



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 404 261 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 421/95

(51) Int.Cl.⁶ : C25D 21/18

(22) Anmelddatum: 10. 3.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1998

(45) Ausgabedatum: 27.10.1998

(30) Priorität:

11. 3.1994 DE 4408337 beansprucht.

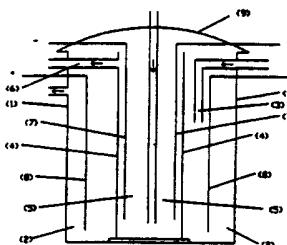
(73) Patentinhaber:

BAYER WINFRIED
D-84549 ENGELSBURG (DE).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ELEKTRODIALYSE VON SAUREN GALVANIKBÄDERN

(57) Es wird ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Elektrodialyse von sauren Galvanik - bädern mit Hilfe einer Elektrodialyzezelle beschrieben , wobei das Diaphragma aus einem porösem Kunststoff mit einem Poredurchmesser von 4 - 10 µm und einer Wandstärke von 5 - 10 mm besteht.

Auf diese Weise kann die Elektrodialyse bei vergleichsweise niedrigen Stromdichten durchgeführt werden , ohne daß es während der Elektrodialyse zu Verstopfungen der Poren kommt.



AT 404 261 B

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Elektrodialyse von sauren Galvanik-Bädern, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

In der Galvanotechnik fallen in verschiedenen Anwendungsbereichen Bäder an, die neben stark schwankenden Mengen an metallischen Kationen (wie z. B. von Al, Zn, Fe) noch teilweise erhebliche

5 Mengen Mineralsäuren wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure enthalten.

Die Aufarbeitung dieser sauren Bäder ist in mehrfacher Hinsicht von besonderem technischen Interesse. Zum einen ist die Rückgewinnung dieser Metalle aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll und zum anderen müssen die sauren Abwässer aus Gründen der Umweltbelastung einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden, bevor diese entsorgt werden können.

10 Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, diese sauren Galvanik-Bäder wieder aufzubereiten, wobei entsprechend dem Stand der Technik mit Adsorptionsmitteln wie z. B. Aktivkohle oder Ionenaustauscherharzen gearbeitet wird, wobei jedoch die Rückgewinnung der Metalle erst nach der Neutralisation der freien Säuren möglich ist.

15 Besonders nachteilig bei diesem chemischen Verfahren ist der hohe Salzgehalt im Abwasser, der aus Umweltschutzgründen ebenfalls unerwünscht ist.

Zur Umgehung dieses Problems wurde auch schon vorgeschlagen, zur Aufbereitung dieser Galvanik-Bäder auf physikalische und insbesondere elektrochemische Methoden zurückzugreifen.

So ist es bzw. aus der DE-OS 20 15 739 bekannt, anodische Oxdationsbäder einer Elektrodialyse zu unterwerfen, um auf diese Weise das in diesen Bädern enthaltene Aluminium zurückzugewinnen.

20 Als Diaphragmamaterial werden gebrannte Tonerdesilikate mit einer Porenweite von ca. 1μ empfohlen. Ganz abgesehen davon, daß diese Silikate relativ teuer sind, besteht ein weiterer Nachteil darin, daß bei relativ hoher Stromdichte gearbeitet werden muß, die bei ca. 150 A/m^2 Diaphragmafläche liegen.

Auch gemäß der DE-OS 41 21 965 wird zur Spülwasserregenerierung von galvanischen Bädern die Elektrodialyse empfohlen, wobei das Diaphragmamaterial aus Kationen - und Anionenaustauschermembranen besteht.

25 Diese Austauschermembranen weisen nur eine geringe Wandstärke von mehreren Millimetern auf.

Aufgrund dieser geringen mechanischen Stabilität sind sie relativ störungsanfällig, insbesondere beim Verstopfen der Poren.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu grunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur 30 Elektrodialyse von sauren Galvanik-Bädern zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern auf kostengünstigem Weg eine relativ unproblematische und wenig störungsanfällige Elektrodialyse ermöglichen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Diaphragma aus einem porösen Kunststoff mit einem Porendurchmesser von $4-10 \mu\text{m}$ und einer Wandstärke von 5 bis 10 mm besteht.

35 Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß man auf diese Weise die Elektrodialyse bei vergleichsweise niedrigen Stromdichten durchführen kann und sich außerdem Verstopfungen der Poren während der Dialyse weitgehend vermeiden lassen.

Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung werden die sauren Galvanik-Bäder wie z. B. elektrolytische Glanbäder, saure Beizbäder, anodische Oxdationsbäder (Eloxalbäder) oder organische Färbebaden (Diluate) elektrodialysiert, um die Kationen bzw. Al, Zn, Fe usw. auf der Kozentratseite anzureichern.

Die Konzentration der Kationen kann hierbei sehr stark schwanken und je nach Anwendungsbereich ca. 10 mg/l bis ca. 100 g/l Diluat betragen.

Die Elektrodialyse kann hierbei in üblichen Elektrodialysezellen durchgeführt werden, die wie in Fig. 1 45 dargestellt, aus einem Elektrolytbehälter (1) besteht, der von dem gewöhnlichen Elektrolyten (2) durchflossen wird, der über Leitung (3) zugeführt wird.

Im Zentrum des Elektrolytbehälters befindet sich der konzentrische Diaphragmenbehälter (4), durch den vorzugsweise kontinuierlich eine alkalische Lösung (5) gepumpt wird, mit welcher die Kationen im Konzentrat ausgefällt und ggf. kontinuierlich aus dem Diaphragmenbehälter über die Leitung (6) abgezogen werden 50 können. Innerhalb des Diaphragmenbehälters sind die Kathoden (7) bzw. aus Stahl oder Eisen und im Ringspalt zwischen Diaphragmen- und Elektrolytbehälter die Anoden (8) angeordnet, welche vorzugsweise aus Blei bestehen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß das Diaphragma aus einem porösen Kunststoff besteht, welches einen Porendurchmesser von $4-10 \mu\text{m}$ und eine Wandstärke von 5 bis 10 mm besteht.

55 Aufgrund der relativ großen Porenweite, die vorzugsweise bei 5 bis $8 \mu\text{m}$ liegt, wird sichergestellt, daß die Kationen selektiv durch das Diaphragma hindurchdiffundieren können. Somit werden nicht nur Verstopfungen vermieden, sondern es können darüberhinaus auch bei relativ niedrigen Stromdichten von ca. 30 bis 50 A/m^2 Diaphragmafläche gearbeitet werden, wodurch der Energiebedarf geringer ist und gleichzeitig

höhere Durchsätze erzielt werden können.

Durch die vergleichsweise hohe Wandstärke des Diaphragmas, die vorzugsweise 6 bis 8 mm beträgt, wird sichergestellt, daß das Diaphragma eine geringe Verstopfungsreinigung aufweist und wenig stör - bzw. reparaturanfällig ist, was insbesondere beim kontinuierlichen Betrieb der Elektrodialyse von besonderem Vorteil ist.

Die Art des eingesetzten Kunststoffs ist relativ unkritisch, sofern die Kriterien bezüglich Poredurchmesser und Wandstärke erfüllt sind. Als besonders vorteilhaft haben sich hierbei gesinterte Kunststoffe aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyethylen (PE) erwiesen.

Aufgrund der hohen Stabilität des Diaphragmas kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der 10 Elektrolytbehälter druckfest ausgelegt sein, um die Elektrodialysezelle kurzzeitigen Druckstößen aussetzen zu können.

Dies ist besonders beim Starten der Elektrodialyse von Vorteil, weil durch die Druckbeaufschlagung ein langwieriges "Wässern" der Zelle vermieden werden kann oder - falls es beim Dauerbetrieb doch zu Verstopfungen kommt - die Poren des Diaphragmas wieder rasch und technisch einfach wieder durchgängig gemacht werden können.

Die Druckauslegung der Diaphragmazelle kann sehr einfach dadurch erfolgen, daß der Elektrolytbehälter (1) einen ggf. abnehmbaren Deckel (9) aufweist, der evtl. einen Preßluftanschluß sowie ggf. Bohrungen für Zu - oder Ableitungen aufweist und der mit dem Elektrolytbehälter druckfest verschlossen werden kann.

Aufgrund des kostengünstigen und wenig störungsanfälligen Membranmaterials ist das erfindungsgebäude Verfahren besonders gut für den technischen Dauerbetrieb geeignet, weil es außerdem bedingt durch die niedrige Stromdichte hohe Durchsätze bei geringem Energieaufwand ermöglicht.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung näher erläutern.

Beispiel:

25

Ein saures Glänzbad bestehend aus Schwefelsäure (650 g/l) und Phosphorsäure (700 g/l) sowie einem Aluminiumgehalt von ca. 40 g/l wurde in einer Elektrodialysezelle entsprechend Fig. 1 behandelt, die mit Kathoden aus rostfreiem Stahl und Anoden aus Blei bestückt war. Das Diaphragmamaterial bestand aus gesintetem PE mit einem Poredurchmesser von ca. 5 µ und einer Wandstärke von 6 mm. Die 30 Elektrodialyse wurde kontinuierlich bei einer Spannung von 10 V und einer Stromstärke von 50 A betrieben.

Die Stromdichte betrug ca. 40 A/m² Diaphragmafläche.

Nach einer Elektrodialysezeit von 1 Std. (50 Ah) war der Aluminiumgehalt des Elektrolyten auf 32 g/l gesunken, so daß insgesamt also 8 g/l aus dem Elektrolyten entfernt wurden.

Die entsprechende Menge an Alumimiumionen die durch das Diaphragma in den Anodenraum gewandert waren, wurde mit 10%iger NaOH - Lösung ausgefüllt und in Form eines Al(OH)₃ - Niederschlags 35 kontinuierlich über Leitung (6) ausgetragen und so einer Wiederverwertung zugeführt.

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Elektrodialyse von sauren Galvanik-Bädern mit Hilfe einer Elektrodialysezelle, bestehend aus einem Elektrolytbehälter (1), der von einem Elektrolyten (2) durchflossen wird und in dessen Zentrum sich ein Diaphragmenbehälter (4) befindet, durch den eine alkalische Lösung (5) gepumpt wird, sowie Anoden (8) außerhalb und Kathoden (7) innerhalb des Diaphragmenbehälters, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Diaphragma aus einem porösen Kunststoff mit einem Poredurchmesser von 4 - 10 µm und einer Wandstärke von 5 - 10 mm besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoff einen Poredurchmesser von 5 - 8 µm aufweist.
- 50 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der poröse Kunststoff aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyethylen (PE) besteht.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kunststoff eine Wandstärke von 6 - 8 mm besitzt.
- 55 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Elektrodialyse mit einer Stromdichte von 30 bis 50 A/m² Diaphragmafläche durchführt.

AT 404 261 B

6. Vorrichtung zur Elektrodialyse von galvanischen Saurebädern mit Hilfe einer Elektrodialysezelle, bestehend aus einem Elektrolytbehälter (1), der von einem Elektrolyten (2) durchflossen wird und in dessen Zentrum sich ein Diaphragmenbehälter (4) befindet, durch den eine alkalische Lösung (5) gepumpt wird, sowie Anoden (8) außerhalb und Kathoden (7) innerhalb des Diaphragmenbehälters, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Diaphragma aus einem porösen Kunststoff mit einem Porendurchmesser von 4 - 10 μm und einer Wandstärke von 5 -10 mm besteht.
- 5
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolytbehälter (1) als Druckbehälter mit einem ggf. abnehmbaren Deckel (9) ausgebildet ist.

10

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

