günstige elektroden-seitig sichtbare Rillenschattierungen, unterschiedlicher Winkel ab, die mit Bezugsziffer 6 bezeichnet sind.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 wird der Hochdruck-Wasserstrahl als Flachstrahl 3 mittels einer Flachstrahldüse 8 radial zur Oberfläche 2 der Elektrode 1 geführt. Analog entstehen strömungstechnisch günstige elektroden-seitig sichtbare Rillenschattierungen 7, die sich in tangentialer Richtung entlang der konkaven Oberfläche der Elektrode 1 erstrecken. Der Druck liegt bei 2000 bis 3500 bar, Abstand Düse-Anodenoberfläche bei 12 mm, der Versatz bei 1 mm.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 ist ausschnittsweise die Geometrie einer ebenen Elektrodenstruktur dargestellt. Analog zur Vorschubrichtung 5 entstehen durch Versatz des Düsenstrahls sich überlappende Bahnen 9, die unterteilt sind in mikroskopisch kleine sich überlappende Querrillen 10; als besonders vorteilhaft erweist sich die erzielte Oberflä-

chenvergrößerung. Die durch die Variation von Druck, Abstand, Düse und Vorschub entstehende mehr oder gering zerklüftete, in jedem Fall aber einschlußfreie und saubere Oberflächentopografie eignet sich als Vorbehandlungsstufe zum Walzplattieren von Platin-Folien auf Titan-Substrat für Anoden eingesetzt zur Peroxodisulfatherstellung sowie auch als Vorbehandlungsstufe für eine metallische Verbindung von Cu- mit Ti, Stahl mit Titan, Al mit Ti, Cu mit Ti mittels dem Strangpreßverfahren.

Weiterhin ist es durch Einsatz von Hochdruck-Wasserstrahlen mit Abrasivzusatz möglich, Rillenstrukturen von gezielt eingebrachten quer- oder längs oder kreuzförmig angeordneten Bahnen geringer Tiefe in das elektroden-seitige Substrat einzufräsen, die in der Praxis den Gastransport und Massentransport während der Elektrolyse steuern.

20 Patentansprüche

1. Verwendung eines Verfahrens der Vorbereitung des Beschichtungsprozesses von reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke, deren Oberfläche eine Anfangsrauigkeit aufweist bei dem ein Hochdruck-Fluidstrahl aus einer Düse auf die zu beschichtende metallische Elektrodenoberfläche auftritt, wobei der Fluidstrahl mit einem Druck von 1000 bis 4000 bar aus einer Düse austritt, zum Entfernen einer auf der Oberfläche befindlichen Beschichtung ohne Veränderung der bestehenden Oberflächenstruktur.
2. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, wobei der Hochdruck-Fluidstrahl unter einem Winkel im Bereich von 10 bis 90° auf die Elektroden-Oberfläche auftrifft.
3. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 zur zusätzlichen Aufrauung der zu beschichtenden Oberfläche.

45 Claims

1. The use of a method of preparation of the coating process of reactivatable electrodes for electrolytic applications, the surface of which has an initial roughness, in which a high pressure fluid jet from a nozzle strikes onto the metallic electrode surface which is to be coated, wherein the fluid jet emerges from a nozzle at a pressure of 1000 to 4000 bar, for the removal of a coating present on the surface, without altering the existing surface structure.
2. The use of the method according to Claim 1, wherein the high pressure fluid jet strikes the electrode surface at an angle in the range of 10 to 90°.

3. The use of the method according to Claim 1 or 2 for the additional roughening of the surface which is to be coated.

5

Revendications

1. Emploi d'un procédé de traitement préliminaire du processus de revêtement d'électrodes réactivables, utilisées en électrolyse, dont la surface présente une rugosité initiale, dans le cas duquel un jet de fluide sous haute pression sortant d'une buse tombe sur la surface métallique de l'électrode à revêtir, procédé dans lequel le jet de fluide sort des buses sous une pression de 1000 à 4000 bars pour éliminer un revêtement se trouvant sur la surface sans modifier la structure de surface existante. 10 15
2. Emploi du procédé selon la revendication 1, dans lequel le jet de fluide sous haute pression tombe sur la surface d'électrode sous un angle valant de 10 à 90°. 20
3. Emploi du procédé selon la revendication 1 ou 2, pour rendre davantage rugueuse la surface à revêtir. 25

30

35

40

45

50

55

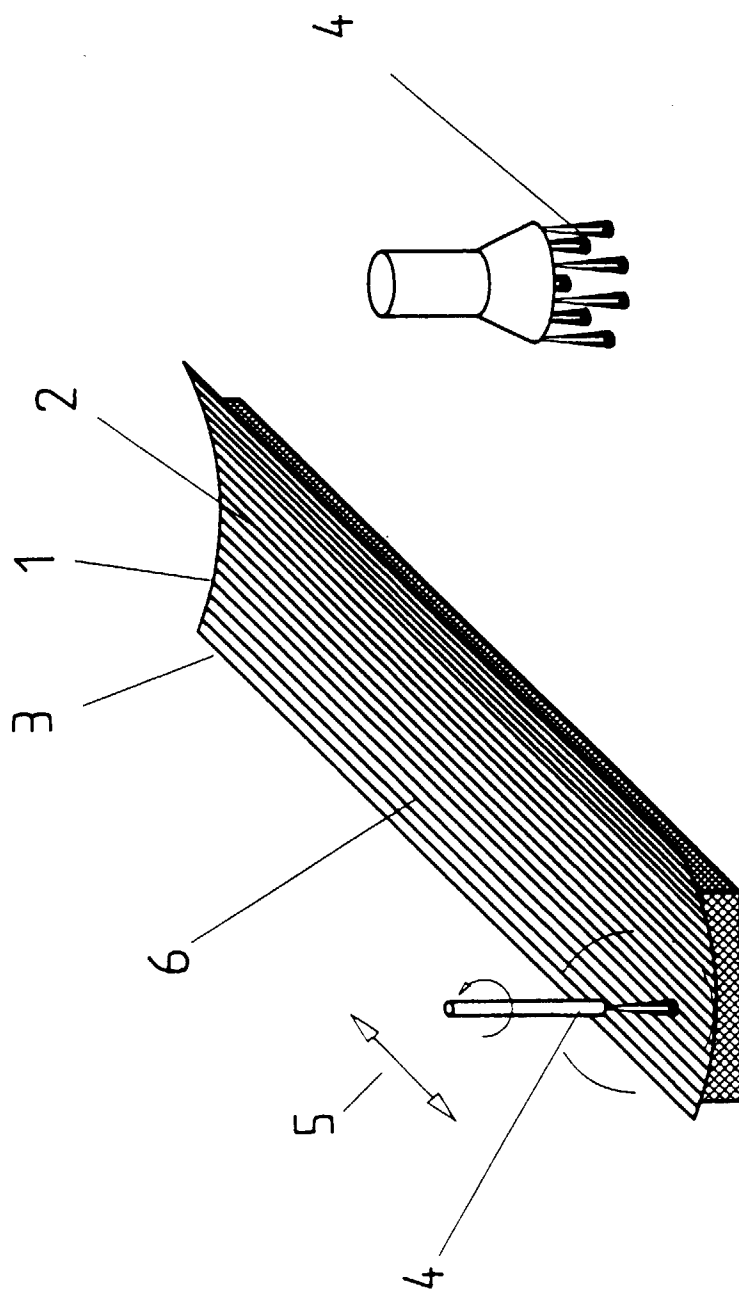


Fig. 1

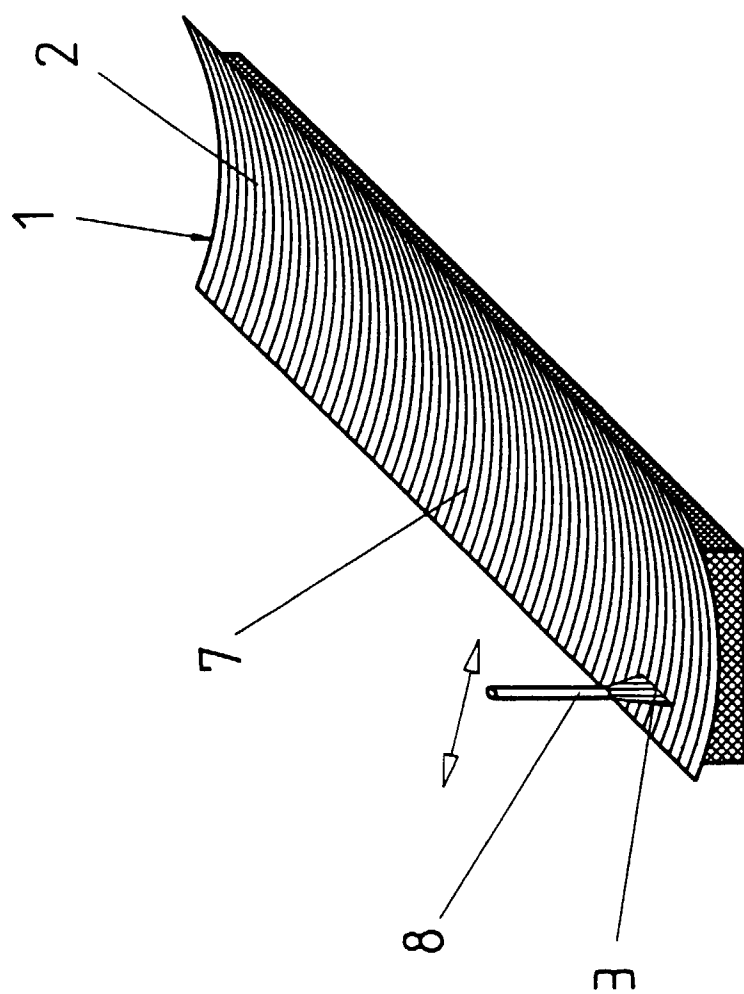


Fig. 2

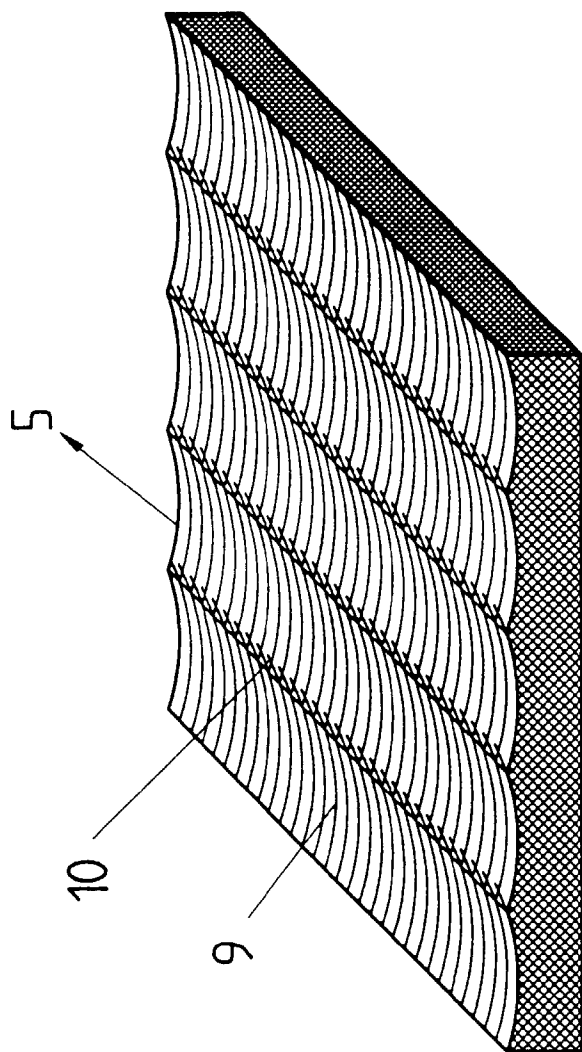


Fig. 3