



ELECTRODIALYSIS CELLS FOR ED PAINTING – PART TWO

Celle di elettrodialisi per verniciature elettroforetiche – Seconda parte

Dr. Marco Zavattoni
Condoroil Chemical[®] S.r.l.,
Casale Litta (VA), Italy
direzione@condoroil.it

Eng. Jan Tump
Membracon (NL)

The first part of this article has been published on IPCM n°20 – March/April 2013, pages 94 to 102. That chapter illustrated the operating principles and an overview of the technical offer on the market regarding the ED painting and the role of the electrodialysis cells. The second part deals with various issues, among which the management of the electrodialysis cells, the occurrence of biological growth in the anolyte and the control of the process over time.

Management of the electrodialysis cells

The essentials of normal operating procedure are:

- Establish and maintain proper anolyte flow and conductivity to each cell
- Periodically inspect the anolyte overflow tubing for signs of paint leakage into the anolyte
- Monitor the total current draw and voltage
- Check the color of the anolyte each shift

During the first several weeks of operation, particularly close attention should be paid to the color of the anolyte. Occasionally 316 SS electrodes will be attacked by some contamination in the paint bath or anolyte circuit. If this is occurring, the electrodes will become pitted and the anolyte will be discoloured (brown or black, rather than a normal clear, pale-yellow color). If these conditions are observed, it is important that prompt action be taken.

La prima parte di questo articolo è stata pubblicata su IPCM n°20 – Marzo/Aprile 2013, pp. 94-102. In quel capitolo sono stati illustrati i principi di funzionamento e una panoramica delle proposte tecniche offerte sul mercato riguardanti la verniciatura elettroforetica e il ruolo delle celle di elettrodialisi. In questa seconda parte sono affrontati diversi temi, tra cui la gestione delle celle di elettrodialisi, la crescita batteriologica nell'anolita e il controllo del processo nel tempo.

Gestione delle celle di elettrodialisi

I punti essenziali di una procedura operativa normale sono:

- Stabilire e mantenere un adeguato flusso di anolita e la conducibilità ad ogni cella
- Ispezionare periodicamente la tubazione dell'anolita per individuare segni di perdita di vernice nell'anolita
- Monitorare l'assorbimento totale di corrente e il voltaggio
- Controllare il colore dell'anolita a ogni turno

Durante le prime settimane di operatività, prestare particolarmente attenzione al colore dell'anolita. Occasionalmente gli elettrodi in Inox AISI 316 vengono attaccati da contaminanti nel bagno di verniciatura o del circuito dell'anolita. Nel caso succedesse, gli elettrodi si deteriorerebbero e l'anolita si colorerebbe (marrone o nero, invece di un normale color chiaro, giallo pallido). Se si osservano queste condizioni, è importante agire prontamente.

Electrolyte conductivity

Conductivity of the electrolyte should be maintained in accordance with the paint manufacturer's recommendations. Electrolyte conductivity is a quantitative indication of acid concentration. During the painting process the acid concentration, and therefore the conductivity of the electrolyte, will continuously increase. The conductivity is controlled by purging the electrolyte from the electrolyte circulating system and replacing it with fresh deionized water. The electrolyte purge can be accomplished manually or automatically with a conductivity controller and automatic valve. On smaller systems, it can be done on a batch basis.

Electrolyte flow

It is very important that proper electrolyte flow be maintained to each individual cell. Cells should be individually inspected every day to confirm that the flow is adequate. It is possible to provide electrolyte flow indicators with each cell.

Current draw

Current draw is the most basic indication that painting is taking place. The amount of paint solids deposited is proportional to the amount of current that has flowed. Thus, when a known area is being painted to a known film thickness, the corresponding current flow can be estimated. For this reason, an amp-hour meter, which measures the total amount of current that has flowed during a period of time, can be a useful device for checking the performance of the cells.

Since the cells closest to the entrance in a monorail, conveyor-type electrocoat tank typically draw the most current, it is helpful to have permanent ammeters on the first few cells on each side of the tank. Entrance cells can experience a steady decline in current draw, usually due to membrane degradation. So periodic monitoring and weekly recording of the current draw of the entrance zone cells often provide an indication of cell degradation, or impending failure, before the overall system performance is adversely affected.

Domino effect

The first anodes in a continuous paint tank will be submitted to a quicker corrosion and membrane aging caused by the low electric resistance

Conduttività dell'elettrolita

La conduttività dell'elettrolita dovrebbe essere mantenuta secondo le raccomandazioni del produttore. La conduttività dell'elettrolita è un'indicazione quantitativa della concentrazione dell'acido. Durante il processo di verniciatura la concentrazione di acido, e quindi la conducibilità dell'elettrolita, aumenteranno continuamente.

La conducibilità è controllata spurgando l'elettrolita dal sistema di circolazione dell'elettrolita e sostituendolo con acqua dolce deionizzata. Lo spurgo dell'elettrolita può avvenire manualmente o automaticamente con un controllo di conduttività e una valvola automatica. In sistemi più piccoli, può avvenire in batch.

Flusso di elettrolita

È molto importante che un flusso idoneo di elettrolita sia mantenuto a ogni cella individualmente. Le celle dovrebbero essere ispezionate individualmente ogni giorno per confermare che il flusso sia adeguato. È possibile fornire degli indicatori di flusso di elettrolita a ogni cella.

Assorbimento di corrente

L'assorbimento di corrente è l'indicazione base che la verniciatura sta avvenendo. La quantità di solidi di vernice depositati è proporzionale alla quantità di corrente che è fluìta. Perciò, quando una nuova area viene verniciata con un film di spessore noto, si può stimare il flusso di corrente corrispondente.

Per questa ragione, un amperometro, che misura la quantità totale di corrente che è defluita durante un certo periodo, può essere uno strumento utile per controllare le prestazioni delle celle.

Dato che le celle più vicine all'entrata in una vasca di eletroverniciatura, con trasportatore monorotaia assorbono più corrente, è utile avere amperometri permanenti nelle prime celle su ogni lato della vasca. Le celle in entrata possono sperimentare un costante declino nell'assorbimento di corrente, normalmente dovuto al degrado della membrana. Il monitoraggio periodico e la registrazione settimanale dell'assorbimento della corrente delle celle nella zona di entrata spesso forniscono un'indicazione del degrado della cella, oppure segnalano un guasto imminente, prima che l'intero sistema venga influenzato negativamente.

Effetto domino

Se i primi elettrodi della vasca si corrodono, l'aumento di voltaggio da apportare per mantenere un certo spessore di copertura sul pezzo si ripercuote sui re-

opposed by the still bare metal. The aging of the membrane causes higher resistance of the membrane and the highest electrical current is shifting over to the second anode, and so on, causing a true cascading effect. Moving anodes occasionally between zones can reduce this uneven wear pattern.

Electrode inspection and cell rotation

Anode cells have a finite life and it is normal for them to deteriorate over a period of time. The electrode itself erodes naturally as part of the electrochemical process. The ion-selective membrane also deteriorates: It will slowly lose its acid (caustic) removal capability, and its electrical resistance will increase. The rates of deterioration of the membrane and electrode are functions of current density (amps/m²), paint chemistry, and other operating conditions such as electrode chemistry and flow rate.

Under normal conditions and proper operating procedures, the cell will last at least three to five years before it has deteriorated to the point that it must be replaced. It is normal for anode cell near the entrance zone of a mono-rail, conveyor-type electrocoat tank to deteriorate more rapidly than cell near the exit end. For this reason, it is advisable to follow a program of moving the electrodes forward 6 to 12 positions each year. In addition, it is strongly recommended to twist the electrode 1/3 turn every three months. By doing this, the wear on the electrode will be more even, and its life prolonged as a result. It is recommended annual inspection of electrodes be done at the same time as moving the electrodes forward. Entrance cells that show signs of significant electrode wear, or that have declined significantly in current draw, should be replaced.

Troubleshooting

By way of example, but not exhaustive, here below are listed the troubles which usually occur using tubular cells and suggested troubleshooting.

Problem	Possible cause	Remedies
I. Cloudy or paint – coloured anolyte from all cells.	- Cut, torn, or ripped Membrane shell.	Turn off anolyte pump and use flashlight to locate liquid inside the cell. Cells with a low liquid level should be pulled out for further investigation.
Anolyt is turbid.	- Overspray or splash	Install splash guards

stanti elettrodi che subiscono una corrosione più veloce a causa della bassa resistenza elettrica opposta dall'ancora sottile strato di vernice, causando un vero e proprio effetto a cascata. Per questo, quando si sostituiscono gli elettrodi, bisogna farlo per zone, spostando gli elementi ancora buoni magari nelle zone successive.

Ispezione dell'elettrodo e rotazione della cella

Gli anodi delle celle hanno una vita definita ed è normale che si deteriorino nel tempo. L'elettrodo stesso si erosione naturalmente come parte del processo elettrochimico. Anche la membrana selettiva di ioni si deteriora: perderà lentamente la sua capacità di rimozione acida (caustica) e la sua resistenza elettrica aumenterà. I tassi di deterioramento della membrana e dell'elettrodo sono in funzione di densità di corrente (amps/m²), chimica della vernice ed altre condizioni operative.

A condizioni normali e con procedure operative adeguate, la cella durerà al massimo da tre a cinque anni prima di deteriorarsi al punto di dover essere sostituita. È normale che le celle anodiche vicino alla zona di entrata di una vasca di elettro verniciatura, con trasportatore mono rotaia, si deteriorino più rapidamente delle celle vicino all'uscita. Per questa ragione è consigliabile seguire un programma di spostamento degli elettrodi avanti 6-12 posizioni ogni anno. Inoltre si raccomanda vivamente di ruotare l'elettrodo 1/3 di giro ogni 3 mesi. Facendo questo, l'usura dell'elettrodo sarà più omogenea e di conseguenza la sua vita sarà prolungata. Si consiglia un'ispezione annuale degli elettrodi da effettuare contemporaneamente allo spostamento in avanti degli elettrodi. Le celle in entrata che mostrano segni significativi di usura dell'elettrodo, o che hanno diminuito l'assorbimento di corrente, dovrebbero essere sostituite.

Risoluzione dei problemi

A titolo esemplificativo, ma non esaustivo, vengono riportati i problemi che generalmente si verificano con l'utilizzo delle celle di elettrodialisi e alcuni suggerimenti su come operare per risolverli.

Problem	Possible cause	Remedies
II. Anolyte colour change; anolyte is clear (not turbid).	<ul style="list-style-type: none"> - Dark colour (like coffee) usually is from rapid deterioration of stainless steel electrodes caused by impurities in the anolyte. - D.I. water solenoid valve is not adding water to the anolyte tank. 	<p>Reduce level of contaminants by dumping anolyte tank, lower conductivity setpoint, have anolyte checked for chlorides.</p> <p>Check conductivity controller, conductivity sensor, solenoid valve, and D. I. water supply.</p>
III. Dark coloured electrolyte inside electrode	<ul style="list-style-type: none"> - Low turnover of electrolyte inside electrode 	Clean by-pass opening in bottom boot seal with 3 mm steel wire
IV. No electrolyte return from a cell.	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolyte supply is not operating. - Blockage at bottom of cell. - Vacuum lock in return manifold. - Return tubing kinked. 	<p>Ensure operation of electrolyte supply system. Troubleshooting of electrolyte recirculation system.</p> <p>Remove electrode and check for sludge. Use 1/3 bar air line to supply tubing to gently clear obstructions. Remove membrane shell and flush out with hose, if necessary.</p> <p>Increase vent standpipe diameter or add additional vent stand pipe.</p> <p>Either shorten or lengthen as appropriate.</p>
IV. No anolyte supply to a cell.	<ul style="list-style-type: none"> - Anolyte pump is not operating. - Blocked or broken supply manifold or supply valve. - Rotameter float stuck in "up" position. - Plugged anolyte filter. - Kinked supply tubing. 	<p>Troubleshooting of anolyte recirculation system.</p> <p>Clear obstruction or repair as needed.</p> <p>Partially close discharge control valve, check individual cell flows and fully open discharge control valve afterwards. Replace rotameter if range is too low.</p> <p>Replace.</p> <p>Replace supply tubing if necessary.</p>
V. Leaking cell.	<ul style="list-style-type: none"> - Membrane cut from fallen part or from fishing part out of tank. 	Immediately isolate cell by closing supply valve and disconnecting cable lead. At first convenience, remove cell. Rinse electrode and membrane shell inside and out. Do not let the membrane dry out. Fill membrane shell with D.I. water. Place shell in bucket and measure volume of leak for one hour. If the loss is more than 200 ml per hour, replace shell.
VI. Broken PVC cap at bottom of cell.	<ul style="list-style-type: none"> - Electrode tube was dropped into membrane shell. - Cell was dropped. 	Replace membrane shell. Lower electrode slowly into shell. DO NOT DROP.
VII. Low anolyte tank level.	<ul style="list-style-type: none"> - Drain valve open. - Evaporation loss. - Membrane permeability. - Cut membrane. - Malfunction in siphon-breaker. - Return manifold blocked. - Manifold leak. - Cell overflowing out of top. 	<p>Completely close drainvalve.</p> <p>Normal.</p> <p>Normal.</p> <p>See number V. Check siphon breaker.</p> <p>Clear.</p> <p>Check all piping.</p> <p>See IX.</p>

Problem	Possible cause	Remedies
VIII. Bacteria/ fungus growth.	- From D.I. water or other source.	Analyse sample. Get recommendations from paint supplier or supplier of D.I. system.
IX. Cell overflowing at top (look for rusted metal clamps).	- Blocked overflow nozzle. - Vacuum lock in return manifold. - Electrode tab/supply tubing blocking overflow nozzle. - Too much anolyte flow into cell via supply tubing. - Tubing stuck too far into manifold.	Clear obstruction. Increase vent opening or add stand pipe. Twist tab to one side or other. Measure flow and adjust valve as needed. Cut end at 45 degree angle and stick only 25 mm into return manifold.
X. Brown sludge in cell.	- Usually iron-oxyde type sludge.	Clean off electrode and flush membrane shell. See also II.
XI. Low electrical current.	- Loose or corroded electrical connections. - High current has reduced cell efficiency. - Cell is old.	Check all electrical connections and tighten or replace as needed. Replace membrane shell. Install cells closer together. Replace membrane shell

Biological contamination

The occurrence of biological growth in the anolyte is a rather common nuisance to e-coat (ED) operators. Sometimes the rapid degradation (pitting, etc.) of AISI 316 anodes is thought to be the result of attack from the by-products of some forms of biological growth. Biological activity in the anolyte does not usually cause ED film defects. Biological growth is harmful in that it can clog anolyte return lines. This results in less cooling of the cell (faster dissolution of the 316 anodes due to higher temperatures inside the cell) and less acid removal by the anolyte system.

Biological growth generally falls into two broad categories-bacteria or fungus. Both of these types of organisms are everywhere. They are noticed in the anolyte solution because they have found a good food source and a nice place to live. Most of the time they die as fast as they multiply. However, in the anolyte solution they can thrive, especially if:

- 1) The anolyte conductivity is less than 1800 $\mu\text{Siemens}/\text{cm}$
- 2) The anolyte is mostly D.I. water
- 3) The anolyte fluid is ever stagnant (anolyte pump turned off)
- 4) Warmer weather in the evenings (late spring and summer)
- 5) Malfunction in the D.I. water system.

Contaminazione biologica

La crescita batteriologica nell'anolita è cosa piuttosto comune agli operatori della verniciatura eletroforetica. A volte la rapida degradazione (pitting, ecc) di anodi in AISI 316 è il risultato di un attacco dai sottoprodoti di alcune forme di crescita batteriologica. L'attività biologica nell'anolita non causa normalmente difetti sul film eletroforetico. La crescita biologica è dannosa poiché può intasare le linee di ritorno dell'anolita. Questo determina minor raffreddamento della cella (dissoluzione più veloce di anodi in AISI 316 dovuto alla più alta temperatura all'interno della cella) e minor rimozione dell'acido dal sistema dell'anolita.

La crescita biologica generalmente cade in due ampie categorie di batteri e funghi. Tutti questi tipi di organismi sono ovunque. Si notano nella soluzione anolita in quanto trovano una buona fonte di cibo e un posto piacevole dove vivere. La maggior parte delle volte si muoiono tanto velocemente quanto si moltiplicano. Ciò nonostante nella soluzione anolita possono prosperare specialmente se:

- 1) la condutività dell'anolita è minore dei 1800 $\mu\text{Siemens}/\text{cm}$
- 2) l'anolita è per lo più acqua demì;
- 3) il fluido anolita è stagnante (la pompa dell'anolita è spenta);
- 4) il clima è più mite nelle sere (tarda primavera ed estate);
- 5) c'è un malfunzionamento nel sistema di acqua deionizzata.

A coordinated effort should be made with the E-coat maintenance manager, ED paint company and the cells producer. These individuals can work together to find the source of the biological contamination and take action to reduce or eliminate the problem. It is recommended that a sample be taken of the contamination and a culture test performed to identify the contamination. The ED paint company, local water treatment company or a local university may be able to offer assistance with the culture and the analysis.

Once the anolyte system is attacked by a biological infestation, it is common for the organism to build multiple layers or colonies. Each of the colonies has a protective outer shell. Therefore, it will take a determined effort to remove the contamination from the anolyte system (cells, piping, valves, tank, etc.). Efforts to clean or eliminate the contamination may only remove one or two layers or colonies at a time, so treatments on successive weekends are usually necessary.

Uno sforzo coordinato dovrebbe essere fatto con il tecnico di manutenzione per la vernice elettroforetica, il produttore della vernice e il rappresentante del produttore di celle. Queste persone possono lavorare insieme per trovare la fonte della contaminazione batteriologica e prendere azioni atte a ridurre o eliminare il problema. Si raccomanda di prendere un campione del contaminante ed di eseguire un test di coltura per identificare la contaminazione. Il produttore di vernici, l'azienda di trattamento delle acque o l'università locale possono fornire assistenza per le analisi.

Quando il sistema dell'anolita è attaccato da infestazione biologica, è comune per gli organismi costruire degli strati multipli o delle colonie. Ogni colonna ha un guscio protettivo esterno. Quindi, bisognerà fare degli sforzi per rimuovere la contaminazione dal sistema dell'anolita (celle, tubazioni, valvole, vasca ecc). Gli sforzi per pulire eliminare la contaminazione possono solo rimuovere uno o due strati delle colonie alla volta, così saranno necessari i trattamenti anche nei successivi fine settimana.

Make the difference! With Salchi Metalcoat



Coatings and inks for precoated metals for building, industry, automotive and packaging

There are several strategies that can be used to avoid biological contamination, including:

- *Raise the anolyte conductivity to above 1800 µSiemens/cm.*
- *Always keep the anolyte pump operating.*
- *After each flushing of the anolyte tank, add enough acid to raise the conductivity to above 1800 µSiemens/cm.*
- *Use an UV bulb on the outlet of your DI or RO water system (Fig. 22). (Note: select the UV bulb with the wavelength that has the best kill rate for the most common biological organisms in your area. UV lamp manufacturers can provide assistance in this selection).*
- *Use a biocide approved by your ED paint company. Keep in mind that most biocides only act to prevent the growth of organisms. If there is an infestation in your system, you are advised to clean the entire anolyte system (cells, piping, holding tank, pump, etc.) first before the biocide is used.*
- *Generally hydrogen peroxide can be used as an alternate to mechanical cleaning of the anolyte system (hydrogen peroxide oxidizes organic matter). Oxidants are a potential necessary evil when working with membranes. Oxidants should be used sparingly knowing the membrane life will be reduced.*

22

MembraSter – Filters for water sterilization.

MembraSter – Filtri per la sterilizzazione dell'acqua.



22

Control of the process over the time

In order to check a series of process parameters over the time, data acquisition units are proposed on the market. They are placed on parts in the painting step and can detect where the paint film forms and in which part of the painted work. At the same time the graph produced by the equipment detects eventual problems of the electrodes, such as ripple from the rectifier, loss of electrical connections or high electric resistance of an electrodialysis cell.

By making the test at regular intervals (1-4 times a year is recommended) and by comparing the different curves with the previous data, the aging of the membranes on the cell system efficiency is monitored. The user is therefore put in the condition to deeply know the electrodeposition process which is taking place in the painting tank and to act accordingly to keep quality and efficiency of the process at high levels.

Ci sono diverse strategie che possono essere usate per evitare la contaminazione biologica, quali:

- Aumentare la conducibilità dell'anolita a oltre 1800 µSiemens/cm
- Tenere sempre in funzione la pompa dell'anolita
- Dopo ogni lavaggio della vasca dell'anolita, aggiungere abbastanza acido per alzare la conducibilità al di sopra dei 1800 µSiemens/cm
- Usare una lampada UV all'uscita del sistema di acqua deionizzata od osmotizzata (fig. 22) (nota: selezionare la lampada UV con la lunghezza d'onda migliore per uccidere i più comuni organismi biologici nella vostra area. Il fabbricante della lampada può fornirvi assistenza)
- Usare un biocida approvato dal produttore di vernice. Ricordarsi che la maggior parte dei biocidi agiscono solo per prevenire la crescita di organismi. Nel caso d'infestazione del sistema, consigliamo di pulire l'intero sistema dell'anolita (celle, tubazioni, vasca, pompa, ecc.) prima di usare il biocida
- Generalmente il perossido d'idrogeno può essere usato come alternativa al lavaggio meccanico del sistema anolita (il perossido d'idrogeno ossida il materiale organico). Gli ossidanti sono potenzialmente un male quando si lavora con le membrane. Gli ossidanti dovrebbero essere usati con parsimonia sapendo che la durata delle membrane sarà ridotta.

Controllo del processo nel tempo

Per verificare una serie di parametri di processo nel tempo, sul mercato sono proposte delle unità di acquisizione dati che vengono posizionate sui pezzi in fase di verniciatura e che sono in grado di rilevare dove il film di vernice si forma e in quale parte del pezzo verniciato. Allo stesso tempo, il grafico che viene prodotto dall'apparecchiatura rivela eventuali problemi del sistema elettrodi, quali ad esempio i ripple dal raddrizzatore, la perdita di connessioni elettriche o l'elevata resistenza elettrica di una cella di elettrodialisi.

Effettuando il test a intervalli regolari, si suggerisce 1-4 volte all'anno, e comparando le varie curve con i dati precedenti, viene monitorato l'effetto dell'invecchiamento delle membrane sull'efficienza del sistema di celle. L'utilizzatore viene pertanto messo in grado di conoscere a fondo il processo di elettrodepositazione che si sta compiendo nella vasca di verniciatura e di agire di conseguenza per mantenere qualità ed efficienza del processo a livelli elevati. ■