

(19)



(11)

EP 3 274 489 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.08.2019 Patentblatt 2019/32

(51) Int Cl.:
C25D 21/22 (2006.01) **C25D 17/00** (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01) **C25D 3/22** (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) **C25D 17/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16711218.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/055690

(22) Anmeldetag: **16.03.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/150793 (29.09.2016 Gazette 2016/39)

(54) **ZWEIKAMMER - ELEKTRODIALYSEZELLE MIT ANIONEN- UND KATIONENAUSTAUSCHERMEMBRAN ZUR VERWENDUNG ALS ANODE IN ALKALISCHEN ZINK- UND ZINKLEGIERUNGSELEKTROLYTEN ZUM ZWECK DER METALLABSCHIEDUNG IN GALVANISCHEN ANLAGEN**

TWO-CHAMBER ELECTRODIALYSIS CELL WITH ANION AND CATION EXCHANGE MEMBRANE FOR USE AS AN ANODE IN ALKALINE ZINC ELECTROLYTES AND ZINC ALLOY ELECTROLYTES FOR THE PURPOSE OF DEPOSITION OF METAL IN ELECTROPLATING SYSTEMS

CELLULE D'ÉLECTRODIALYSE À DEUX CHAMBRES DOTÉE D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE D'ANIONS ET DE CATIONS S'UTILISANT COMME ANODE DANS DES ÉLECTROLYTES ALCALINS DE ZINC ET DE ZINCS ALLIÉS POUR LE DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DANS DES INSTALLATIONS GALVANIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **25.03.2015 DE 202015002289 U**
18.07.2015 DE 102015009379

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.01.2018 Patentblatt 2018/05

(73) Patentinhaber: **Coventya International GmbH**
33334 Gütersloh (DE)

(72) Erfinder: **TRENKNER, Hartmut**
04910 Elsterwerda (DE)

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB**
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 11a
80339 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 4 016 000 DE-A1-102010 044 551
DE-T2- 69 013 825 US-A- 5 162 079
US-A1- 2005 189 231

EP 3 274 489 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anode in der galvanotechnischen Anwendung für den Einsatz in stark alkalischen, galvanischen Elektrolyten auf der Basis von Natriumhydroxid zum Abscheiden von Zink und Zinklegierungen auf Substraten von Stahl und Zink-Druckguss.

[0002] Stand der Technik ist, in alkalischen Verzinkungselektrolyten am häufigsten unlösliche Anoden aus Stahl, Edelstahl oder vernickeltem Stahl einzusetzen. Dabei werden verschiedene geometrische Formen gewählt, z.B. Platten in rechteckiger Form, Streckmetall in Rechteckform oder zylindrischer Form, Rundstäbe, Rohre und andere.

[0003] Stark alkalische galvanische Verzinkungselektrolyte neigen je nach Elektrolytzusammensetzung nach relativ kurzer Betriebszeit von einigen Wochen zu teilweise starken Ablagerungen auf den Anodenoberflächen. Das hat den Nachteil der allmählichen Verschlechterung der kathodischen Stromausbeute und somit der Effizienz des galvanischen Prozesses sowie der galvanischen Anlage. Die Kosten an Elektroenergie pro Quadratmeter beschichteter Oberfläche steigen sukzessive an.

[0004] Diese Ablagerungen bestehen bei Natriumhydroxid basierten Elektrolyten zu großen Anteilen aus Natriumkarbonat und Natriumoxalat infolge von Oxydation an der Anodenoberfläche. Zusätzlich verändern organische Abbauprodukte die Ausgangseigenschaften der galvanischen Elektrolyte. Ein regelmäßiger, teilweise hoher Reinigungsaufwand ist notwendig. Der Karbonatgehalt solcher Elektrolyte muss oft mit Kristallisatoren unter zusätzlichem Elektroenergieverbrauch gesenkt werden. Alternativ werden die galvanischen Bäder neu angesetzt oder regelmäßig verdünnt. Die verbrauchten Elektrolyte werden entsorgt und erzeugen zusätzliche Chemikalien-, Entsorgungs- und Abwasserbehandlungskosten sowie Anlagenausfallzeiten.

[0005] In der EP 1 344 850 A1 wird beschrieben, wie diese genannten Nachteile bei der Zink-Nickel-Legierungsbeschichtung beseitigt oder verringert werden können. Der Zink-Nickel - Elektrolyt wird hierbei durch eine perfluorierte Kationenaustauscher-membran von der Anode getrennt. Als Anolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet, als Anodenmaterial platinisiertes Titan.

[0006] Die Bauformen solcher Membrananoden, die in den galvanischen Bädern zum Einsatz kommen, sind meist Kästen, wobei die Seite, die zur Galvanisierware zeigt, von der Kationenaustauschermembran gebildet wird. Als Anode findet meist platinisiertes Streckmetall Anwendung.

[0007] Als Nachteile der großtechnischen Anwendung des Patentes EP 1 344 850 A1 können genannt werden:

a) Verdünnung des Zink-Nickel-Elektrolyten während des galvanischen Prozesses infolge Neutralisation des Natriumhydroxides durch positiv geladene Wasserstoff - Ionen (Protonen) des Schwefelsäure - Anolyten, die über die Kationenaustauscher-Membran "transportiert" werden und mit negativ geladenen Hydroxidionen zu Wasser reagieren:



Dieser Prozess läuft in einer Richtung ab und führt zu der erwähnten permanenten, langsamen Verdünnung des Zink-Nickel-Elektrolyten.

b) Volumenanstieg des Zink-Nickel-Elektrolyten:

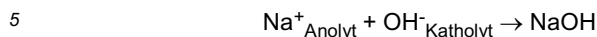
Die im Punkt a) beschriebene Verdünnung und die daraus resultierende notwendige Zugabe von Natriumhydroxid zur Wiederherstellung der für die Legierungsabscheidung erforderlichen Natriumhydroxid - Konzentration im Zink-Nickel-Elektrolyten trägt zum Volumenanstieg des Elektrolyten bei, wenn die Ionenaktivität des Zink-Nickel-Elektrolyten größer ist als die des Schwefelsäure-Anolyten. Dann steigt der osmotische Druck und es wird zusätzlich Wasser über die Kationenaustauschermembran in den Zink-Nickel-Elektrolyten gedrückt. Die Folge ist zusätzliche Verdünnung und Volumenanstieg des Zink-Nickel-Elektrolyten.

c) Aus a) und b) folgend wird ein zusätzlicher, erheblicher technischer und energetischer Aufwand betrieben, um den permanent entstehenden, schwach verdünnten Elektrolyt-Volumenzuwachs mittels Vakuumverdampfer einzuziehen und diskontinuierlich wieder in den Zink-Nickel-Elektrolyten zurückzuführen.

[0008] In der WO 2001/096631 A1 und WO 2004/108995 A1 wird anstelle von Schwefelsäure als Anolyt eine Natriumhydroxidlösung angewendet, die den Vorteil bietet, dass keine Wasserstoffionen (Protonen) aus dem Anolyt über die Kationenaustauschermembran in den beschriebenen Zink-Nickel-Elektrolyt gelangen und diesen durch Umsetzung mit Hydroxidionen zu Wasser verdünnen können oder bei Vorhandensein von Cyanid-Ionen im Zink-Nickel-Elektrolyten beim Durchtritt durch die Membran zu gefährlichem Cyanwasserstoff reagieren können.

[0009] Als Nachteil der Verwendung von Natriumhydroxidlösung als Anolyt muss allerdings die kontinuierlich steigende Konzentration von Natriumhydroxid und die permanente Volumenvergrößerung des Zink-Nickel-Elektrolyten angesehen

werden, da Natrium-Ionen als positive Ladungsträger aus dem Anolyten über die Kationenaustauschermembran zur Kathode wandern und mit den "frei" werdenden Hydroxid-Ionen der Wasserspaltung als Co-Reaktion der Metallabscheidung an der Kathode die Natriumhydroxidkonzentration erhöhen:



[0010] Dieser Effekt führt zu wachsenden Konzentrationsunterschieden zwischen Anolyt und Zink-Nickel-Elektrolyt in dem Sinne, dass die Anolytkonzentration sinkt und die Zink-Nickel-Elektrolyt-Konzentration steigt. In der Folge setzt Osmose über die Kationenaustauschermembran vom Anolyt in den Katholyt ein, wodurch dem Anolyt Wasser entzogen und dem Zink-Nickel-Elektrolyt zugeführt wird. Dieser Fakt führt nunmehr zu der erwähnten kontinuierlichen Vergrößerung des Zink-Nickel-Elektrolytvolumens und des Sinkens des Anolytvolumens. In der großtechnischen Anwendung bedeutet das, Maßnahmen zur Entsorgung des Zink-Nickel-Elektrolyt-Volumenüberhanges zu treffen sowie in bestimmten Zeitabständen Verdünnungen des Zink-Nickel-Elektrolyten vorzunehmen, was sich negativ auf die Verfahrenskosten auswirkt.

[0011] Die US 2005/189231 A1 betrifft Bäder, Verfahren und Systeme zur Galvanisierung von Zink-Nickel ternären und höheren Legierungen, wobei das System eine Trennwand zur Ausbildung einer Kathodenkammer und einer Anodenkammer aufweisen kann, wobei das Galvanisierungsbad nur in der Kathodenkammer lokalisiert ist. Die DE 690 13 825 T2 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Rückgewinnung von EthylendiaminTetraessigsäure (EDTA) aus dem Prozesswasser der stromlosen Kupferplattierung und Vorrichtungen zur Ausführung dieses Verfahrens. Die DE 40 16 000 A1 offenbart eine Vorrichtung zur Aufbereitung von insbesondere metallhaltigen Flüssigkeiten durch Ionenaustausch und gleichzeitige oder periodische Regenerierung des Ionenaustauscherharzes durch Elektrodialyse. Die US 5 162 079 A offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Galvanisieren von Metallen, bei denen die Metallsalzkonzentration innerhalb des Galvanisierbades durch Vorsehen einer unlöslichen Anodenanordnung im Bad verringert wird.

[0012] Ausgehend von den beschriebenen Nachteilen der Anwendung von Membrananoden mit Kationenaustauschermembranen in galvanischen Elektrolyten liegt dem Anspruch 1 der angegebenen Erfindung das Problem zugrunde, eine Elektrodialysezelle zu schaffen und zur industriellen Anwendung in galvanischen Zink- und Zinklegierungsanlagen zur Verfügung zu stellen, die die im vorhergehenden Text erläuterten Nachteile

- Konzentrationsanstieg von Natriumhydroxid im Zink- oder Zinklegierungselektrolyt
- Volumenanstieg des Zink- oder Zinklegierungselektrolyten
- Salzablagerungen an der Anodenoberfläche oder der Ionenaustauschermembran
- Volumenverlust von Anolyt durch Osmose

in der Prozessführung nicht mehr aufweist und deren Herstellungskosten sich im Rahmen von Elektrodialysezellen mit Kationenaustauschermembranen entsprechend dem Stand der Technik bewegen.

[0013] Die Vorteile der Anwendung von Membrananoden mit Kationenaustauschermembranen, wie in den zitierten Patentschriften beschrieben, bleiben bei der Anwendung der hier beschriebenen Erfindung bestehen.

[0014] Der Erfindung liegen umfangreiche Laboruntersuchungen zugrunde, deren Ergebnisse die Grundlage für die Beschreibung des konstruktiven Aufbaus und der Funktion der Zweikammer-Elektrodialysezelle bilden.

[0015] Die erläuterten Probleme werden mit den im Anspruch 1 aufgeführten Merkmalen gelöst.

[0016] Erfindungsgemäß wird eine galvanische Anlage mit einer Zweikammer - Elektrodialysezelle als Anode in einem alkalischen Zink- und Zinklegierungselektrolyten bereitgestellt, dadurch gekennzeichnet, dass die Zweikammer - Elektrodialysezelle eine Anode enthält, die durch eine Kationen- und eine Anionenaustauschermembran von einem alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyten getrennt ist, wobei die Kationenaustauschermembran und Anionenaustauschermembran zwei getrennte Anolytkammern bilden, wobei eine innere Anolytkammer, in der sich die Anode befindet, von einem ersten Anolyt durchströmbar ist und eine äußere Anolytkammer Öffnungen mit Zufluss- und Abflusseinrichtungen zum Befüllen mit einem zweiten Anolyt bzw. Überlaufen von einem zweiten Anolyt aufweist.

[0017] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Zweikammer - Elektrodialysezelle mit Anionen- und Kationenaustauschermembran als Anode in einem alkalischen Zink- und Zinklegierungselektrolyten einer galvanischen Anlage zum Zweck der Metallabscheidung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zweikammer-Elektrodialysezelle eine Anode enthält, die durch die Kationen- und eine Anionenaustauschermembran von dem alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyten getrennt ist, wobei die Kationenaustauschermembran und Anionenaustauschermembran zwei getrennte Anolytkammern bilden, wobei eine innere Anolytkammer, in der sich die Anode befindet, von einem ersten Anolyt durchströmbar ist und eine äußere Anolytkammer Öffnungen mit Zufluss- und Abflusseinrichtungen zum Befüllen mit einem zweiten Anolyt bzw. Überlaufen von einem zweiten Anolyt aufweist.

[0018] Bei der galvanotechnischen Anwendung von Elektrodialysezellen mit einer Anolyt-Kammer, wo die Anode durch eine Kationenaustauschermembran vom stark alkalischen, aminhaltigen Zink-Nickel-Elektrolyten und der Kathode

(Galvanisiergut) getrennt ist, um eine anodische Oxydation der organischen Elektrolytzusätze und ein Absinken der kathodischen Stromausbeute zu vermeiden, werden bei Anlegen des Galvanisierstromes die positiv geladenen Ionen (Natrium-Ionen, Patent WO2001096631 A1) oder Protonen (Patent DE19834353 A1) aus der Anolyt-Kammer in den Zink-Nickel-Elektrolyten "transportiert". Dies führt zu irreversiblen Konzentrations- und Volumenänderungen des Zink-Nickel-Elektrolyten und hat Zusatzkosten für Chemikalien und Entsorgung zur Folge.

[0019] Durch die Anwendung der Zweikammer-Elektrodialysezelle werden diese Nachteile beseitigt.

[0020] Die Funktion der Zweikammer-Elektrodialysezelle verhindert ein Ansteigen der Natriumhydroxid-Konzentration und des Volumens des Zink-Nickel-Elektrolyten.

[0021] Sie besteht aus einer inneren (6) und einer äußeren Anolyt-Kammer (5). Die innere Kammer mit der Anode (7) ist durch eine Kationenaustauschermembran (4) von der äußeren Kammer getrennt. Diese wiederum ist durch eine Anionenaustauschermembran (3) vom Zink-Nickel-Elektrolyten abgegrenzt. Die innere Anolyt-Kammer ist über Armaturen (1), (2) mit einem Anolyt-Kreislauf verbunden. Durch die anodische Reaktion sinkt die Natriumhydroxid-Konzentration im Anolyt-Kreislaufsystem. Die Natriumhydroxid-Konzentration in der äußeren Kammer steigt infolge der "Ionen-Zuwanderung" von $\text{Na}^+_{\text{Anolyt}}$ und $\text{OH}^-_{\text{Zink-Nickel}}$ bis auf Werte größer 300 g/l. Osmose entzieht dem Zink-Nickel-Elektrolyt Wasser über die Anionenaustauschermembran.

[0022] Infolge des osmotischen Druckes steigt das Natronlauge-Volumen in der äußeren Kammer und kann über die Armatur (10) mit Schlauch (11) in den Anolyt-Kreislauf oder Zink-Nickel-Elektrolyt zurückgeführt werden. Die Konzentrationen und Volumina von Anolyt und Zink-Nickel-Elektrolyt können somit stabil gehalten werden.

[0023] Die Zweikammer-Elektrodialysezelle eignet sich bevorzugt für den Einsatz in stark alkalischen, galvanischen Zink-Nickel-Elektrolyten, die auf der Basis von Natriumhydroxid und aminhaltigen Zusätzen aufgebaut sind, da hier die Effizienz des Abscheideprozesses besonders stark positiv beeinflusst wird.

[0024] Die kathodische Stromausbeute bleibt auf hohem Niveau. Die Prozesssicherheit wird gesteigert. Zusätzliche Entsorgungskosten entfallen. Prozesschemikalien werden eingespart.

[0025] Eine vorteilhafte Gestaltungsform der vorliegenden Offenbarung ist in den Figuren 1, 2 und 3 dargestellt und wird der weiteren Beschreibung zugrunde gelegt.

Andere Bauformen, wie in Anspruch 12 genannt und in Figur 5 grafisch dargestellt, sind technisch möglich.

[0026] Es zeigen:

Fig. 1 den Prinzipaufbau der Elektrodialysezelle mit den funktionsrelevanten Bestandteilen,

Fig. 2 die detaillierte Darstellung des Aufbaus einer zylindrischen Elektrodialysezelle,

Fig. 3 die Anordnung der Ionenaustauschermembranen und des Anodenrohres im Querschnitt,

Fig. 4 das technische Aufbauschema eines galvanischen Bades mit den Elektrodialysezellen und der notwendigen technischen Peripherie,

Fig. 5 die grafische Darstellung einer möglichen Bauform in Kastenbauweise.

[0027] Entsprechend dem Anspruch 1 werden anstelle von einer Ionenaustauschermembran zwei Ionenaustauschermembranen zu einem festen Elektrodialysemodul, wie in den Figuren 1 und 2 dargestellt, zusammengefügt, so dass zwei Anolytkammern (5) und (6) entstehen.

[0028] Das Elektrodialysemodul setzt sich aus zwei miteinander verschraubten Baukomponenten zusammen:

- a) Anode(7) mit Schraubkappe (8), Fig. 1 und 2
- b) Kunststoffkörper

[0029] Die Anode kann aus einem Edelstahlrohr (7), dessen Durchmesser und Länge je nach Anwendungsfall unterschiedlich sein können und das an einer Seite verjüngt ist und einer kreisrunden Edelstahl-Platine (14), die mit dem Anodenrohr fest verbunden ist (z.B. verschweißt), aufgebaut sein. Ein gebräuchlicher Rohrdurchmesser für den Anwendungsfall wäre z.B. 2 Zoll. Zwei Bohrungen von unterschiedlichem Durchmesser in der Platine dienen zum Einschrauben oder Verschweißen der Zu- und Ablaufarmaturen (1), (2) für den Anolyt Natronlauge (Konzentration ca. 160 g/l), in der weiteren Beschreibung als "Anolyt 1" bezeichnet. Die Zu- und Ablaufarmaturen können Schlauchtüllen von unterschiedlichem Durchmesser sein, wobei der kleinere Durchmesser für den Zulauf zu verwenden ist, um keinen zusätzlichen hydrostatischen Druck im Inneren der Elektrodialysezelle beim Durchströmen des Anolyt 1 zu erzeugen. Weiterhin fest verbunden mit der Platine ist die Aufhängevorrichtung (18), die gleichzeitig der Stromübertragung von der Anodenschiene auf die Elektrodialysezelle dient.

[0030] Der Kunststoffkörper besteht aus einer Kunststoff-Fußkappe, z.B. PVC (16), in die ein Gitterrohrstück aus Kunststoff, z.B. Polypropylen, von definierter Länge, z.B. 700 mm und definiertem Durchmesser, z.B. 80 mm und darauf liegender Kationenaustauschermembran (4) sowie ein zweites Gitterrohrstück von definierter Länge, z.B. 640 mm und Durchmesser, z.B. 100 mm mit darauf liegender Anionenaustauschermembran (3) hermetisch dicht zusammengefügt wird, z.B. Eingießen in Kunstharz. Der obere Teil des aus zwei Kammern bestehenden Zylinders ist in einem Kunst-

stoffkragen (17) ebenfalls hermetisch dicht eingebaut, so dass beide Kammern keine Verbindung zueinander haben. Der röhrenförmige Kunststoffkragen (17) besitzt am oberen Ende ein Außengewinde, z.B. 2 1/2". Die Anode (7) wird in den Kunststoffkörper eingesetzt. Unter der Platine befindet sich ein Flachdichtungsring (15). Mit einer Schraubkappe (8) aus Kunststoff, die oben eine Öffnung hat, welche ca. 10 mm im Durchmesser kleiner als der Durchmesser der Platine (14) sein muss und ein Innengewinde, z.B. 2 1/2", aufweist, wird die Anode mit dem Kunststoffkörper verschraubt.

[0031] Im Kunststoffkragen sind gegenüberliegend zwei Gewindebohrungen vorhanden, die Durchgang zur äußeren Anolytkammer haben. Diese dienen zum Einschrauben von zwei Armaturen (9), (10), z.B. gewinkelte Gewindefittings mit Schlauchtüllen. Über eine dieser beiden Armaturen wird die äußere Anolytkammer (5) mit Natronlauge (Konzentration z.B. 160 g/l), in der weiteren Beschreibung als "Anolyt 2" bezeichnet, gefüllt, während über die andere Armatur die Entlüftung stattfindet. Danach wird eine der beiden Tüllen mit einer Abdeckkappe (12) versehen, um später ein Eindringen von Zink-/Zinklegierungselektrolyt in den Anolyt 2 während des Produktionsprozesses zu verhindern. Die Ablaufarmatur (10) für den überlaufenden Anolyt 2 im Arbeitszustand der Elektrodialysezelle ist aus dem gleichen Grund mit einem Schlauch (11) oder Rohrbogen (13) aus Kunststoff mit der Öffnung nach unten zeigend, versehen.

[0032] Mit der Erfindung wird erreicht, dass bei Stromfluss im galvanischen Bad die an der Anode frei gesetzten positiv geladenen Natrium - Ionen von der inneren Anolytkammer (6) über die Kationenaustauschermembran (4) in die äußere Anolytkammer (5) gelangen und dort von der Anionenaustauschermembran (3) für den weiteren "Transport" in den Zink- oder Zinklegierungselektrolyt blockiert werden. Im Gegenzug "wandern" äquivalente Ladungsmengen negativ geladener Hydroxidionen aus dem Zink- oder Zinklegierungselektrolyt in Richtung Anode (7) und passieren die Anionenaustauschermembran (3) in die äußere Anolytkammer (5) der Elektrodialysezelle. Hier werden sie am Weitertransport zur Anode durch die Kationenaustauschermembran (4) gehindert.

[0033] In der Folge des elektrochemischen Metallabscheidungsprozesses steigt in der äußeren Anolytkammer (5) die Natriumhydroxidkonzentration kontinuierlich an und Osmose setzt ein, die dem Anwachsen des Konzentrationsgradienten zwischen äußerer Anolytkammer und Zink-/Zinklegierungselektrolyt entgegenwirkt. Dem Zink-/Zinklegierungselektrolyt wird dabei über die Anionenaustauschermembran (3) Wasser entzogen und gelangt in die äußere Anolytkammer (5). Das Volumen des Anolyt 2 in der äußeren Anolytkammer vergrößert sich dadurch kontinuierlich. Der Volumenüberhang wird über die Ablaufeinrichtung (10) aus der Elektrodialysezelle abgeführt. In der praktischen Anwendung soll die überlaufende Menge Natronlauge (Anolyt 2) zu je 50% in den Zink-/Zinklegierungselektrolyt und den Anolyt 1 rückgeführt werden, um die Konzentrations- und Volumenverhältnisse von Zink-/Zinklegierungselektrolyt und Anolyt 1 annähernd konstant zu halten, da die Ladungsträger Natrium-Ionen und Hydroxid-Ionen in äquivalenter Menge aus dem Anolyt 1 und dem Zink-/Zinklegierungselektrolyt in die Anolyt 2 -Kammer (5) gelangt sind.

[0034] Die Zuführung des für die elektrochemische Oxydation an der Anode benötigten Anolyt 1 mit einer empfohlenen Konzentration von ca. 160 g/l Natriumhydroxid erfolgt, wie in Fig. 4 dargestellt, im Kreislaufsystem mittels einer Umwälzpumpe (22) aus einem Vorratsbehälter (23) über Absperrventile (20) und Durchflussmengenmesser (21) für jede einzelne Elektrodialysezelle.

[0035] Die Ableitung des Anolyt 1 aus den Elektrodialysezellen muss ohne zusätzlichen Gegendruck in den Anolyt 1-Vorratsbehälter (23) erfolgen, um die Ionenaustauschermembranen nicht zu überdehnen, wodurch Mikrorisse und Undichtheiten entstehen können. Eine praktische Realisierungsmöglichkeit ist das Einbinden der Rücklaufschläuche von Anolyt 1 in freiem Auslauf nach Fig.4, (24) in eine zentrale Rücklaufleitung, Fig.4, (25), von entsprechend großem Fassungsvermögen und leichtem Gefälle zum Anolyt 1-Vorratsbehälter.

[0036] In Figur 2 ist zum besseren Verständnis mit Pfeilen der Anolytfluss von Anolyt 1 durch die Elektrodialysezelle dargestellt.

[0037] Das Ableiten des Überhangvolumens von Anolyt 2 in den Zink-/Zinklegierungselektrolyten erfolgt sehr einfach durch freies Überlaufen über die Armatur mit Tülle (10) und Rohrbogen (13), siehe Fig. 2, bei der Hälfte der Anzahl der in der galvanischen Anlage befindlichen Elektrodialysezellen. Das Ableiten des überlaufenden Anolyt 2 - Volumens in den Anolyt 1 - Vorratsbehälter geschieht, indem bei der anderen Hälfte der Anzahl der sich in der galvanischen Anlage befindlichen Elektrodialysezellen auf die Armatur mit Tülle (10) ein Kunststoffschlauch (11) gesteckt wird, der in eine zentrale Rücklaufleitung zum Anolyt 1 - Behälter mündet, siehe Fig. 4, (19).

[0038] Für eine sichere Funktion der beschriebenen Erfindung muss die folgende chemische Grundvoraussetzung erfüllt sein, die durch regelmäßige Analysentätigkeit zu gewährleisten ist:

Die Konzentration von Natriumhydroxid des Anolyt 1 soll stets ca. 30 g/l größer sein als die Natriumhydroxidkonzentration des Zink-/Zinklegierungselektrolyten. Sie muss aber kleiner sein als die Natriumhydroxid- Konzentration des Anolyt 2. Nur dann ist gewährleistet, dass das Osmose-Wasser hauptsächlich aus dem Zink-/Zinklegierungselektrolyten in die Anolyt 2 - Kammer der Elektrodialysezelle durch osmotischen Druck über die Anionenaustauschermembran "gedrückt" wird.

[0039] Die Ausgangskonzentrationen von Natriumhydroxid der Anolyte 1 und 2 können vor der Inbetriebnahme der Elektrodialysezellen gleich groß sein, wie in der Bezugszeichenliste unter (5), (6) ersichtlich ist, da sich die Konzentration von Anolyt 2 nach Anlegen des Galvanisierstromes mit laufender Betriebszeit erhöht und die Konzentration von Anolyt 1 sinkt.

[0040] Mit der Anwendung der beschriebenen Erfindung sind folgende Nutzeffekte zu erreichen:

1. Einsparung von Prozesschemikalien, da eine oxydative Umsetzung, vor allem von organischen Zusätzen wie Glanzzusatzlösungen und Komplexbildnern an der Anode unterbunden wird.
2. Deutlich weniger Natriumkarbonatbildung im Zink-/Zinklegierungselektrolyten.
3. Steigerung der kathodischen Stromausbeute.
4. Steigerung des Warendurchsatzes an der galvanischen Anlage.
5. Einsparung von Elektroenergie pro Quadratmeter galvanisierter Oberfläche.
6. Regenerierung von Alt-Elektrolyten, indem keine neuen Abbauprodukte durch anodische Oxydation mehr entstehen und die vorhandenen mit der beschichteten Ware nach und nach ausgeschleppt werden.
7. Einsparung von Zusatzgeräten zum Eindampfen von Volumenüberhang, z.B. Vakuumverdampfer.
8. Einsparung von Entsorgungskosten für Volumenüberhang von Zink-/Zinklegierungs-elektrolyt.

Bezugszeichenliste

[0041] Fig. 1, 2, 3, 4, 5

- 1 Zulaufarmatur für Anolyt 1
- 2 Ablaufarmatur für Anolyt 1
- 3 Gitterrohr / Kunststoffgitter mit Anionenaustauschermembran
- 4 Gitterrohr/Kunststoffgitter mit Kationenaustauschermembran
- 5 Äußere Anolytkammer mit Anolyt 2 (Natronlauge, Ausgangskonzentration 160g/l)
- 6 Innere Anolytkammer mit Anolyt 1 (Natronlauge, Ausgangskonzentration 160 g/l)
- 7 Anode (Rohr)
- 8 Kunststoff-Schraubkappe mit Innengewinde
- 9 Armatur mit Zu-/Ablaufdüse für Anolyt 2 (Natronlauge, Ausgangskonzentration 160 g/l)
- 10 Armatur mit Zu-/Ablaufdüse für Anolyt 2 (Natronlauge, Ausgangskonzentration 160 g/l)
- 11 Ablaufschlauch für Anolyt 2 zur zentralen Rücklaufleitung in den Anolyt 1-Vorratsbehälter
- 12 Abdeckkappe für Ablaufdüse von Anolyt 2
- 13 Rohrbogen für Ablaufdüse von Anolyt 2
- 14 Angeschweißte Platine am Anodenrohr mit Zulauf- und Ablaufdüse für Anolyt 1
- 15 Flachdichtung
- 16 Kunststoff-Fußkappe
- 17 Kunststoff-Kragen
- 18 Aufhänge- und Stromzuführung
- 19 Zentrale Rücklaufleitung von Anolyt 2 in den Vorratsbehälter von Anolyt 1
- 20 Absperrventil in der Zulaufleitung von Anolyt 1
- 21 Durchflussmengenmesser
- 22 Umwälzpumpe für Anolyt 1
- 23 Vorratsbehälter für Anolyt 1
- 24 Rücklaufleitung von Anolyt 1 von der Elektrodialysezelle in eine zentrale Rücklaufleitung
- 25 Zentrale Rücklaufleitung in den Anolyt 1-Vorratsbehälter

Patentansprüche

1. Galvanische Anlage mit einer Zweikammer - Elektrodialysezelle als Anode (7) in einem alkalischen Zink- und Zinklegierungselektrolyten, wobei die Zweikammer - Elektrodialysezelle eine Anode (7) enthält, die durch eine Kationen- (4) und eine Anionenaustauschermembran (3) von einem alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyten getrennt ist, wobei die Kationenaustauschermembran (4) und Anionenaustauschermembran (3) zwei getrennte Anolytkammern (5, 6) bilden, wobei eine innere Anolytkammer (6), in der sich die Anode (7) befindet, von einem ersten Anolyt durchströmbar ist und eine äußere Anolytkammer (5) Öffnungen mit Zufluss- (9) und Abflusseinrichtungen (10) zum Befüllen mit einem zweiten Anolyt bzw. Überlaufen von einem zweiten Anolyt aufweist.
2. Galvanische Anlage nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kationenaustauschermembran (4) in Richtung zur Anode (7) und die Anionenaustauschermembran (3) in Richtung einer Kathode angebracht ist.
3. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die innere Ano-

lytkammer (6) eine Zuflusseinrichtung (1) besitzt, über die der Anolytstrom zum Fuß der Anode (7) geleitet wird.

4. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die innere Anolytkammer (6) eine Abflussflusseinrichtung (2) besitzt, über die der an der Anodenoberfläche aufsteigende Anolytstrom in eine Abflussleitung (24), die in eine Sammelleitung (25) mündet, zu einem Anolytvorratsbehälter (23) befördert wird.
5. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Anolyt aus Natronlauge oder Kalilauge besteht.
6. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die äußere Anolytkammer (5) Winkelfittings bzw. Schlauchtüllen zum Befüllen mit zweitem Anolyt bzw. Überlaufen von zweitem Anolyt aufweist.
7. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Anolyt aus Natronlauge oder Kalilauge besteht.
8. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Anodenmaterial Stahl, Edelstahl, Nickel oder vernickelter Stahl ist.
9. Galvanische Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode als Rundrohr, Vierkantrrohr, U-Profil, T-Profil, Spirale sowohl in Vollmaterial als Streckmetall ausgeführt ist.
10. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodialyzelle in Kasten-Bauform ausgeführt ist.
11. Galvanische Anlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode (7) eine Membrananode (7) ist, die mit der Kationenaustauschermembran (4) ausgestattet ist und dazu geeignet ist, mit der äußeren Anolytkammer (5) auf der Basis der Anionenaustauschermembran (3) nachg erüstet zu werden.
12. Verwendung einer Zweikammer-Elektrodialyzelle als Anode (7) in einem alkalischen Zink- und Zinklegierungselektrolyten einer galvanischen Anlage zum Zweck der Metallabscheidung, wobei die Zweikammer-Elektrodialyzelle eine Anode (7) enthält, die durch eine Kationen- (4) und eine Anionenaustauschermembran (3) von dem alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyten getrennt ist, wobei die Kationenaustauschermembran (4) und Anionenaustauschermembran (3) zwei getrennte Anolytkammern (5, 6) bilden, wobei eine innere Anolytkammer (6), in der sich die Anode (7) befindet, von einem ersten Anolyt durchströmbar ist und eine äußere Anolytkammer (5) Öffnungen mit Zufluss- (9) und Abflusseinrichtungen (10) zum Befüllen mit einem zweiten Anolyt bzw. Überlaufen von einem zweiten Anolyt aufweist.

Claims

1. An electroplating system comprising a two-chamber electrodialysis cell as an anode (7) in an alkaline zinc and zinc alloy electrolyte, said two-chamber electrodialysis cell containing an anode (7) separated from an alkaline zinc or zinc alloy electrolyte by a cation (4) and an anion exchange membrane (3), the cation exchange membrane (4) and the anion exchange membrane (3) forming two separate anolyte chambers (5, 6), wherein a first anolyte can flow through an inner anolyte chamber (6), in which the anode (7) is located, and an outer anolyte chamber (5) has openings with inflow (9) and outflow devices (10) for filling with a second anolyte or overflow of a second anolyte, respectively.
2. The electroplating system according to claim 1, **characterized in that** the cation exchange membrane (4) is mounted towards the anode (7) and the anion exchange membrane (3) is mounted towards a cathode.
3. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the inner anolyte chamber (6) has an inflow device (1) via which the anolyte stream is conducted to the foot of the anode (7).
4. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the internal anolyte chamber (6) has a discharge device (2) via which the anolyte flow rising at the anode surface is conveyed into a

discharge line (24), which opens into a collecting line (25), to an anolyte storage container (23).

- 5 5. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the first anolyte consists of sodium hydroxide solution or potassium hydroxide solution.
6. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterised in that** the outer anolyte chamber (5) has angle fittings or hose nozzles for filling with second anolyte or overflowing of second anolyte.
- 10 7. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the second anolyte consists of sodium hydroxide solution or potassium hydroxide solution.
8. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the anode material is steel, stainless steel, nickel or nickel-plated steel.
- 15 9. The electroplating system according to claim 8, **characterized in that** the anode is designed as a round tube, square tube, U-profile, T-profile, spiral both in solid material and expanded metal.
10. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electro dialysis cell is of box design.
- 20 11. The electroplating system according to one of the preceding claims, **characterized in that** the anode (7) is a membrane anode (7) provided with the cation exchange membrane (4) and adapted to be retrofitted with the outer anolyte chamber (5) based on the anion exchange membrane (3).
- 25 12. A use of a two-chamber electro dialysis cell as an anode (7) in an alkaline zinc and zinc alloy electrolyte of an electroplating plant for the purpose of metal deposition, wherein the two-chamber electro dialysis cell contains an anode (7) separated from the alkaline zinc or zinc alloy electrolyte by a cation (4) and an anion exchange membrane (3), the cation exchange membrane (4) and the anion exchange membrane (3) forming two separate anolyte chambers (5, 6), wherein a first anolyte can flow through an inner anolyte chamber (6), in which the anode (7) is located, and an outer anolyte chamber (5) has openings with inflow (9) and outflow devices (10) for filling with a second anolyte or overflow of a second anolyte, respectively.
- 30

Revendications

- 35 1. Système de galvanoplastie comprenant une cellule d'électrodialyse à deux zones en tant qu'anode (7) dans un électrolyte alcalin de zinc et d'alliage de zinc, ladite cellule d'électrodialyse à deux zones contenant une anode (7) séparée d'un électrolyte alcalin de zinc ou d'alliage de zinc par une membrane échangeuse de cations (4) et une membrane échangeuse d'anions (3), la membrane échangeuse de cations (4) et la membrane échangeuse d'anions (3) formant deux zones d'anolyte séparées (5, 6), une zone d'anolyte intérieure (6), dans laquelle se trouve l'anode (7), pouvant être traversée par un premier anolyte, et une zone d'anolyte extérieure (5) ayant des ouvertures avec des dispositifs d'entrée (9) et de sortie (10) pour être remplie respectivement avec un second anolyte ou par débordement d'un second anolyte.
- 40 2. Système de galvanoplastie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la membrane échangeuse de cations (4) est installée vers l'anode (7) et la membrane échangeuse d'anions (3) est installée vers une cathode.
3. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la zone d'anolyte intérieure (6) présente un dispositif d'entrée (1) par lequel le flux d'anolyte est conduit au bas de l'anode (7).
- 50 4. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la zone d'anolyte interne (6) présente un dispositif d'évacuation (2) par lequel le flux d'anolyte montant à la surface de l'anode est acheminé dans une conduite d'évacuation (24), qui s'ouvre dans une conduite collectrice (25), vers un réservoir d'anolyte (23).
- 55 5. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le premier anolyte est constitué d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium.

6. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la zone d'anolyte extérieure (5) présente des raccords d'angle ou des embouts de tuyaux pour le remplissage par un deuxième anolyte ou le débordement du deuxième anolyte.
- 5 7. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le deuxième anolyte est constitué d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium.
8. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le matériau de l'anode est l'acier, l'acier inoxydable, le nickel ou l'acier nickelé.
- 10 9. Système de galvanoplastie selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'anode est réalisée sous la forme d'un tube rond, d'un tube carré, d'un profil en U, d'un profil en T, d'une spirale en matériau solide et en métal déployé.
- 15 10. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la cellule d'électrodialyse est en forme de caisson.
11. Système de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'anode (7) est une anode avec membrane (7) munie de la membrane échangeuse de cations (4) et adaptée pour être équipée ultérieurement de la zone anolytique externe (5) basée sur la membrane échangeuse d'anions (3).
- 20 12. Utilisation d'une cellule d'électrodialyse à deux zones comme anode (7) dans un électrolyte alcalin de zinc et d'alliage de zinc d'une installation d'électrodéposition pour le dépôt de métal, dans laquelle la cellule d'électrodialyse à deux zones contient une anode (7) séparée de l'électrolyte alcalin de zinc ou d'alliage de zinc par une membrane échangeuse de cations (4) et une membrane échangeuse d'anions(3), la membrane échangeuse de cations (4) et la membrane échangeuse d'anions (3) formant deux zones anolytiques séparées (5, 6), une zone d'anolyte intérieure (6), dans laquelle se trouve l'anode (7), pouvant être traversée par un premier anolyte, et une zone d'anolyte extérieure (5) ayant des ouvertures avec des dispositifs d'entrée (9) et de sortie (10) pour être remplies respectivement par un second anolyte ou par débordement d'un second anolyte.

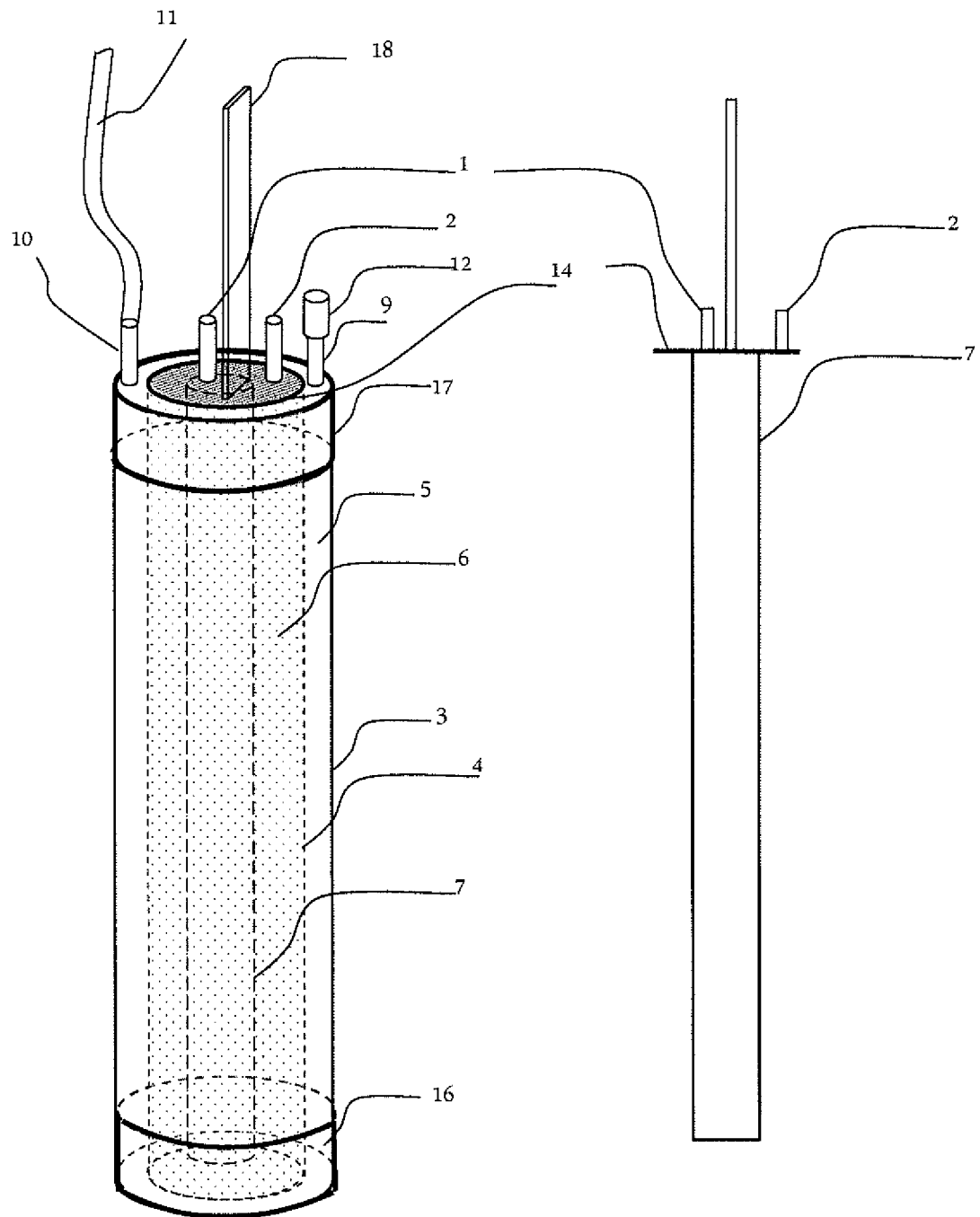


Fig. 1

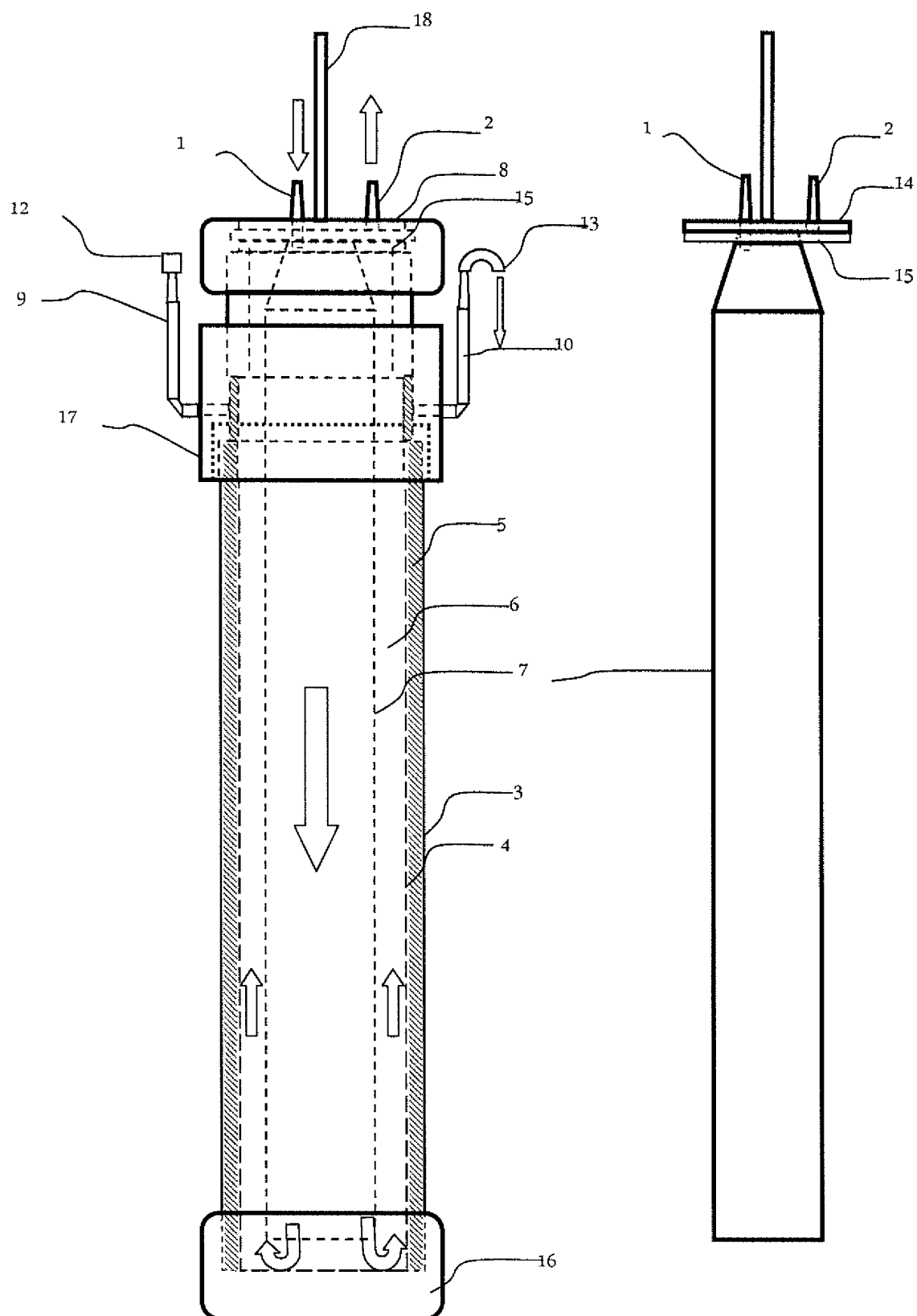


Fig. 2

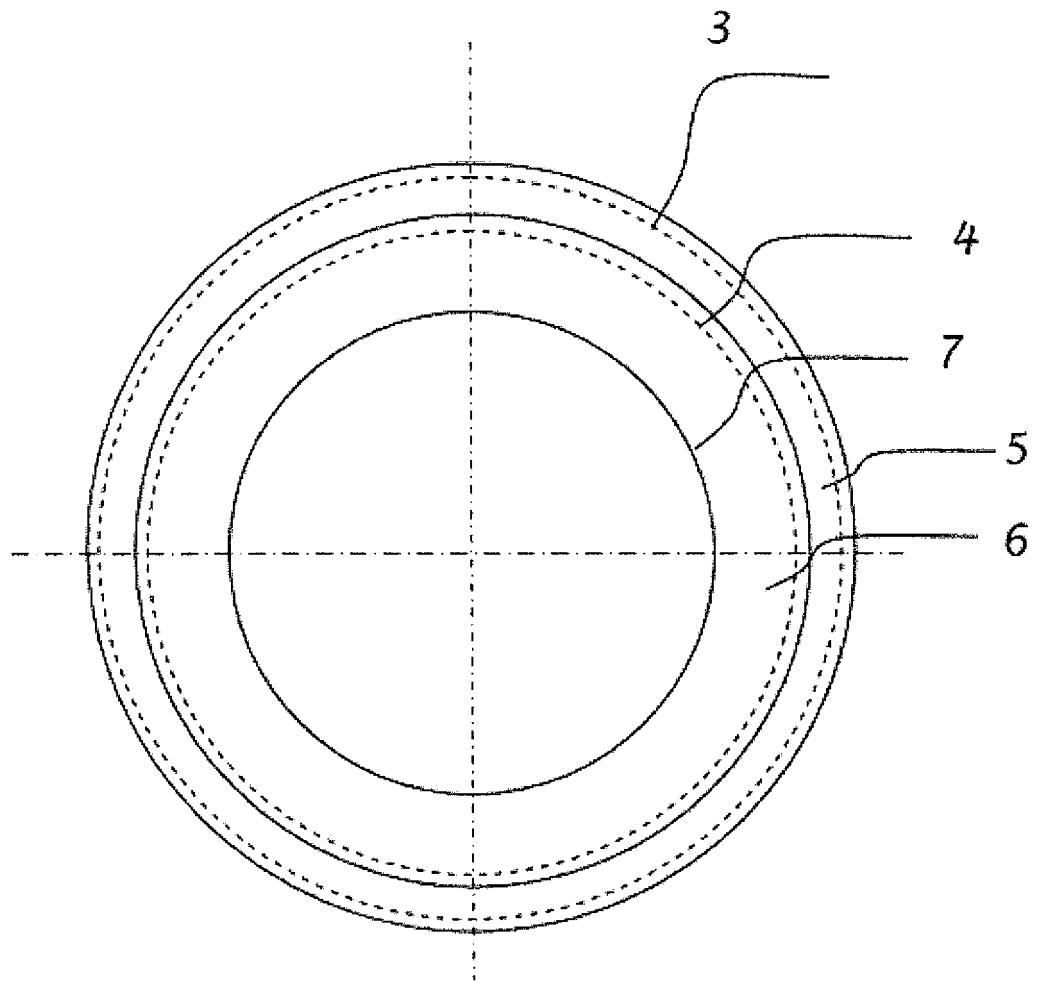


Fig. 3

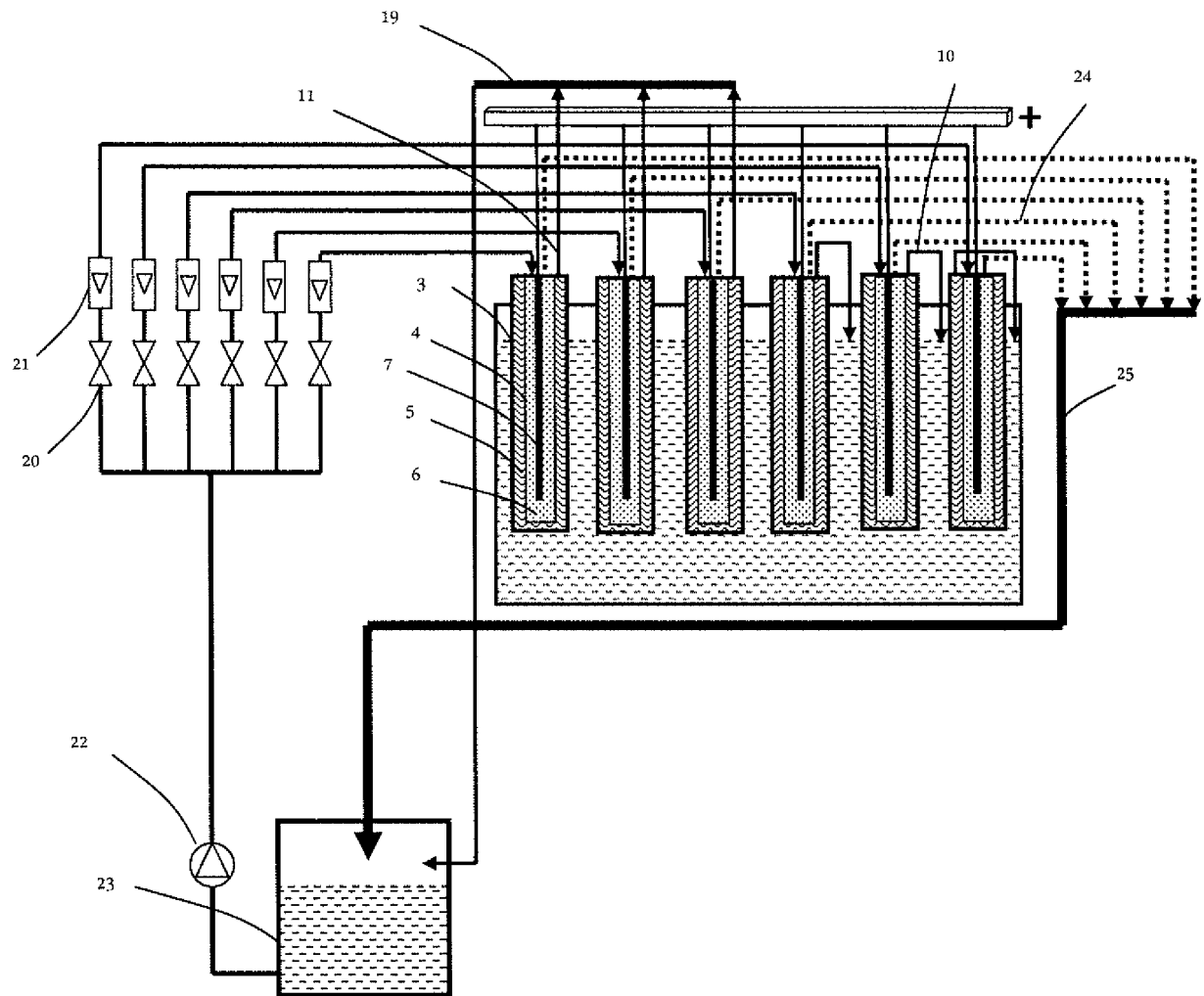


Fig. 4

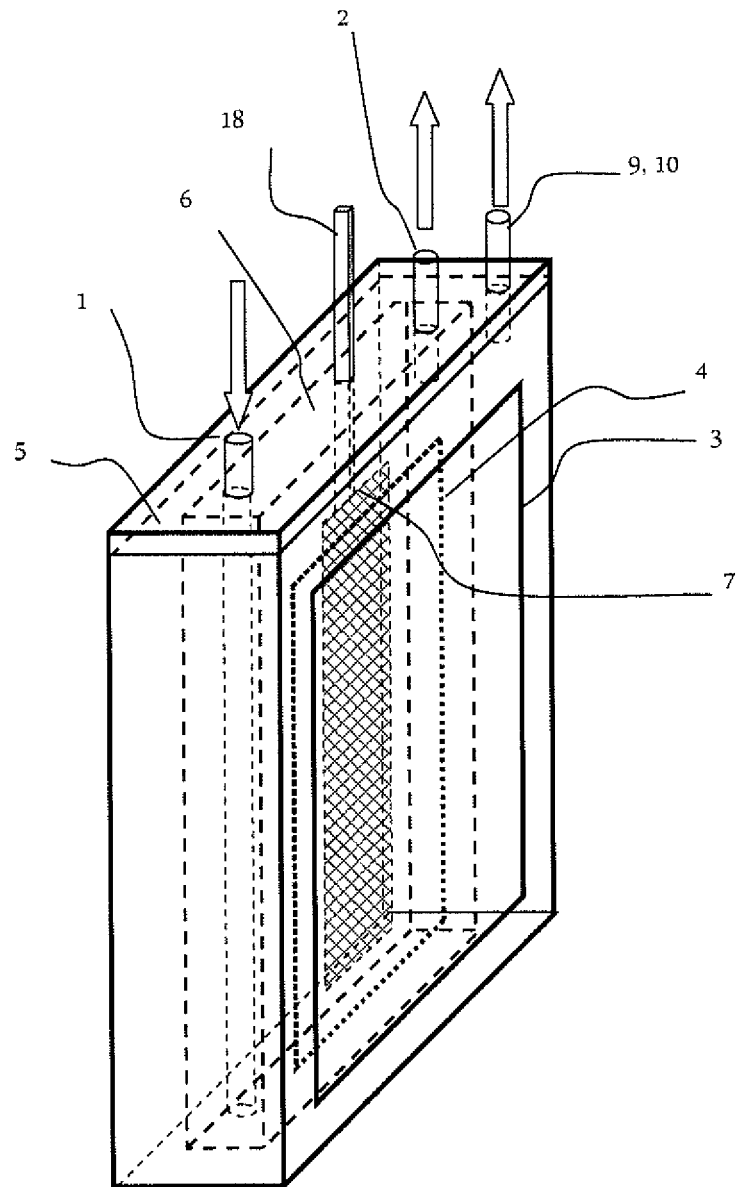


Fig. 5

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1344850 A1 [0005] [0007]
- WO 2001096631 A1 [0008] [0018]
- WO 2004108995 A1 [0008]
- US 2005189231 A1 [0011]
- DE 69013825 T2 [0011]
- DE 4016000 A1 [0011]
- US 5162079 A [0011]
- DE 19834353 A1 [0018]