PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C25B 1/00, B01D 61/44	A1	WO 95/33084
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. December 1995 (07.12.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00643

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1995 (11.05.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 18 440.9 26. Mai 1994 (26.05.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BAUER, Bernd [DE/DE]; Zum Hasenberg 7, D-66130 Fechingen (DE). MENZEL, Thomas [DE/DE]; Eisestrasse 9, D-70567 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, FI, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ELECTROCHEMICAL PROCESS AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF METAL HYDROXIDES AND/OR METAL OXIDE HYDROXIDES

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHES VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON METALLHYDROXIDEN UND/ODER METALLOXIDHYDROXIDEN

(57) Abstract

The invention concerns an electrochemical process for the production of metal hydroxides and/or metal oxide hydroxides comprising metal ions and hydroxide ions, plus a device for carrying out the process. The metal hydroxide and/or metal oxide hydroxide is formed in a chamber (K) located on the cathode side of a bipolar membrane, and the necessary hydroxide ions are produced by means of the bipolar membrane, the anion-selective layer of which is located on the anode side. The metal ions are either fed to the chamber (K) in the presence of a metal-ion-complexing agent in the chamber (K) at a pH of > 7 or formed within the chamber (K). The device for carrying out the process has a cylindrical head with two electrodes and extends downwards in the shape of a cone.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden aus Metallionen und Hydroxidionen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid wird in einer kathodenseitig von einer bipolaren Membran begrenzten Kammer (K) gebildet, und die erforderlichen Hydroxidionen entstehen mittels der bipolaren Membran, wobei deren anionenselektive Schicht anodenseitig angeordnet ist. Die Metallionen werden in Gegenwart eines die Metallionen komplexierenden und sich in der Kammer (K) befindlichen Agens und bei einem pH-Wert > 7 entweder der Kammer (K) zugeführt oder in der Kammer (K) gebildet. Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist eine zylindrische Kopfgeometrie mit zwei Elektroden auf, an die sich eine kegelförmige Geometrie anschließt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Elektrochemisches Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden aus Metallionen und Hydroxidionen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Technisches Gebiet :

Metallhydroxide und Metalloxidhydroxide finden in den unterschiedlichsten industriellen Bereichen breiteste Anwendung, so z.B. als Zwischenprodukte bei der Herstellung der Metalle selbst oder der entsprechenden Metalloxide, die dann ihrerseits weiterverarbeitet werden, z.B. zu Keramiken, etc..

Zinkhydroxide z.B. können als Vorstufen für Pigmente, Photoleiter (z.B. in der Elektrophotographie), Katalysatorbestandteile (z.B. bei der Methanolsynthese), Leuchtstoffe, Absorptionsmittel (z.B. zur Entfernung von H_2S aus Gasen), etc. verwendet werden. Zinnoxid-hydrate eignen sich z.B. als Katalysator-Bestandteil für die Oxidation von Aromaten, Eisen(III)-hydroxid wird z.B. in der Wasserreinigung, für pharmazeutische Zwecke oder zur Herstellung von Eisenfarben eingesetzt, und Cobalt(II)-hydroxid kann z.B. als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Sikkativen dienen. Bei vielen Anwendungen der Metallhydroxide und der Metalloxidhydroxide kommt es insbesondere auf deren Partikelform, auf deren Partikelgröße und auf deren Partikelgrößenverteilung an.

So wird z.B. in der chemischen Industrie Ni(II)-hydroxid als Basischemikalie im Bereich keramischer Produkte und vorallem für den Bau von Akkumulatoren verwendet. Neben der Verwendung als positive Elektrode in handelsüblichen Sekundärzellen, wie Nickel-Cadmium- und Nickel-Eisen-Batteriesystemen, wird Nickelhydroxid in zunehmendem Maße in schwermetallfreien, umweltfreundlichen Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren eingesetzt. Die aktiven Komponenten der Akkumulatoren sind die Anode, die aus einer schwermetallfreien, hydrierbaren Metallegierung besteht, und die aus Nickelhydroxid bestehende Kathode. Die Masseelektroden werden in ein gasdichtes Stahlgehäuse eingelegt

und durch ein Kunststoffvlies getrennt. Bedingt durch den mechanischen Aufbau des Akkumulators werden an das Produkt Nickelhydroxid verschiedene Anforderungen bzgl. Morphologie und Habitus gestellt. Es soll ein möglichst gleichmäßiges Produkt mit einer sphärischen Morphologie und enger Partikelgrößenverteilung erhalten werden, um ein gutes Fließverhalten bei der Füllung der porösen Nickel-Schaumelektroden zu erzielen.

Stand der Technik :

Zur Darstellung der Metallhydroxide und der Metalloxidhydroxide werden verschiedene Wege über die Fällung aus Metallsalzlösungen im alkalischen Milieu beschrieben. Bei der Fällung von Nickelhydroxid z.B. wird in erster Linie vom Nickelchlorid ausgegangen. Die Fällung aus Nickelsulfat-, Nickelcarbonat- und Nickelnitratlösungen ist ebenfalls bekannt. Als Fällungsmittel werden Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonate und wäßrige Ammoniaklösungen eingesetzt.

Die Darstellung von Nickelhydroxid aus einer mit Alkallue versetzten Nikkel(II)-chloridlösung bei erhöhter Temperatur (T ≈ 70 - 80 °C) entspricht folgender Bruttogleichung:

$$NiCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2\,NaCl$$

Dabei fällt Nickel(II)-hydroxid als voluminöser, gelartiger, grüner Niederschlag aus, der dann beim Stehen zu einem amorphen Produkt entwässert. Das auf diese Weise gefällte Hydroxid liegt auch nach dem Trocknen in kolloidaler Form vor und entspricht hinsichtlich seiner physikalisch-chemischen und morphologischen Eigenschaften nicht den gewünschten Anforderungen zur Verwendung in Akkumulatoren.

Ganz allgemein entspricht die Fällung von Metallhydroxiden mit Natronlauge aus Metallchlorid-Lösungen folgender Bruttogleichung:

$$MCl_n + n\,NaOH \longrightarrow M(OH)_n\downarrow + n\,NaCl$$

Eine gezielte Beeinflussung der physikalisch-chemischen und der morphologischen Eigenschaften von Nickelhydroxid kann durch Zugabe von Ammoniak während der Produktbildung erfolgen. Der Ammoniak dient als Komplexie-

rungsmittel und verhindert eine spontane Ausfällung des Hydroxids. Ammoniak steigert das Löslichkeitsprodukt von Nickelhydroxid und verringert dadurch bei bestimmten Eduktkonzentrationen eine relative Übersättigung. Dieses Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid wird in einem Reaktor (Rührkessel- oder Schlaufenreaktor) durch Einleiten von Ammoniak im Überschuß (6-facher Überschuß) in eine alkalische Nickelchloridlösung durchgeführt. Das reine Produkt wird nach Abtrennen durch Filtration, Trocknung und einem mehrstufigen Waschprozeß mit erneuter Filtration und Trocknung gewonnen. Derartige Produkte erfüllen allerdings nicht die genannten Anforderungen an die Teilchenform, die Partikelgrößenverteilung und die Fließfähigkeit des Materials.

Bei chemischen Verfahren der Fällungskristallisation zur Herstellung von Metallhydroxiden fallen zudem zwangsläufig pro Mol Metallhydroxid z.B. n Mole NaCl an, wenn die Fällung mittels Natronlauge aus einer Metallchlorid-Lösung erfolgt. Im Hinblick auf strengere Umweltrichtlinien und niedrigere Grenzwerte für Abwässer einerseits und wirtschaftliche Aspekte, bedingt durch einen hohen Verbrauch an Lauge, und resultierende Deponiekosten für das anfallende Salz andererseits sind geschlossene Produktionskreisläufe erstrebenswert.

Bei einer derartigen Verfahrensführung wird beispielsweise Nickel mittels Elektrolyse anodisch in einer Metallsalzlösung aufgelöst und durch kathodisch gebildete Hydroxidionen als Nickelhydroxid gefällt. Nach einer Sedimentation und verschiedenen, nachfolgenden Waschstufen wird das gefällte Produkt von noch vorhandenen bzw. bei der Fällung eingeschlossenen Salzen gereinigt.

Aus der JP-63/247385 ist die elektrolytische Herstellung von Metallhydroxiden unter Verwendung perfluorierter Anionenaustauschermembranen und dem Einsatz inerter Elektroden bekannt. Dabei wird als Elektrolyt auf der Anodenseite ein Salz desjenigen Metalls eingesetzt, dessen Hydroxid hergestellt werden soll, und im Kathodenkreislauf wird eine wäßrige, alkalische Lösung verwendet.

Eine vergleichbare Anordnung ist in der EP 0559590 A1 beschrieben. Dabei werden die Metallionen durch anodische Auflösung einer Elektrode kontinuierlich erzeugt. Die Anforderungen an den Prozeß und die Verfahrensparameter, insbesondere die zu verwendenden Membranen und Elektrolytlösungen, sind jedoch nur unzureichend offenbart.

Mit den beschriebenen Verfahren erhält man jedoch keine Hydroxidpartikel, die die genannten Anforderungen an die Partikelform, die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Fließfähigkeit erfüllen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren bereit zustellen, mit dem Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide gefertigt werden können, die kompakt sind, die hohe Packungsdichten, eine hohe Fließfähigkeit und sphärische Partikelformen aufweisen, sowie eine enge Partikelgrößenverteilung und konstante Qualität. Das Verfahren soll außerdem kostengünstig, universell einsetzbar und unabhängig vom gewünschten Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid sein. Ferner soll das Verfahren kontinuierlich betrieben werden können und es sollen keine Nebenprodukte anfallen, die entsorgt werden müssen.

Darstellung der Erfindung :

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden, bei dem Metallionen durch Hydroxidionen gefällt werden und das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid in einer Kammer K gebildet wird, die kathodenseitig von einer bipolaren Membran begrenzt ist, daß die erforderlichen Hydroxidionen mit einer bipolaren Membran erzeugt werden, deren anionenselektive Schicht anodenseitig angeordnet ist, und daß die Metallionen in Gegenwart eines die Metallionen komplexierenden und sich in der Kammer K befindlichen Agens und bei einem pH-Wert > 7 der Kammer K zugeführt oder in der Kammer K gebildet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt gegenüber dem Stand der Technik den großen Vorteil, daß Metallhydroxid- und/oder Metalloxidhydroxidpartikel mit den gewünschten Eigenschaften (Partikelform, Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Fließverhalten) entstehen, und daß die erforderlichen Hydroxidionen durch Wasserdissoziation mit Hilfe von bipolaren Membranen zugeführt werden. Dadurch wird die Salzfracht und das Entstehen von Nebenprodukten erheblich reduziert. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von amorphen bzw. sphärischen Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden mittels Membranelektrolyse aus Metallkomplexlösungen dar. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Metallionen mit einem Komplexierungsmittel versetzt, und aus der sich bilden-

den Komplexverbindung wird das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid durch Zugabe von Hydroxidionen gefällt.

Wege zur Ausführung der Erfindung :

Hinsichtlich der Zuführung der Metallionen in die Kammer K gibt es zwei Verfahrensvarianten.

Variante 1:

Bei der ersten Variante werden die Metallionen durch anodische Auflösung einer Opferanode direkt in der Kammer K erzeugt. Dazu wird die Kammer K anodenseitig von einer Opferanode begrenzt, die Kammer K bildet also somit den Anodenraum. Dieser ist durch die bipolare Membran vom Kathodenraum getrennt, so daß sich zwei getrennte Kreisläufe ergeben. Ferner enthält die Kammer K das Komplexierungsmittel und weist einen pH-Wert auf, der größer ist als 7. Wird nun eine Potentialdifferenz angelegt, so gehen an der Anode unter Elektronenabgabe Metallionen in Lösung und bilden zunächst mit dem Komplexierungsmittel Komplexverbindungen. Dadurch wird eine spontane Fällung der Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide verhindert. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes werden ferner mit Hilfe der bipolaren Membran Hydroxidionen erzeugt, die durch die anionenselektive Schicht der bipolaren Membran in die Kammer K wandern. Sobald das Löslichkeitsprodukt der Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide überschritten wird, fallen diese aus. Die Fällung folgt dabei einem dynamischen Gleichgewicht, wobei eine Ligandenaustausch (Komplexierungsmittel gegen Hydroxid) stattfindet.

Kurze Beschreibung der Figur 1 :

Figur 1 zeigt eine Membrankonfiguration für die Verfahrensvariante 1, wobei die kleinste Einheit aus Kathode, bipolarer Membran und Anode besteht und wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membran anodenseitig angeordnet ist. Es ist auch möglich, mehrere Zellen zu einer Reihe in Form eines Stapels anzuordnen, wobei die Anordnung der Kammern benachbarter Zellen invers ist, so daß benachbarte Zellen jeweils eine Elektrode gemeinsam haben und sich die folgende Konfiguration ergibt. Dabei steht BPM für eine bipolare Membran, deren anionenselektive Schicht jeweils anodenseitig angeordnet ist. Die Einheit mit dem Index n kann wiederholt werden, wobei n Werte zwischen 0 und 100 einnimmt.

Kathode - BPM - (Anode - BPM - Kathode - BPM-)$_n$ Anode

Als Katholyt können alkalische Lösungen, wie z.B. Natron- oder Kalilauge eingesetzt werden. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es dabei von Vorteil, wenn die Lösung selbst eine hohe Leitfähigkeit besitzt und das Kation der verwendeten Lauge auf der Anodenseite ebenfalls zum Einsatz kommt. Die Kathode selbst kann z.B. aus vergütetem Stahl, platiniertem Titan, Nickel oder einer Nickellegierung bestehen.

Die Zusammensetzung des Anolyt in der Verfahrensvariante 1, d.h. der Inhalt der Kammer K, ergibt sich aus den Edukten zur Herstellung der Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide. Diese sind das Komplexierungsmittel sowie ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z.B. NaCl). Um die anodische Auflösung der Metalle zu verbessern, können geringe Mengen an Sulfationen zugegeben werden, vorteilhafterweise in Form als Sulfat desjenigen Metalls, dessen Hydroxid und/oder Oxidhydroxid hergestellt werden soll.

Die Bildung des sphärischen Produktes wird dabei wesentlich durch die Fällbedingungen, d.h. durch die Konzentration der Einzelkomponenten und durch die Temperaturführung im Anodenkreislauf bestimmt. Das gefällte Produkt kann dann kontinuierlich aus dem Anolytkreislauf abgetrennt werden. Diese Abtrennung ist verfahrenstechnisch einfach auszuführen und kann aufgrund des großen Dichteunterschieds des gebildeten Produktes und des Lösungsmittels in einem Sedimentationsbehälter durchgeführt werden. Zur Abtrennung eines Produktes mit einheitlicher Korngröße kann die Abtrennung über eine Filtrationsstufe (Mikrofiltration) erfolgen. Der wesentliche Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, daß zusätzliche, einzelne Verfahrensschritte zur Rückgewinnung der verschiedenen Edukte entfallen, da sie im Anolytkreislauf gehalten werden.

Die Verfahrensvariante 1 ist für all diejenigen Metalle anwendbar, die anodisch auflösbar und im alkalischen Milieu komplexierbar sind. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind dies z.B. Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd und U, wobei Co und Ni ganz besonders bevorzugt sind.

Variante 2:
Bei der zweiten Variante werden einer der Kammer K anodenseitig benachbarten und von dieser durch eine Kationenaustauschermembran getrennten

Kammer K_1 Metallionen zugeführt, entweder in Form von Metallsalzen oder durch Auflösen der Metalle in saurem Milieu. Die Kammer K enthält das Komplexierungsmittel und weist einen pH-Wert auf, der größer ist als 7. Wird nun eine Potentialdifferenz angelegt, so wandern unter dem Einfluß des elektrischen Feldes Metallkationen durch die Kationenaustauschermembran von der Kammer K_1 in die Kammer K. Dort bilden sie zusammen mit dem Komplexierungsmittel zunächst Metallkomplexverbindungen. Außerdem werden unter dem Einfluß des elektrischen Feldes mit Hilfe der bipolaren Membran Hydroxidionen erzeugt, die durch die anionenselektive Schicht der bipolaren Membran ebenfalls in die Kammer K wandern. Sobald das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids überschritten wird, fällt dieses aus.

Kurze Beschreibung der Figur 2 :

Figur 2 zeigt eine Membrankonfiguration für die Verfahrensvariante 2. Diese Variante stellt eine Elektrodialyse mit bipolaren Membranen im Dreikammerprozeß dar. BPM bedeutet bipolare Membran, AAT Anionenaustauschermembran und KAT Kationenaustauschermembran. Die Einheit mit dem Index n kann wiederholt werden, wobei n Werte zwischen 1 und 50 einnimmt.

$$\text{KATHODE - (BPM - KAT - AAT -)}_n \text{ BPM - KAT - ANODE}$$

Direkt vor der Anode ist vorzugsweise eine Kationenaustauschermembran eingebaut, so daß eine zusätzliche Kammer vor der Anode geschaffen ist. Diese dient in erster Linie dazu, daß anodisch gebildeter Sauerstoff die anionenselektive Schicht der bipolaren Membran nicht zerstört.

Die Salzlösung wird der mittleren Kammer (Diluat) der sich wiederholenden Einheit zugeführt. Unter der treibenden Kraft des angelegten Potentials an den Elektroden, werden die Metallionen über die Kationenaustauschermembran in das basische Konzentrat überführt. Im sauren Konzentrat der sich wiederholenden Einheit wird die zur Auflösung des Metalls notwendige Mineralsäure zurückgewonnen.

Als Katholyt können wiederum alkalische Lösungen, wie z.B. Natron- oder Kalilauge eingesetzt werden. Auch hier ist es für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Vorteil, wenn die Lösung selbst eine hohe Leitfähigkeit besitzt und das Kation der verwendeten Lauge auf der Anodenseite ebenfalls zum Einsatz

kommt. Die Kathode selbst kann z.B. aus vergütetem Stahl, platiniertem Titan, Nickel oder einer Nickellegierung bestehen.

Der Inhalt der Kammer K ergibt sich wieder aus den Edukten zur Herstellung der Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydroxide. Diese sind das Komplexierungsmittel sowie ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z.B. NaCl). Es können geringe Mengen an Sulfationen zugegeben sein, vorteilhafterweise in Form als Sulfat desjenigen Metalls, dessen Hydroxid und/oder Oxidhydroxid hergestellt werden soll.

Die Bildung des sphärischen Produktes wird dabei wieder wesentlich durch die Fällbedingungen, d.h. durch die Konzentration der Einzelkomponenten und durch die Temperaturführung im Kreislauf der Kammer K bestimmt. Das gefällte Produkt kann kontinuierlich aus diesem Kreislauf abgetrennt werden. Die Abtrennung ist verfahrenstechnisch einfach auszuführen und kann aufgrund des großen Dichteunterschiedes des gebildeten Produktes und des Lösungsmittels in einem Sedimentationsbehälter durchgeführt werden. Zur Abtrennung eines Produktes mit einheitlicher Korngröße kann die Abtrennung über eine Filtrationsstufe (Mikrofiltration) erfolgen. Der wesentliche Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, daß zusätzliche, einzelne Verfahrensschritte zur Rückgewinnung der verschiedenen Edukte entfallen, da sie im Kreislauf der Kammer K gehalten werden.

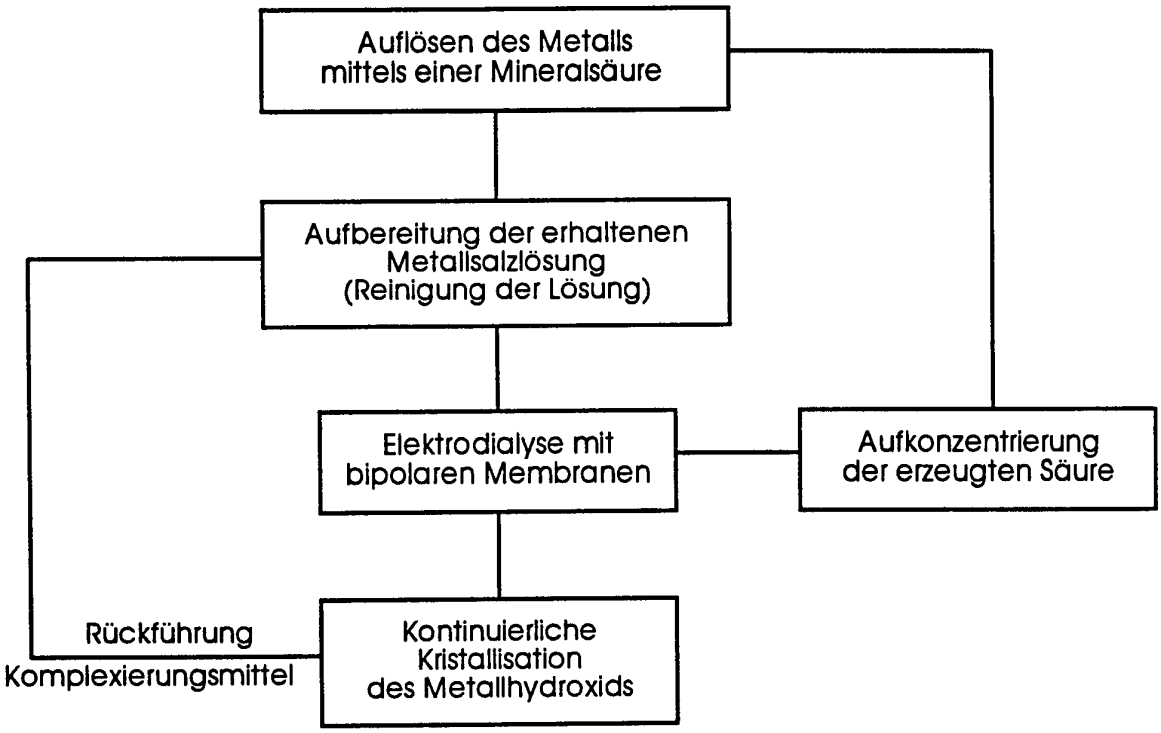
Die Verfahrensvariante 2 ist für all diejenigen Metalle anwendbar, die im alkalischen Milieu komplexierbar sind. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind dies z.B. Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd und U, wobei Co und Ni ganz besonders bevorzugt sind.

Üblicherweise werden in der Elektrolyse bzw. der Membranelektrolyse verbrauchte Nickelopferanoden als Kathode geschaltet. Wenn die mechanische Stabilität der Elektroden nicht mehr ausreicht, so müssen diese entsorgt werden. Durch eine Kombination der Verfahrensvarianten 1 und 2 ist es nun möglich geworden, die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu erhöhen. Dazu werden zunächst gemäß Variante 1 die Metallionen durch anodische Auflösung einer Opferanode erzeugt. Ist diese ausgebrannt, so wird die Elektrode mittels einer Neutralsäure aufgelöst und es entsteht eine Metallsalzlösung, die mit Hilfe der Variante 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterverarbeitet wird. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet erfolgt somit eine voll-

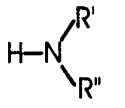
ständige Verwertung des eingesetzten Metalls zur Herstellung der entsprechenden Hydroxide und/oder Oxidhydroxide.

Desweiteren kann die Verfahrensvariante 2 auch gewählt werden, falls die Kosten für hochreine Metallopferanoden zu hoch sein sollten. Dann kann das Metall auch in anderer Form, d.h. in weniger reiner Form als Rohstoff eingesetzt werden.

Im Folgenden ein Fließschema der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen zur Gewinnung von Metallhydroxiden gemäß Verfahrensvariante 2



Die Art des eingesetzten Komplexierungsmittels richtet sich nach der Art des zu komplexierenden Metalls. Der Fachmann ist aufgrund seiner Kenntnisse in der Lage, für die jeweiligen Metallionen geeignete Komplexierungsmittel zu wählen. Ferner ist es möglich, Mischungen von Komplexierungsmittel einzusetzen. Bevorzugte Komplexierungsmittel sind Ammoniak oder Amine der allgemeinen Formel I,



(I)

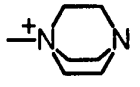
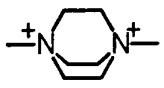
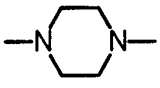
in der die Reste folgende Bedeutung haben:

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

R" = Alkyl oder Aryl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind geeignete Amine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Butylmethylamin, Butylethylamin, Butylpropylamin, Dibutylamin, Dietylamin, Dimethylamin, Dipropylamin, Ethylmethylamin, Ethylpropylamin, Methylpropylamin, Methylamin, Ethylamin, Propylamin und Butylamin.

Bevorzugte bipolare Membranen zur Durchführung es erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis polymerer Alkylierungsmittel und monomerer Amine, oder polymerer Amine und monomerer Alkylierungsmittel, oder polymerer Alkylierungsmittel und polymerer Amine. Desweiteren sind bipolare Membranen mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis eines oder mehrerer -$CHCl_2$-Gruppen tragender Polymere oder auf der Basis einer Mischung aus -$CHCl_2$-Gruppen tragenden Polymeren und solchen ohne -$CHCl_2$-Gruppen bevorzugt. Diese Polymere, mit oder ohne -$CHCl_2$-Gruppen, sind bevorzugt Polysulfone, Polyethersulfone, Poly(p-phenylensulfone), Polystyrole, Polyphenylenoxide, Poly(2.6-dimethylphenylether), Polyphenylensulfide, Polyetherketone (PEK), Polyetheretherketone (PEEK) oder Polyetheretherketonketone (PEEKK). Derartige bipolare Membranen sind ausführlichst in der DE 4211267 A1 sowie der DE 4026154 A1 beschrieben. Es wird ausdrücklich auf die Ausführungen in diesen beiden Schriften verwiesen.

Desweiteren sind bipolare Membranen mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis von DABCO (1.4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan), von 1.3-Bis(dimethylamino-2.2-dimethylpropan) oder einem anderen Diamin bevorzugt, welches alkalistabile, quartäre Ammonium-Ionen zu bilden vermag und bei welchem die Monoquaternisierung gegenüber der Bisquaternisierung durch eine unterschiedliche Nucleophilie von mindestens Δ pK_a>1.0 begünstigt wird. Derartige Membranen sind ebenfalls in der DE 4211267 A1 sowie der DE 4026154 A1 ausführlichst beschrieben und zeichnen sich durch  Gruppen und/oder durch  und/oder durch  Brücken in der anionenselektiven Schicht aus. Derartige bipolare Membranen sind extrem alkalistabil und deshalb für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ganz besonders gut geeignet.

Am Beispiel der Herstellung von Nickelhydroxid wird das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Variante 1 näher erläutert.

Elektrolytzusammensetzung	:
Anolyt	: 16.5 mmol/l $NiSO_4$
	220 ml NH_3 (25 %-ig)
	2 mol/l NaCl
Katholyt	: 1 mol/l NaOH
Verfahrensbedingungen	:
Anode	: elektrochemisch hergestellte Reinstnickel-elektrode
Kathode	: platiniertes Titan
T	: 323 K
Stromdichte i	: 107 mA/cm^2
Spannungsabfall U	: 2.75 V
Kammerhöhe	: jeweils 2 mm
Überströmgeschwindigkeit	> 10 cm/sec
pH-Wert im Anolyt	: 10.5 - 11.5

Unter galvanostatischen Bedingungen entsteht zuerst ein intensiv blauer Hexamminkomplex. Mit zunehmender anodischer Auflösung des Nickels bildet sich daraus partikuläres, grünes Nickelhydroxid, das bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze ausfällt.

Kurze Beschreibung der Figur 3 :

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß der Variante 1 ist in Figur 3 wiedergegeben. Mit dieser Vorrichtung ist eine kontinuierliche Prozeßführung mit integrierter Produktbildung und Abtrennung desselben möglich. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer zylindrischen Kopfgeometrie, in der um ein Tauchrohr die innere Elektrode angebracht ist. Diese ist vorzugsweise die Kathode. Als Kathodenmaterial kann Edelstahl, Nickel oder ein platiniertes Metall eingesetzt werden. In der Mitte der inneren Elektrode befindet sich ein Auslaß, der mit dem Tauchrohr versehen ist. Die äußere Begrenzung, d.h. der äußere Zylinder, ist die zweite Elektrode. Diese ist vorzugsweise die Opferanode. Zwischen den beiden Elektroden im zylindrischen Teil befindet sich die bipolare Membran mit anodenseitig angeordneter

anionenselektiver Schicht, so daß zwei getrennte Flüssigkeitsräume entstehen. Der innere Elektrodenraum weist an der Oberfläche zwei Bohrungen auf, über die die Zu- und Abführung des Elektrolyten, vorzugsweise des Anolyten, erfolgt. Der zylindrische Teil des Kathodenraums kann weiterhin mit Leitgeometrien mit dem Ziel einer guten Durchströmung der Kammer und zur Abführung der an der Kathode gebildeten Gase ausgestattet sein. Die Zuführung der flüssigen Lösung in den äußeren Elektrodenraum, vorzugsweise der Anodenraum, erfolgt tangential zur Zylindergeometrie. Dieser Raum kann ebenfalls zusätzlich noch mit Leit- oder Drallschaufeln ausgestattet werden. An diesen zylindrischen Teil schließt sich ein kegelförmiger Teil an, so daß für den Auslaß der Flüssigkeit zwei Möglichkeiten bestehen, nämlich ein unterer Ablauf und ein oberer Überlauf. Die Wirkungsweise dieser erfindungsgemäßen Vorrichtung im Anodenraum hinsichtlich der Klasierung suspendierter Partikel ist einem Hydrozyklon vergleichbar, ebenso die hydrodynamischen Verhältnisse. Die Trennung der Partikel bei Verwendung eines Hydrozyklons erfolgt im Zentrifugalfeld, d.h. der Radius des zylindrischen Kopfes bestimmt die Größe der abgetrennten Partikel in Abhängigkeit ihrer Dichte.

Für die kontinuierliche Gewinnung des Metallhydroxids und/oder Metallhydroxids ergibt sich nun folgende Verfahrensführung, wobei hier die innere Elektrode die Kathode ist und die äußere die Anode:
Ein elektrisches Feld wird an beide Elektroden angelegt. Die Bildung des Metallkomplexes mit der oben beschriebenen anodischen Auflösung und Reaktion der verschiedenen Stoffe erfolgt im zylindrischen Teil der Vorrichtung. Bei den entsprechend der Produktqualität, d.h. entsprechend der Größe des Metallhydroxidkorns, festgelegten geometrischen Abmaßen der Vorrichtung erfolgt die Abtrennung des gebildeten Produktes im kegelförmigen Teil der Vorrichtung. Der Bulk der Lösung mit zu kleinen Partikeln wird durch den oberen Ablauf im Kreislauf gehalten und rezirkuliert, während ein kleiner Teilstrom mit der entsprechenden Korngröße durch den unteren Ablauf entfernt wird. Ein Zuwachsen der Anodenkammer bzw. eine Deckschichtbildung auf der Membran ist durch die relativ höhere Umfanggeschwindigkeit an der Membranoberfläche im Vergleich zu der o.b. konventionellen Geometrie weitgehend unterbunden. Die Auflösung der Opferanode läuft durch die definierte Strömungsform und wegen der vergleichsweise hohen Tangentialgeschwindigkeit sehr gleichmäßig ab.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich all die Hydroxid- und/oder Oxidhydroxidfällungen durchführen, deren Dichteunterschied zwischen Lösungsmittel (meist Wasser) und dem Hydroxid- und/oder Oxidhydroxid groß genug sind.

Der Betrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit vertauschten Elektroden, d.h. Kathode außen und Anode innen, ist ebenfalls möglich. Dabei richtet sich die Anordnung der Elektroden nach den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles.

Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydroxiden aus Metallionen und Hydroxidionen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid in einer kathodenseitig von einer bipolaren Membran begrenzten Kammer K gebildet wird, daß die erforderlichen Hydroxidionen mittels der bipolaren Membran mit anodenseitig angeordneter anionenselektiven Schicht entstehen, und daß die Metallionen in Gegenwart eines die Metallionen komplexierenden und sich in der Kammer K befindlichen Agens und bei einem pH-Wert > 7 der Kammer K zugeführt oder in der Kammer K gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallionen in einer anodenseitig von einer Opferanode begrenzten und den Anodenraum bildenden Kammer K durch Auflösen der Opferanode entstehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die abgebrannte Opferanode in Gegenwart von Säuren löst, und daß man die entstandenen Metallionen über eine anodenseitig angebrachte Kationenaustauschermembran einer weiteren Kammer K zuführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallionen über eine anodenseitig angebrachte Kationenaustauschermembran in die Kammer K geführt werden.

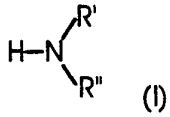
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallionen durch Auflösen von Metallsalzen oder durch Auflösen der Metalle entstehen.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid in Gegenwart von Chlorid- und/oder Sulfationen gebildet wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Teile des Komplexierungsmittel und Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid enthaltenden Inhalt der Kammer K entfernt, daß man daraus das Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydroxid abtrennt, und daß

man den das Komplexierungsmittel enthaltenden Rest in die Kammer K zurückführt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komplexierungsmittel Ammoniak und/oder eines oder mehrere Amine der allgemeinen Formel I einsetzt,



(I)

in der die Reste folgende Bedeutung haben:
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
R" = Alkyl oder Aryl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Metall eines oder mehrere aus der Gruppe Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd und U einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Metall Ni und/oder Co einsetzt.

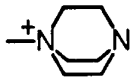
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis polymerer Alkylierungsmittel und monomerer Amine, oder polymerer Amine und monomerer Alkylierungsmittel, oder polymerer Alkylierungsmittel und polymerer Amine einsetzt.

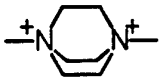
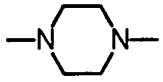
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis eines oder mehrerer -$CHCl_2$-Gruppen tragender Polymere oder auf der Basis einer Mischung aus -$CHCl_2$-Gruppen tragenden Polymeren und solchen ohne -$CHCl_2$-Gruppen verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis von Polysulfonen, Polyethersulfonen, Poly(p-phenylensulfonen), Polystyrolen, Polyphenylenoxiden, Poly(2.6-dimethylphenylethern), Polyphenylensulfiden, Polyetherketonen

(PEK), Polyetheretherketonen (PEEK) oder Polyetheretherketonketonen (PEEKK) verwendet.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis von DABCO (1.4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan), von 1.3-Bis(dimethylamino-2.2-dimethylpropan) oder einem anderen Diamin verwendet, welches alkalistabile, quartäre Ammonium-Ionen zu bilden vermag und bei welchem die Monoquaternisierung gegenüber der Bisquaternisierung durch eine unterschiedliche Nucleophilie von mindestens $\Delta\ pK_a > 1.0$ begünstigt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit  Gruppen in der anionenselektiven Schicht verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine bipolare Membran mit  und/oder  Brücken in der anionenselektiven Schicht verwendet.

17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 16 mit folgenden Merkmalen:

- die Vorrichtung hat eine zylindrische Kopfgeometrie, an die sich eine kegelförmige Geometrie anschließt;
- der zylindrische Kopf weist zwei Elektroden auf, an die eine Potentialdifferenz anlegbar ist;
- der äußere Zylinder wird von der einen Elektrode gebildet;
- in der Mitte der Vorrichtung befindet sich ein Tauchrohr, um das die zweite Elektrode angebracht ist und das bis in den kegelförmigen Teil der Vorrichtung ragt;
- in der Mitte der inneren Elektrode befindet sich ein Auslaß, der mit dem Tauchrohr versehen ist;
- der zylinderförmige Teil weist einen Überlauf auf und der kegelförmige Teil einen Ablauf;

- zwischen Anode und Kathode befindet sich eine bipolare Membran, die den Anodenraum vom Kathodenraum trennt;
- die anionenselektive Schicht der bipolaren Membran ist der Anode zugewandt;
- der innere Elektrodenraum weist an der Oberfläche zwei Bohrungen auf, je eine für den Einlaß und den Auslaß;
- die Zuführung in den äußeren Elektrodenraum erfolgt tangential zur Zylindergeometrie;
- die Anode ist als Opferanode ausgestaltet;

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anode die äußere Elektrode bildet und die Kathode die innere.

19. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 4 bis 16, **gekennzeichnet durch** folgende Membrankonfiguration,

$$\text{KATHODE - (BPM - KAT - AAT -)}_n \text{ BPM - KAT - ANODE}$$

in der die Abkürzungen und Indices folgende Bedeutung haben:

BPM = bipolare Membran mit anodenseitig angeordneter anionenselektiver Schicht
AAT = Anionenaustauschermembran
KAT = Kationenaustauschermembran
n = 1 bis 50

20. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kathodenraum mit Leitgeometrien ausgestattet ist.

21. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anodenraum mit Leit- oder Drallschaufeln ausgestattet ist.

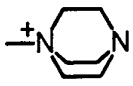
22. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kathode aus Edelstahl, aus Nickel oder aus einem platinierten Metall besteht.

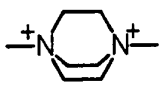
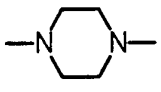
23. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis polymerer Alkylierungsmittel und monomerer Amine, oder polymerer Amine und monomerer Alkylierungsmittel, oder polymerer Alkylierungsmittel und polymerer Amine enthält.

24. Vorrichtung nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis eines oder mehrerer -$CHCl_2$-Gruppen tragender Polymere oder auf der Basis einer Mischung aus -$CHCl_2$-Gruppen tragenden Polymeren und solchen ohne -$CHCl_2$-Gruppen enthält.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis von Polysulfonen, Polyethersulfonen, Poly(p-phenylensulfonen), Polystyrolen, Polyphenylenoxiden, Poly(2.6-dimethylphenylethern), Polyphenylensulfiden, Polyetherketonen (PEK), Polyetheretherketonen (PEEK) oder Polyetheretherketonketonen (PEEKK) enthält.

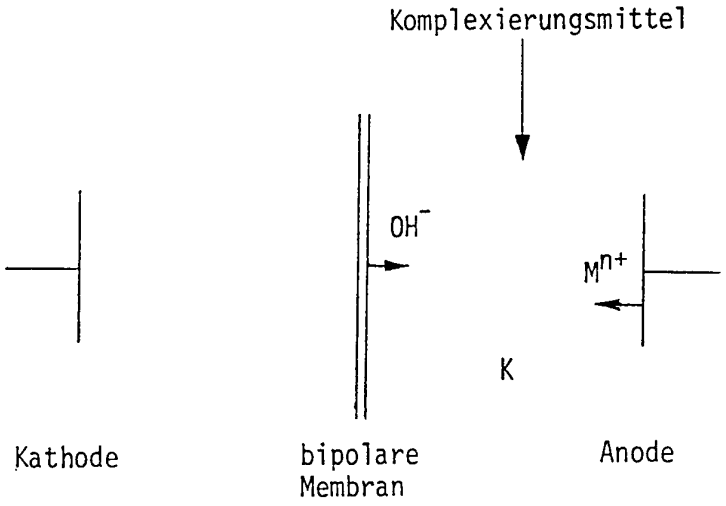
26. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit einer anionenselektiven Schicht auf der Basis von DABCO (1.4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan), von 1.3-Bis(dimethylamino-2.2-dimethylpropan) oder einem anderen Diamin enthält, welches alkalistabile, quartäre Ammonium-Ionen zu bilden vermag und bei welchem die Monoquaternisierung gegenüber der Bisquaternisierung durch eine unterschiedliche Nucleophilie von mindestens $\Delta\ pK_a > 1.0$ begünstigt wird.

27. Vorrichtung nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit  Gruppen in der anionenselektiven Schicht enthält.

28. Vorrichtung nach Anspruch 26 oder 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine bipolare Membran mit  und/oder  Brücken in der anionenselektiven Schicht enthält.

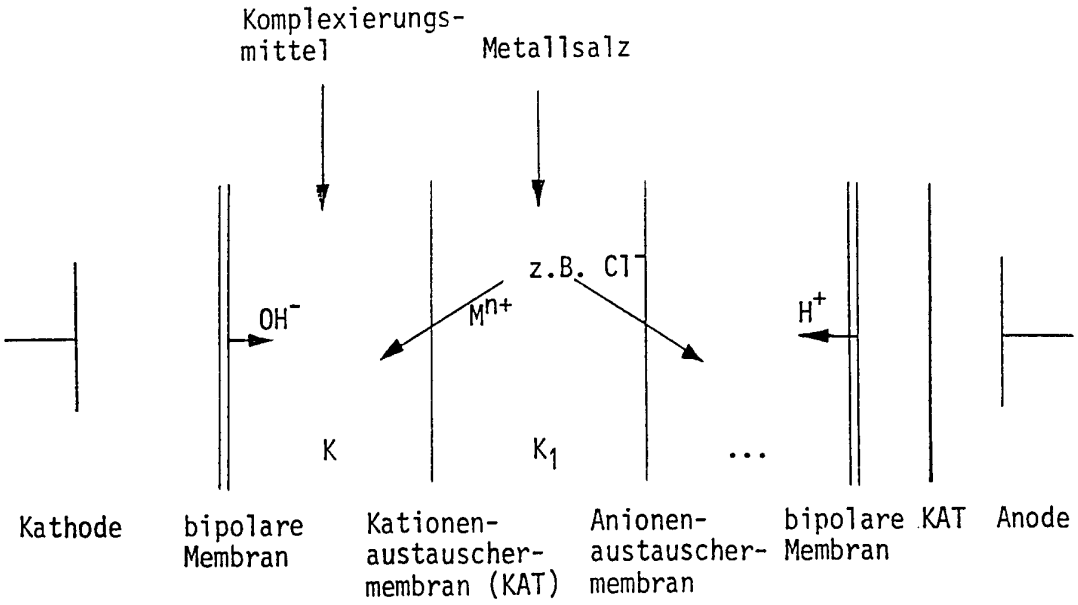
F I G U R 1

Membrankonfiguration der Variante 1:

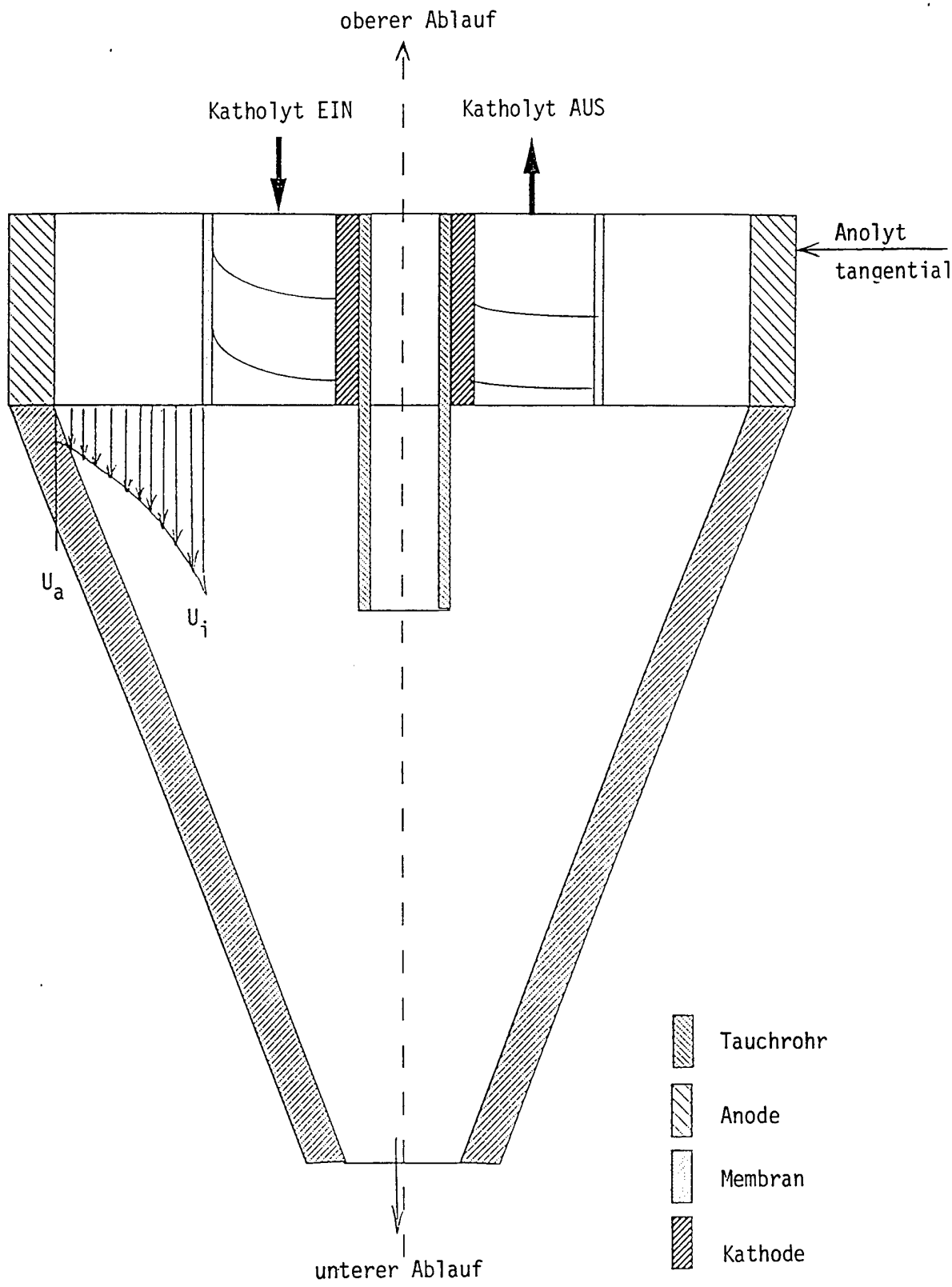


F I G U R 2

Membrankonfiguration der Variante 2:



F I G U R 3


oberer Ablauf
Katholyt EIN
Katholyt AUS
Anolyt
tangential
U_a
U_i
unterer Ablauf
Tauchrohr
Anode
Membran
Kathode

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna l Application No
PCT/DE 95/00643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25B1/00 B01D61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 06167 (ALLIED-SIGNAL INC.) 14 June 1990 see page 7, line 7 - line 19 see page 23; claims 1,3,4 see figure 1 ---	1,4-6,9, 10
A	DATABASE WPI Week 9231 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-254301 & JP,A,04 171 027 (TOSOH CORP) , 18 June 1992 see abstract -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August 1995	25.08.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Groseiller, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna l Application No
PCT/DE 95/00643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9006167	14-06-90	US-A-	4976838	11-12-90
		AU-B-	632521	07-01-93
		AU-A-	4664289	26-06-90
		EP-A-	0446296	18-09-91
		JP-T-	4502274	23-04-92
		US-A-	5135626	04-08-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna es Aktenzeichen
PCT/DE 95/00643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25B1/00 B01D61/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,90 06167 (ALLIED-SIGNAL INC.) 14.Juni 1990 siehe Seite 7, Zeile 7 - Zeile 19 siehe Seite 23; Ansprüche 1,3,4 siehe Abbildung 1 ---	1,4-6,9, 10
A	DATABASE WPI Week 9231 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-254301 & JP,A,04 171 027 (TOSOH CORP) , 18.Juni 1992 siehe Zusammenfassung -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10.August 1995	25.08.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Groseiller, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna les Aktenzeichen
PCT/DE 95/00643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9006167	14-06-90	US-A-	4976838	11-12-90
		AU-B-	632521	07-01-93
		AU-A-	4664289	26-06-90
		EP-A-	0446296	18-09-91
		JP-T-	4502274	23-04-92
		US-A-	5135626	04-08-92