(1) Veröffentlichungsnummer:

0 034 391

**A1** 

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81200163.4

(22) Anmeldetag: 11.02.81

(5) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 C 1/16** C 25 C 7/02, C 22 C 11/02

(30) Priorität: 15.02.80 DE 3005674

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.08.81 Patentblatt 81/34

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR IT NL

(71) Anmelder: RUHR-ZINK GMBH Wittener Strasse 1

D-4354 Datteln(DE)

(72) Erfinder: Von Röpenack, Adolf, Dr.-Ing.

Hermannstrasse 31 D-4354 Datteln(DE)

(72) Erfinder: Stock, Günter, Ing. grad.

Hermannstrasse 17 D-4354 Datteln(DE)

(72) Erfinder: Heubner, Ulrich, Dr.-Ing.

**Borgheller Strasse 28** D-5980 Werdohl(DE)

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.

Reuterweg 14

D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verwendung einer Blei-Legierung für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink.

(57) Innerhalb des Naßmetallurgischen Verfahrensganges zur Gewinnung von Zink ist eine wesentliche Stufe dessen elektrolytische Abscheidung. Hierfür sind als Anodenmaterialien vorwiegend ternäre Bleilegierungen gebräuchlich, die neben Silber in Mengen von 0,5 bis 1,0 Gew.-% als dritte Leigierungskomponente, unterschiedlichste Metalle enthal-

Hinsichtlich der elektrischen und mechanischen Eigenschaften sowie aus Kostengründen wird für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus sauren Lösungen die Verwendung einer Blei-Legierung vorgeschlagen, die aus 0,05 bis 0,25 Gew.-% Strontium und/oder 0,05 bis 0,1 Gew.-%

Calcium sowie 0,1 bis 0,5 Gew.-% Silber, Rest Blei besteht.

0034391

-DROZ/GKP-

RUHR-ZINK GMBH Wittener Straße 1 4354 Datteln

Prov. Nr. 8523 RZ

5

Verwendung einer Blei-Legierung für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink

Die naßmetallurgische Gewinnung von Zink erfolgt üblicherweise nach dem Verfahrensprinzip Zinkblenderöstung, Laugung des Röstgutes, Laugenreinigung, elektrolytische Abscheidung von Zink und Umschmelzen des zuvor von den Kathoden abgezogenen Zinks. Die elektrolytische Abscheidung geschieht dabei praktisch ausschließlich aus schwefelsauren Lösungen mit Hilfe von Aluminiumkathoden und Bleianoden.

Anodenmaterialien sind vorwiegend ternäre Blei-Legierungen
mit meist Silber-Gehalten, die zwischen 0,5 bis 1,0 Gew.%
liegen. Hinsichtlich der dritten Legierungskomponente
liegen Untersuchungen über Thallium, Tellur, Selen, Wismut,
Calzium, Gold, Quecksilber, Strontium, Barium, Arsen, Zinn
und Kobalt vor (The Journal of Applied Chemistry of the
UdSSR -english translation- Vol. 24 (1951) S. 1429 ff)
sowie Magnesium und Silizium (The Journal of Applied
Chemistry of the UdSSR -english translation- Vol. 26
(1953) S. 847 ff).

Dabei zeigt sich, daß Anoden aus verschiedenen Legierungen während des Elektrolysebetriebes einen beträchtlichen Gewichtsverlust erleiden, der - abgesehen vom schnellen Verbrauch des Anodenmaterials - auch insofern nachteilig ist, als sich beträchtliche Schlammengen bilden können oder aber das kathodisch abgeschiedene Zink stark

verunreinigt wird. Eine zusätzliche Problematik ergibt sich aus dem Umstand, daß verschiedene Legierungen nicht die erforderliche mechanische Festigkeit aufweisen oder während des Gebrauchs die anfänglich vorhandene Festigkeit verlieren. Es kann dann zu Verwerfungen und als Folge hiervon zu Kurzschlüssen und Brennern kommen.

Wie insbesondere auch die Ausführungen in "Blei und Bleilegierungen" von W. Hofmann, Springer-Verlag 1962, S. 285 ff

zeigen, sind die Einflüsse der von Blei verschiedenen
Legierungskomponenten vielfältig, zum Teil widersprüchlich
und praktisch nicht vorhersehbar. Schließlich sind auch
die mit der Herstellung der Legierung verbundenen Kosten
von beträchtlicher Bedeutung, insbesondere wenn man
berücksichtigt, daß sich in der Bäderhalle moderner
Zinkelektrolysen Bleilegierungsmengen in der Größenordnung von 1.000 t und mehr befinden.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Legierung für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus sauren Lösungen bereitzustellen, die die Nachteile der bekannten Legierungen nicht aufweisen, vorteilhafte elektrische und mechanische Eigenschaften besitzen und möglichst kostengünstig herstellbar sind.

25

30

20

5

Die Lösung der Aufgabe liegt in der Verwendung einer Blei-Legierung, bestehend aus 0,05 bis 0,25 Gew.% Strontium und/oder 0,05 bis 0,1 Gew.% Calzium sowie 0,1 bis 0,5 Gew.% Silber, Rest Blei für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus sauren Lösungen.

Sofern strontiumhaltige Legierungen vorgesehen sind, kommen vorzugsweise solche zur Anwendung, in denen der Strontium-Gehalt 0,05 bis 0,1 Gew.% beträgt. Die aus den vorgenannten Legierungen hergestellten Anoden besitzen eine beträchtliche Härte und eine hohe Elastizität. Sie sind formbeständig, so daß sie - verglichen mit üblichen Anoden - in geringerer Dicke hergestellt werden können. Hiermit verbunden ist eine Einsparung an Legierungsmaterial generell und insbesondere an Silber möglich. Infolge des geringen Gewichtes der Anoden können auch die Anschlußelemente, insbesondere die Tragestangen, leichter konstruiert werden.

10

5

Die hohe Formbeständigkeit der Anoden läßt es zu, daß der Elektrodenabstand verkleinert werden kann, so daß eine Verringerung des Energieverbrauchs erzielt wird.

Aus Gründen der einfacheren Herstellung werden zweckmäßigerweise Legierungen eingesetzt, die Calzium oder
Strontium enthalten. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften
sind jedoch auch solche, die beide Legierungsbestandteile
aufweisen, gleichwertig.

20

Die Herstellung der Anoden kann durch Walzen oder Gießen erfolgen. Insbesondere die Möglichkeit des Gießens ist insofern vorteilhaft, als die Anoden unmittelbar ihre endgültigen Abmessungen erhalten und - sofern erwünscht - bereits beim Guß Durchtrittsöffnungen für den Elektrolyt vorgesehen werden können. Die Festigkeit der Metalllegierung ist so hoch, daß auch bei der Herstellung von Anoden mit Durchtrittsöffnungen eine größere Dicke - etwa aus Stabilitätsgründen - nicht erforderlich ist.

30

25

Bei der Herstellung von Gußanoden, die generell eine höhere Härte als Walzanoden aufweisen, empfiehlt sich eine langsame Abkühlung, weil hierdurch im Vergleich zur schnellen Abkühlung eine zusätzliche Erhöhung der Härte und der Korrosionsbeständigkeit erzielt wird.

Die Korrosionsbeständigkeit der Anoden ist so hoch,

daß ein Abtrag selbst nach monatelangem Betrieb praktisch
nicht vorhanden ist. Dies ist insbesondere deswegen
überraschend als zu befürchten war, daß eine Reduktion
des Silber-Gehaltes in der Legierung mit einer Vergrößerung der Korrosion verbunden sein würde.

10

15

Die erhaltenen Anoden werden unter den üblicherweise angewendeten Elektrolysebedingungen eingesetzt, d.h. beispielsweise

bei einer Stromdichte von 160 bis 630 A/m<sup>2</sup> einer Temperatur von 30 bis 46°C und bei einem Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten von 165 bis 220 g/l und

einem Zinkgehalt des Elektrolyten von 40 bis 70 g/l.

## PATENTANSPRÜCHE

5

- 1. Verwendung einer Blei-Legierung, bestehend aus 0,05 bis 0,25 Gew.% Strontium und/oder 0,05 bis 0,1 Gew.% Calzium sowie 0,1 bis 0,5 Gew.% Silber, Rest Blei für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus sauren Lösungen.
- 2. Verwendung gemäß Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß der Gehalt an Strontium 0,05 bis 0,1 Gew.% beträgt.

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 81200163.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.º)
Categorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
·	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 20, 19 May 1975, Columbus, Ohio, USA  G.Z. KIRYAKOV "Prospective improvements in lead-based anodes" page 398, column 1, abstract no. 130938r  & Tsvetn.Met 1975,(1),21-2(RUSS)   CHEMICAL ABSTRACTS, vol 84, no. 16, 19 April 1976, Columbus, Ohio USA  G.Z. KIRYAKOV "Lead alloy" page 293, column 1, abstract no. 110019e	1	C 25 C 1/16 C 25 C 7/02 C 22 C 11/02  RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )  C 25 C
	& U.S.S.R. 473, 756 (C1.C22C), 14 June 1975, Appl. 1,956,571 21 August 1973 		C 22 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführte Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent-
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erst	tellt.	familie, übereinstimmende Dokument
	WIEN 08-05-1981		ONDER