



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 006 213 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.⁷: **C23C 18/16**

(21) Anmeldenummer: **99120998.2**

(22) Anmeldetag: **04.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.11.1998 DE 19851180**

(71) Anmelder: **Hahnwald GmbH
01189 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schwarz, Reinhard, Dr. rer. nat.
92224 Amberg (DE)**

- **Fischwasser, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil.
01326 Dresden (DE)**
- **Taubert, Annette, Dipl.-Ing. (FH)
15831 Mahlow (DE)**
- **Hahnwald, Dieter, Dipl.-Ing.
01259 Dresden (DE)**

(74) Vertreter:
**Uhlemann, Henry, Dipl. Chem.
Patentanwalt,
Kaluweit & Uhlemann,
Würzburger Strasse 51
01187 Dresden (DE)**

(54) **Verfahren zum Regenerieren einer Prozesslösung**

(57) Es wird ein Verfahren zum Regenerieren einer Prozesslösung angegeben, die bei der chemisch-reduktiven Abscheidung von Metallschichten verwendet wird und Hypophosphit sowie Orthophosphit enthält. Die Prozesslösung wird einer mindestens vier Kammern aufweisenden Elektrodialysezelle (EZ) aufgegeben, die eine verdünnte Säure enthaltende Anodenkammer (1) mit einer darin befindlichen Anode (2), eine Kathodenkammer (3) mit einer darin befindlichen Kathode (4) sowie zwei weitere, durch eine Anionenaustauscher-Membran (AM2) voneinander getrennte und zwischen diesen beiden Kammern (5, 6) angeordnete Kammern aufweist. Von den beiden Kammern (5, 6) ist eine erste Kammer (5) durch eine Anionenaustauscher-Membran (AM1) von der Kathodenkammer (3) getrennt, während eine zweite Kammer (6) durch eine Kationenaustauschermembran (KM1) von der Anodenkammer (1) getrennt ist. Die Prozesslösung wird bei Durchführung des Verfahrens der ersten Kammer (5) aufgegeben, wodurch die in ihr enthaltenen Hypophosphit-Ionen und Orthophosphit-Ionen elektrodialytisch in die zweite Kammer (6) und gleichzeitig als Hypophosphit-Ionen aus der Kathodenkammer (3) in die Prozesslösung transportiert werden. Zur einfachen Entfernung des Orthophosphits aus der Prozesslösung wird das in der zweiten Kammer (6) durch Zutritt von Protonen aus der Anodenkammer (1) gebildete Säuregemisch einem in der Hypophosphit-Beladung befindlichen, schwachbasischen Anionenaustauscher (T1) zugeführt, der mit seinem Auslaß an die Kathodenkammer (3) angeschlossen ist.

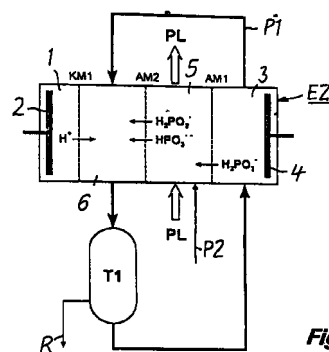


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Regenerieren einer Prozeßlösung, die bei der chemisch-reduktiven Abscheidung von Metallschichten verwendet wird und Hypophosphit sowie Orthophosphit enthält, bei welchem die Prozeßlösung einer mindestens vier Kammern aufweisenden Elektrodialysezelle aufgegeben wird, die eine verdünnte Säure enthaltende Anodenkammer mit einer darin befindlichen Anode, eine Kathodenkammer mit einer darin befindlichen Kathode sowie zwei weitere, durch eine Anionenaustauscher-Membran voneinander getrennte und zwischen diesen beiden Kammern angeordnete Kammern aufweist, von denen eine erste Kammer durch eine Anionenaustauscher-Membran von der Kathodenkammer getrennt ist, während eine zweite Kammer durch eine Kationenaustauschermembran von der Anodenkammer getrennt ist, bei welchem die Prozeßlösung bei Durchführung des Verfahrens der ersten Kammer aufgegeben wird, wodurch die in ihr enthaltenen Hypophosphit-Ionen und Orthophosphit-Ionen elektrodialytisch in die zweite Kammer und gleichzeitig Hypophosphit-Ionen aus der Kathodenkammer in die Prozeßlösung transportiert werden, und bei welchem regenerierte Prozeßlösung entnommen und einer weiteren Verwendung zugeführt wird (DE-A-4 310 366 und US-A-5 419 821).

[0002] Bei der Oberflächenveredlung werden verstärkt Beschichtungsverfahren eingesetzt, bei denen in einer wäßrigen Lösung enthaltene NE-Metallionen mittels chemischer Reduktion auf Substratoberflächen aus Metall oder vorbehandeltem Kunststoff als NE-Metalle abgeschieden werden. Beschichtungsmetalle sind beispielsweise Kupfer, Nickel, Silber und Gold. Als Reduktionsmittel wird beispielsweise Hypophosphit verwendet. Da die chemisch-reduktive Nickelabscheidung ein in der Praxis häufig verwendetes Verfahren ist, beziehen sich die folgenden Ausführungen - stellvertretend für alle anderen verwendbaren Metalle - auf Nickel.

[0003] Bei der chemisch-reduktiven Abscheidung von Nickel wird das Reduktionsmittel Hypophosphit (H_2PO_2) verbraucht. Hingegen reichert sich das als Reaktionsprodukt gebildete oxidierte Reduktionsmittel Orthophosphit (HPO_3^{2-}) in der Prozeßlösung an. Durch Nebenreaktionen, wie die Reduktion von Hypophosphit zu elementarem Phosphor, der in die abgeschiedene Nickelschicht eingebaut wird, ergibt sich ein Verbrauch von etwa 3 mol Hypophosphit pro mol abgeschiedenem Nickel. Das hat zur Folge, dass die Hypophosphit-Konzentration in der Prozeßlösung abnimmt und durch Zugabe von Ergänzungschemikalien wieder angehoben werden muß. Die Konzentration an Orthophosphit dagegen steigt an.

[0004] Mit steigender Konzentration destabilisiert das Orthophosphit die Prozeßlösung. Das führt zu einer rauen, ungleichmäßigen Nickelabscheidung und zu Ausfällungen in der Prozeßlösung. Daher kann die Pro-

zeßlösung ab einer bestimmten Orthophosphit-Konzentration (Störgrenzkonzentration) nicht mehr zur stromlosen Vernickelung eingesetzt werden. Die nicht mehr nutzbare Prozeßlösung wird zum Teil verworfen und durch eine frische Prozeßlösung ersetzt. Abgearbeitete Prozeßlösungen werden derzeit durch eine aufwendige Neutralisationsfällung oder extern mit hohen Kosten entsorgt. Zur Verlängerung der Nutzungsdauer der Prozeßlösung sind aus der Literatur Verfahren bekannt, bei denen nur die störenden Komponenten zumindest teilweise aus der Prozeßlösung entfernt und die verbrauchten Komponenten - Nickelionen und Reduktionsmittel - nachdosiert werden. Trotzdem sind die Prozeßlösungen nach der Regeneration nur noch beschränkt einsatzfähig.

[0005] Bei dem bekannten Verfahren nach der eingangs erwähnten DE-A-4 310 366 wird zum Regenerieren der Prozeßlösung eine Elektrodialysezelle eingesetzt. Die Reduktion des bei der stromlosen Metallabscheidung gebildeten Orthophosphits soll im Kathodenraum der Elektrodialysezelle erfolgen. Wie die Praxis gezeigt hat, kann das Orthophosphit mit diesem Verfahren jedoch nicht kathodisch zu Hypophosphit reduziert werden, da sich im Regenerierkreislauf kontinuierlich Orthophosphit anreichert, bis die Störgrenzkonzentration der Prozeßlösung erreicht wird. Damit kann kein Orthophosphit mehr aus der abgearbeiteten Prozeßlösung entfernt werden. Erst nach einem Verwurf der Regenerierlösung und dem Einsatz einer frischen, orthophosphitfreien Regenerierlösung, wäre dieses Verfahren kurzzeitig - bis zur erneuten Einstellung des Gleichgewichts - wieder einsatzfähig.

[0006] Gemäß der ebenfalls eingangs erwähnten US-A-5 419 821 werden daher dem Regenerierkreislauf zur Entfernung des Orthophosphits Magnesium- oder Calciumhydroxid zugesetzt, um das Orthophosphit in Form von schwerlöslichen Salzen aus dem Regenerierkreislauf zu entfernen. Die durch den Abscheidenvorgang verbrauchten Chemikalien (Nickelionen und Reduktionsmittel) sollen in Form von Nickelsulfat (Zugabe in die Prozeßlösung) und Phosphinsäure (Zugabe in den Katholyten) zugeführt werden, wobei das Sulfat durch Zusatz von Bariumhydroxid in den Katholyten als Bariumsulfat wieder ausgekreist werden soll. Durch den erforderlichen Verwurf der Regenerierlösung oder die Ausfällung des Orthophosphits in Form von schwerlöslichen Erdalkalisalzen werden durch die beiden beschriebenen Verfahren ein hoher Chemikalienbedarf und ein hohes Abfallaufkommen verursacht.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, daß das störende Orthophosphit auf einfache Weise aus der Prozeßlösung entfernt werden kann, so daß eine längere Nutzungsdauer derselben erreichbar ist.

[0008] Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß das in der zweiten Kammer durch Zutritt von Protonen aus der Anodenkammer gebildete

Säuregemisch einem in der Hypophosphit-Beladung befindlichen, schwachbasischen Anionenaustauscher zugeführt wird, der mit seinem Auslaß an die Kathodenkammer angeschlossen ist.

[0009] Bei diesem Verfahren werden Elektrodialyse und Ionenaustausch in einfacher Arbeitsweise kombiniert, und zwar derart vorteilhaft, daß das Hypophosphit stöchiometrisch wieder in die Prozeßlösung eingeschleust werden kann, wodurch dieselbe voll funktionsfähig erhalten bleibt. Durch die Elektrodialyse wird das Orthophosphit in eine mineralsaure Lösung überführt, aus der es mittels des schwachbasischen Anionenaustauschers entfernt werden kann. Die Hypophosphit enthaltende, aus dem Ionenaustauscher austretende Lösung wird dem Kathodenraum der Elektrolysezelle aufgegeben, von wo es ohne störende Fremdionen elektrodialytisch durch die Anionenaustauscher-Membran in die Prozeßlösung zurückgeführt wird. Die von Orthophosphit abgereicherte Prozeßlösung kann dann direkt dem Verfahren zur chemisch-reduktiven Abscheidung von Nickel zugeführt werden. Die Stabilität und die Funktionsfähigkeit der regenerierten Prozeßlösung sind durch äquimolaren Austausch von Orthophosphit gegen Hypophosphit gewährleistet.

[0010] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

[0011] Das Verfahren nach der Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen in Ausführungsbeispielen erläutert.

[0012] Es zeigen:

Fig. 1 eine für das Verfahren nach der Erfindung verwendbare Anordnung in schematischer Darstellung.

Fig. 2 und 3 zwei unterschiedliche, gegenüber Fig. 1 ergänzte Ausführungsformen der Anordnung.

Fig. 4 bis 6 gegenüber Fig. 1 abgewandelte Ausführungsformen der Anordnung.

[0013] Die in Fig. 1 dargestellte Elektrodialysezelle EZ besteht aus vier Kammern. Das sind eine Anodenkammer (1) mit der darin befindlichen Anode (2), die Kathodenkammer (3) mit der darin befindlichen Kathode (4) sowie zwei weitere Kammern, eine erste Kammer (5) und eine zweite Kammer (6), die sich zwischen der Anodenkammer (1) und der Kathodenkammer (3) befinden. Die Anode (2) besteht in unlöslicher Ausführung beispielsweise aus Stahl oder aus platinisiertem Titan-Streckmetall. Die Anodenkammer (1) enthält eine verdünnte Säure, vorzugsweise Schwefelsäure. Die Kathode (4) besteht beispielsweise aus Kupfer oder Stahl.

[0014] Die erste Kammer (5) ist vom Kathodenraum (3) durch eine Anionenaustauscher-Membran (AM 1) und von der zweiten Kammer (6) durch eine Anionenaustauscher-Membran (AM 2) getrennt. Zwischen der

zweiten Kammer (6) und dem Anodenraum (1) befindet sich eine Kationenaustauscher-Membran (KM 1). An die zweite Kammer (6) ist ein schwachbasischer Anionenaustauscher (T 1) angeschlossen, der sich zu Beginn des Verfahrens ganz oder teilweise in der Hypophosphit-Beladung befindet. Der Auslaß des Anionenaustauschers (T 1) ist mit der Kathodenkammer (3) verbunden.

[0015] Das Verfahren nach der Erfindung arbeitet mit einer Anordnung nach Fig. 1 beispielsweise wie folgt:

[0016] Die zu regenerierende Prozeßlösung (PL) wird in die erste Kammer (5) der Elektrodialysezelle (EZ) geleitet. Die in der Prozeßlösung (PL) enthaltenen Hypophosphit- und Orthophosphit-Ionen treten durch die Anionenaustauscher-Membran (AM 2) hindurch und gelangen in die zweite Kammer (6), die von der Kationenaustauscher-Membran (KM 1) zur Anode (2) begrenzt ist und in der sich eine verdünnte Säure befindet. Aus der Anodenkammer (1) gelangen Protonen, die durch Wasserzersetzung an der Anode (2) gebildet werden, in die zweite Kammer (6). Sie bilden zusammen mit dem elektrodialytisch transportierten Anionen Hypophosphit und Orthophosphit die freien Säuren Hypophosphorsäure (Phosphinsäure, H_3PO_2) und Phosphorige Säure (Phosphonsäure, H_3PO_3). Durch die Kationenaustauscher-Membran (KM 1) werden diese Anionen am Übertritt in die eine verdünnte Säure enthaltende Anodenkammer (1) gehindert. Die Säuremischung von Phosphinsäure und Phosphonsäure wird über den schwachbasischen Anionenaustauscher (T 1) geleitet, der sich in der Hypophosphit-Beladung befindet.

[0017] Der Anionenaustauscher (T 1) bindet die Orthophosphit-Ionen und gibt die Hypophosphit-Ionen in die Lösung ab. Die noch in der Lösung befindlichen Hypophosphit-Ionen werden vom Anionenaustauscher (T 1) nicht gebunden. Der Ablauf des Anionenaustauschers (T 1) wird in die Kathodenkammer (3) der Elektrodialysezelle (EZ) geleitet. Von dort werden die Hypophosphit-Ionen elektrodialytisch durch die Anionenaustauscher-Membran (AM 1) in die Prozeßlösung (PL) transportiert. Sobald die Kapazität des Anionenaustauschers (T 1) erschöpft ist, wird er beispielsweise mit Natronlauge regeneriert. Das Regenerat (R) des Anionenaustauschers (T 1) enthält das gesamte Orthophosphit, das während des Verfahrensablaufs gebunden wurde. Für den erneuten Einsatz wird der Anionenaustauscher (T 1) wieder in die Hypophosphit-Beladung überführt.

[0018] Durch eine durch den Pfeil (P 1) angedeutete Verbindung der Kathodenkammer (3) mit der zweiten Kammer (6), die durch die Anionenaustauscher-Membran (AM 2) und die Kationenaustauscher-Membran (KM 1) begrenzt ist, kann ein Regenerierkreislauf eingerichtet werden. Während des Verfahrensablaufs kann zur Nachdosierung von verbrauchtem Nickel beispielsweise Nickelhypophosphit verwendet werden, das

gemäß dem Pfeil (P 2) in die erste Kammer (5), also in die Prozeßlösung (PL) gegeben wird.

[0019] Zur Erhöhung des Durchsatzes kann die Elektrodialysezelle (EZ) durch weitere Kammern ergänzt werden. Das können gemäß **Fig. 2** drei zusätz-
liche Kammern (7, 8 und 9) sein, die zwischen der
ersten Kammer (5) und der Kathodenkammer (3) ange-
ordnet werden. Die Kammer (7) hat darin eine kombi-
nierte Funktion von Anodenkammer (1) einerseits
(Abgabe von Protonen) und Kathodenraum (3) anderer-
seits (Transport von Hypophosphit in die Prozeßlösung
(PL)). Sie ist von der ersten Kammer (5) durch eine
Anionenaustauscher-Membran (AM 3) und von der
Kammer (8) durch eine Kationenaustauscher-Membran
(KM 2) getrennt, die funktionsmäßig der zweiten Kam-
mer (6) entspricht. Analog dazu entspricht die Kammer
(9) funktionsmäßig der ersten Kammer (5). Sie ist von
der Kammer (8) durch eine Anionenaustauscher-Mem-
bran (AM 4) und von der Kathodenkammer (3) durch die
Anionenaustauscher-Membran (AM 1) getrennt.

[0020] Die Prozeßlösung (PL) wird sowohl der
ersten Kammer (5) als auch der Kammer (9) aufgege-
ben. Das Säuregemisch der zweiten Kammer (6) und
der Kammer (8) gelangt in den Anionenaustauscher (T
1). Die Hypophosphit enthaltende Lösung wird in die
Kathodenkammer (3) und in die Kammer (7) geleitet.
Auch hier kann ein Regenerierkreislauf eingerichtet
sein (Pfeil P 1) und es kann Nickel nachdosiert werden
(Pfeile P 2).

[0021] Bei der Ausführungsform der Anordnung
nach **Fig. 3** ist zusätzlich ein schwachsaurer Kationen-
austauscher (T 2) vorhanden, der mit seinem Einlaß mit
dem Auslaß des Anionenaustauschers (T 1) verbunden
ist und mit seinem Auslaß in die erste Kammer (5) mün-
det. Bei dieser Ausführungsform ist berücksichtigt, daß
die zu regenerierende Prozeßlösung (PL) an Nickel ver-
armt ist, da durch den chemisch-reduktiven Abscheide-
prozeß Nickelionen verbraucht werden. Durch den
Einsatz des Kationenaustauschers (T 2), der mit Nickel
beladen ist, ist es möglich, Nickel ohne störende Fremd-
ionen in die Prozeßlösung (PL) einzuführen. Das Ver-
fahren läuft bei der Anordnung nach **Fig. 3**
grundsätzlich genauso ab, wie bei der nach **Fig. 1**. Es
wird hier nur ein Teilstrom der aus dem Anionenaus-
tauscher (T 1) austretenden Lösung abgezweigt und
über den Kationenaustauscher (T 2) geführt. Dieser
Teilstrom der Lösung entlädt den in der Nickelform
befindlichen Kationenaustauscher (T 2). Er wird direkt
in die Prozeßlösung (PL) geleitet. Auf diese Weise wer-
den der Prozeßlösung (PL) Nickelionen ohne störendes
Anion wieder zugeführt. Nachdem das Nickel vollstän-
dig vom Kationenaustauscher (T 2) entfernt wurde, wird
derselbe mit Natronlauge in die Natrium-Form überführt
und wieder mit Nickelionen beladen.

[0022] Bei den Ausführungsformen der Anordnung
nach den **Fig. 4 bis 6** ist berücksichtigt, daß der
Anodenprozeß genutzt werden kann, um die bei der
stromlosen Nickelabscheidung verbrauchten Nickelio-

nen nachzudosieren.

[0023] Die Elektrodialysezelle (EZ) nach **Fig. 4** ist
gegenüber der nach **Fig. 1** um eine weitere Kammer
(10) ergänzt, die zwischen der Anodenkammer (1) und
der zweiten Kammer (6) angeordnet ist. Sie ist von der
zweiten Kammer (6) durch eine Kationenaustauscher-
Membran (KM 3) getrennt, die nur für einwertige Katio-
nen durchlässig ist. Als Anode (2) wird hier eine Nickel-
anode verwendet. Während des Verfahrens wird Nickel
anodisch aufgelöst. Es gelangt elektrodialytisch in die
Prozeßlösung (PL). Die Prozeßlösung (PL) wird in die
von der Kationenaustauscher-Membran (KM 1) und der
Kationenaustauscher-Membran (KM 3) begrenzten
Kammer (1) eingeleitet. Die nur für einwertige Kationen
durchlässige Kationenaustauscher-Membran (KM 3) ist
erforderlich, damit keine Nickelionen in den Regenerier-
kreislauf zur Entfernung des Orthophosphits transpor-
tiert werden.

[0024] Aus der Anodenkammer (1) wandern Nickel-
ionen in die Prozeßlösung (PL). Sie gleichen das Defizit
an Nickelionen aus, das durch die stromlose Nickelab-
scheidung entstanden ist. Gleichzeitig wandert eine
äquivalente Menge an Protonen durch die Kationenaus-
tauscher-Membran (KM 3) aus der Kammer (10) in die
zweite Kammer (6). Dadurch wird die bei der chemisch-
reduktiven Nickelabscheidung gebildete Säuremenge
wieder aus der Prozeßlösung (PL) entfernt. Die mit Nik-
kelionen angereicherte Prozeßlösung (PL) wird
anschließend entsprechend dem Pfeil (P3) in die erste
Kammer (5) geleitet, die von der Anionenaustauscher-
Membran (AM 2) und der Anionenaustauscher-Mem-
bran (AM 1) begrenzt ist. Angetrieben durch das elektri-
sche Feld, wandern die Anionen (Hypophosphit und
Orthophosphit) aus der ersten Kammer (5) in die zweite
Kammer (6) und bilden dort zusammen mit den Proto-
nen, die zuvor aus der Anodenkammer (1) und der wei-
teren Kammer (10) elektrodialytisch in die zweite
Kammer (6) transportiert wurden, die entsprechenden
freien Säuren. Der weitere Verfahrensablauf entspricht
dem für **Fig. 1** beschriebenen Verfahrensablauf. Die Nik-
kelanode muß hier nach Verbrauch des Nickels ausge-
wechselt werden.

[0025] Gemäß **Fig. 5** kann die anodische Nickelauf-
lösung auch extern erfolgen. Die Nickelionen werden
dann der Anodenkammer (1) aufgegeben. Das ist durch
den Pfeil (P4) angedeutet. Es kann dann weiter eine
beispielsweise aus Stahl oder aus platinisiertem Titan-
Streckmetall bestehende Anode (2) verwendet werden,
so daß kein Anodenwechsel erforderlich ist. Der Aufbau
der Elektrodialysezelle (EZ) nach **Fig. 5** ist sonst iden-
tisch mit dem der Elektrodialysezelle (EZ) nach **Fig. 4**.
Das gilt auch für den Verfahrensablauf.

[0026] Zur verbesserten Regelung der Nickelionen-
konzentration und des pH-Wertes der Prozeßlösung
(PL) kann dieselbe gemäß **Fig. 6** der Kammer (10) auch
nur in einem Teilstrom (TL) aufgegeben werden. Der
aus der Kammer (10) austretende, mit Nickel angerei-
cherte Teilstrom der Prozeßlösung (PL) wird mit der aus

der ersten Kammer (5) austretenden, der weiteren Verwendung zuzuführenden Prozeßlösung (PL) vereinigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Regenerieren einer Prozeßlösung, die bei der chemischreduktiven Abscheidung von Metallschichten verwendet wird und Hypophosphit sowie Orthophosphit enthält, bei welchem die Prozeßlösung einer mindestens vier Kammern aufweisenden Elektrodialysezelle aufgegeben wird, die eine verdünnte Säure enthaltende Anodenkammer mit einer darin befindlichen Anode, eine Kathodenkammer mit einer darin befindlichen Kathode sowie zwei weitere, durch eine Anionenaustauscher-Membran voneinander getrennte und zwischen diesen beiden Kammern angeordnete Kammern aufweist, von denen eine erste Kammer durch eine Anionenaustauscher-Membran von der Kathodenkammer getrennt ist, während eine zweite Kammer durch eine Kationenaustauschermembran von der Anodenkammer getrennt ist, bei welchem die Prozeßlösung bei Durchführung des Verfahrens der ersten Kammer aufgegeben wird, wodurch die in ihr enthaltenen Hypophosphit-Ionen und Orthophosphit-Ionen elektrodialytisch in die zweite Kammer und gleichzeitig Hypophosphit-Ionen aus der Kathodenkammer in die Prozeßlösung transportiert werden, und bei welchem regenerierte Prozeßlösung entnommen und einer weiteren Verwendung zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der zweiten Kammer (6) durch Zutritt von Protonen aus der Anodenkammer (1) gebildete Säuregemisch einem in der Hypophosphit-Beladung befindlichen, schwachbasischen Anionenaustauscher (T 1) zugeführt wird, der mit seinem Auslaß an die Kathodenkammer (3) angeschlossen ist.

5
10
15
20
25
30
35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der aus dem schwachbasischen Anionenaustauscher (T 1) austretenden Lösung über einen schwachsauren Kationenaustauscher (T 2) in die erste Kammer (5) der Elektrodialysezelle (EZ) geleitet wird, der mit Ionen des Beschichtungsmetalls vorbeladen ist.

40
45
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Verbindung (P 1) der Kathodenkammer (3) mit der zweiten Kammer (6) ein Regenerierkreislauf gebildet wird.

50
4. Verfahren nach einem der Ansprprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Beschichtungsmetall zu dessen Nachdosierung der ersten Kammer (5) aufgegeben wird.

55
5. Verfahren nach einem der Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Anodenkammer (1) und zweiter Kammer (6) eine weitere, von der zweiten Kammer (6) durch eine Kationenaustauscher-Membran (KM 3) getrennte Kammer (10) angeordnet wird, in welche aus der Anodenkammer (1) austretende Ionen des Beschichtungsmetalls eingeleitet werden.

5
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßlösung (PL) der weiteren Kammer (10) aufgegeben und von dort der ersten Kammer (5) zugeleitet wird.

10
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom (TL) der Prozeßlösung (PL) durch die weitere Kammer (10) geleitet wird.

15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine unlösliche Anode (2) eingesetzt wird, die vorzugsweise aus Stahl oder platinisiertem Titan-Streckmetall besteht.

20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenkammer (2) Ionen des Beschichtungsmetalls zugeführt werden.

25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine lösliche, aus dem Beschichtungsmetall bestehende Anode (2) verwendet wird.

30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektrodialysezelle (EZ) mit einer Mehrfachanordnung der Kammern eingesetzt wird.

35

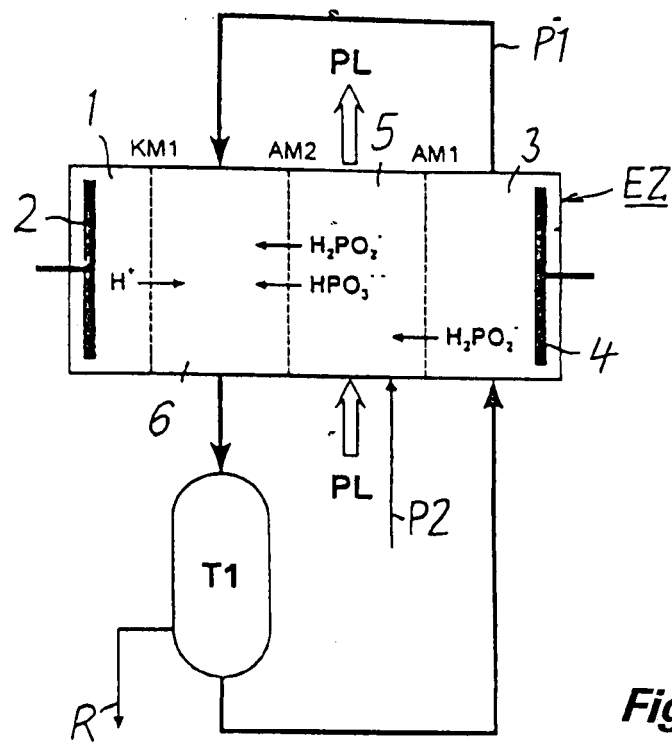


Fig. 1

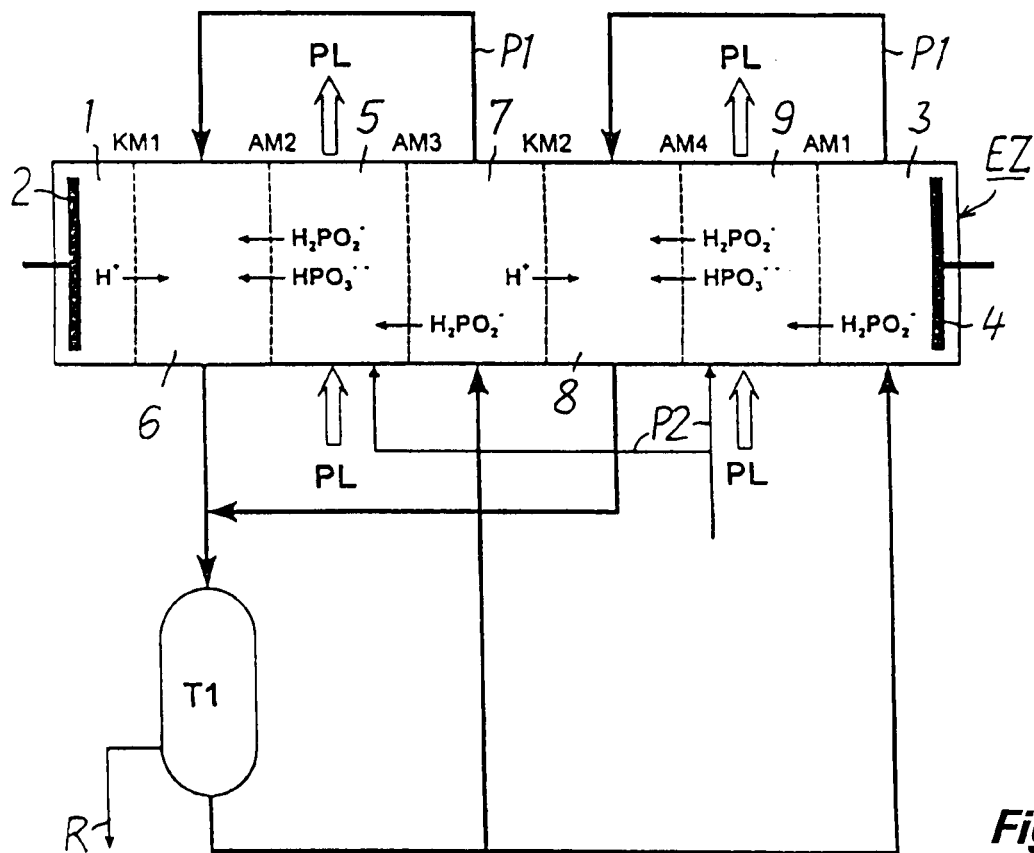


Fig. 2

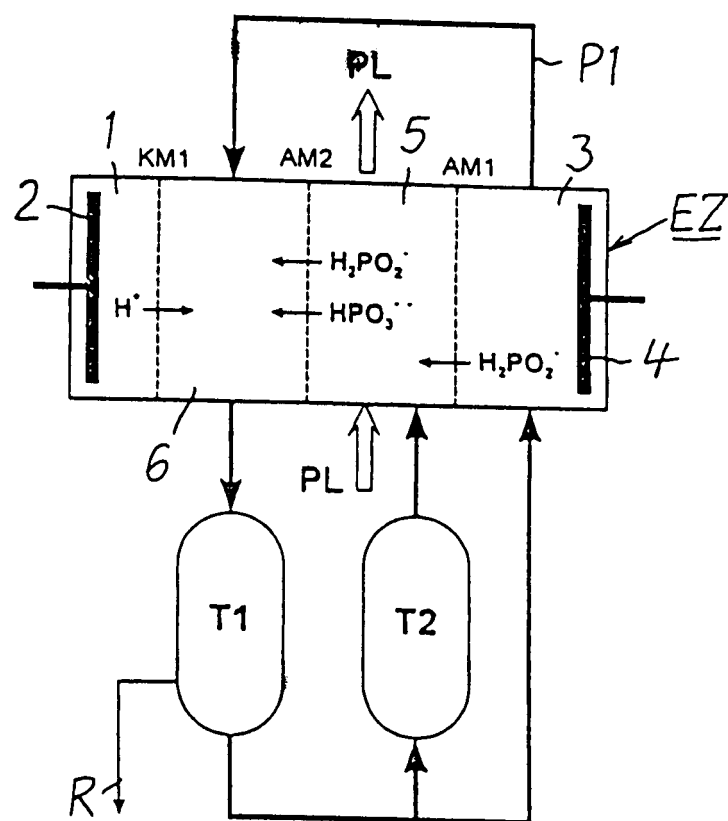


Fig. 3

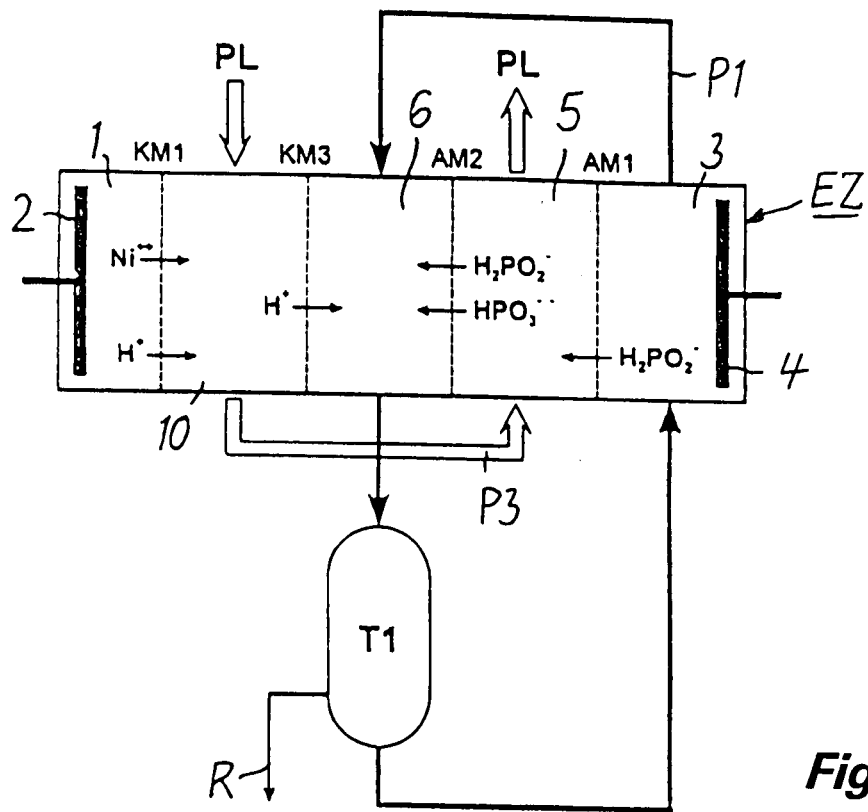


Fig.4

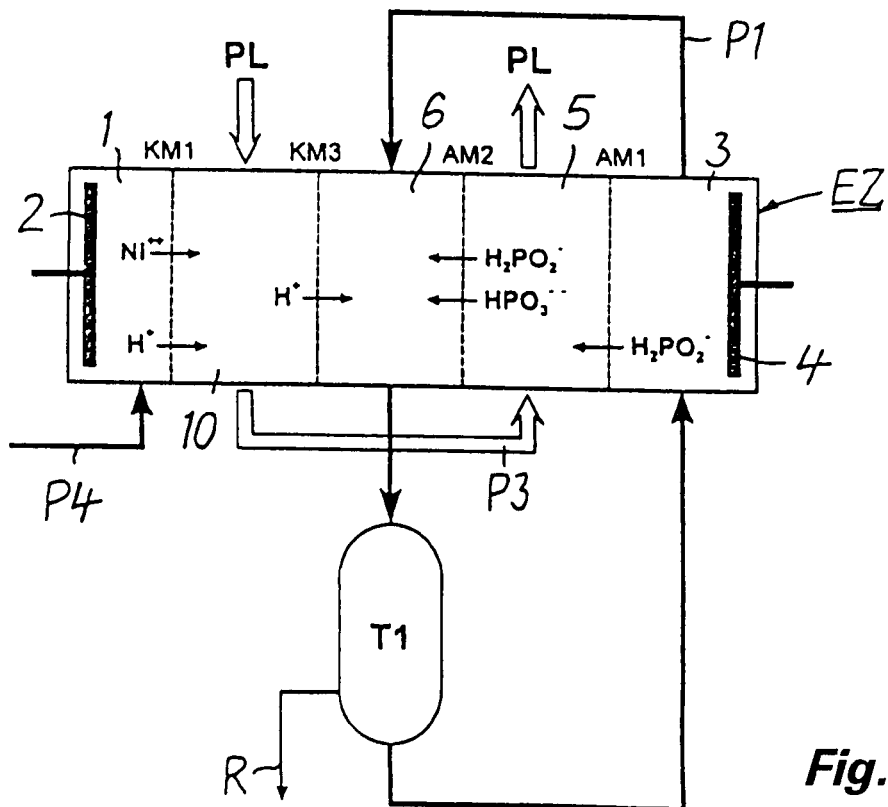


Fig.5

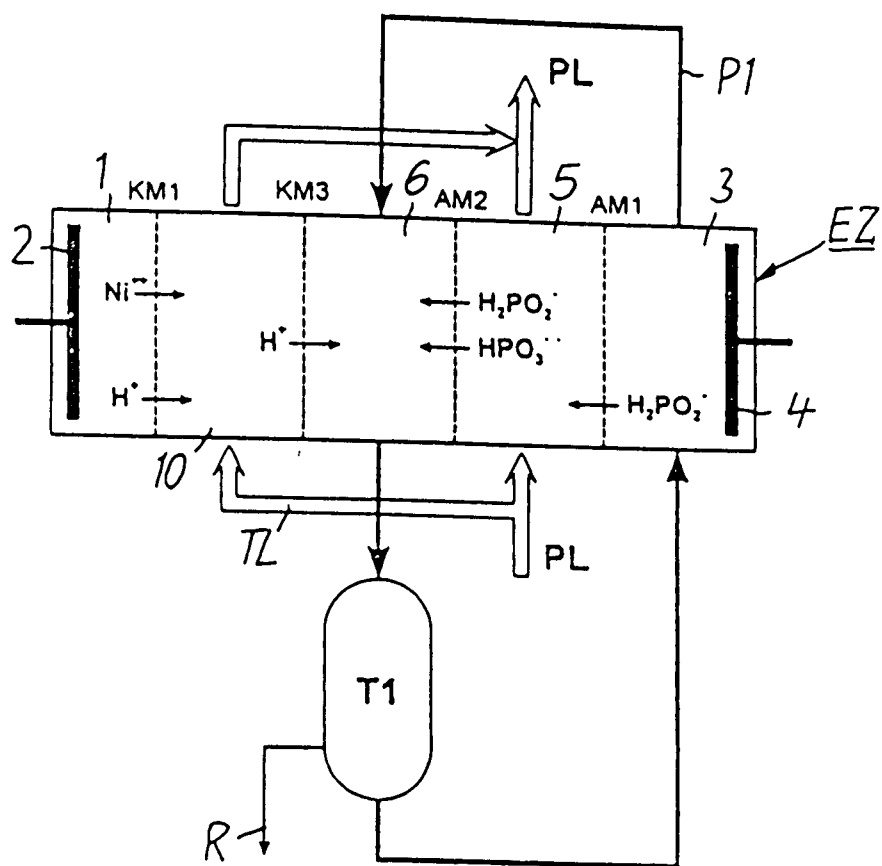


Fig. 6