

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 347 603
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89109308.0

51

Int. Cl. 4: **C25D 21/14**

22

Anmeldetag: 23.05.89

30

Priorität: 18.06.88 DE 3820748

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.89 Patentblatt 89/52

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71

Anmelder: **Hoesch Stahl Aktiengesellschaft**
Rheinische Strasse 173
D-4600 Dortmund 1(DE)

72

Erfinder: **Steffen, Robert, Dr.**
Katharinenplatz 5
D-4715 Ascheberg(DE)

54

Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung von Zinksulfatlösungen.

57

Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung von Zinksulfatlösungen.

Wird bei der elektrolytischen Verzinkung von Stahlerzeugnissen unter Verwendung von Zinksulfatlösungen mit unlöslichen Anoden gearbeitet, kommt es sowohl zu einer Verarmung der Zinkkonzentration als auch zu einer Erniedrigung des pH-Wertes im Elektrolyten, der Elektrolyt bedarf somit einer ständigen Regenerierung. Die Regenerierung durch Auflösen von metallischen Zink im verarmten Elektrolyten vollzieht sich unter normalen Bedingungen allerdings nur sehr langsam.

Vorgeschlagen wird nunmehr ein Regenerationsverfahren, bei dem der zu regenerierende Elektrolyt durch eine Schütterung in Kontakt mit Platin befindlichen kleinstückigen metallischen Zinks geleitet wird.

Die Anwesenheit von Platin fördert das Inlösengehen des Zinks in einem Maße, daß diese Form der Regenerierung betrieblich zur Anwendung kommen kann.

EP 0 347 603 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Zinksulfatlösungen und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Zinksulfatlösungen werden als Elektrolyt beispielsweise bei der elektrolytischen Verzinkung von Stahlerzeugnissen eingesetzt. Voraussetzung für eine einwandfreie Zinkabscheidung sind die Einhaltung sowohl der Badtemperatur als auch des pH-Wertes. Wird mit unlöslichen Anoden gearbeitet, kommt es sowohl zu einer Verarmung der Zinkkonzentration im Bad als auch zu einer Erniedrigung des pH-Wertes. Der Elektrolyt bedarf also einer ständigen Regenerierung. Möglich ist eine Regenerierung durch Auflösen von metallischem Zink im zu regenerierenden Elektrolyten. Eine solche Regenerierung im laufenden Betrieb setzt eine hinreichend schnelle Auflösung des metallischen Zinks im Elektrolyten voraus. Unter normalen Bedingungen, d.h. den bei der elektrolytischen Verzinkung vorliegenden Bedingungen, vollzieht sich die Auflösung des Zinks zu langsam. Zu einer schnelleren Auflösung des metallischen Zinks würde beitragen, wenn es dem Elektrolyten eine sehr große Oberfläche bieten würde und wenn eine hohe Lösungstemperatur eingestellt würde. Eine größere Oberfläche läßt sich dem metallischen Zink nur durch eine aufwendige Zerkleinerung vermitteln, höhere Lösungstemperaturen führen zumal bei niedrigen pH-Werten zu erhöhter Korrosion an der Anlage. Bei der Regenerierung von Zink-Nickelelektrolyten mit metallischem Zink kommt erschwerend hinzu, daß eine hohe Lösungstemperatur eine reduktive Nickelabscheidung auf dem Zink begünstigt, die das Inlöslichgehen des Zinks behindert.

Ausgehend vom im vorausgehenden umrissenen Stand der Technik liegt der Erfindung das Bedürfnis nach einem Verfahren zur Regenerierung von Zinksulfatlösungen zugrunde, das unter Vermeidung der aufgezeigten Nachteile wirtschaftlich arbeitet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Regenerationsverfahren gelöst, bei dem die zu regenerierende Zinksulfatlösung durch eine Schüttung in Kontakt mit Platin befindlichen kleinstückigen metallischen Zinks geleitet wird.

Platin, das selbst von der zu regenerierenden Lösung nicht angegriffen wird, fördert das Inlöslichgehen des von der Lösung beaufschlagten Zinks in einem Maße, daß diese Form der Regenerierung betrieblich zur Anwendung kommen kann, ohne eine Erhöhung der Temperatur der Lösung mit ihren nachteiligen Folgen in Kauf nehmen zu müssen. Wenn das metallische Zink auch in kleinstückiger Form zum Einsatz kommt, braucht seine Zerkleinerung doch nicht so weit getrieben zu werden, daß damit unvertretbar hohe Kosten verbunden wären. Als Einsatzmaterial eignet sich dann auch Zinkgranulat.

Anlagentechnische Vorgabe für die Durchführung des Regenerationsverfahrens ist der möglichst umfassende Kontakt des Platins mit dem Zink. Dafür bietet sich die Auskleidung bzw. Innenbeschichtung des die Zinkschüttung enthaltenden, von der zu regenerierenden Lösung durchströmten Behälters mit Platin an bzw. seine Herstellung aus platinbeschichteten Wandelementen. Eine andere Möglichkeit der Herstellung des Kontakts zwischen dem Platin und dem Zink bietet der Einbau eines zumindest oberflächlich aus Platin bestehenden Gittergerüsts in dem Behälter, das gegebenenfalls auch zusätzlich vorgesehen werden kann. Als besonders geeigneter Werkstoff für den Bau des Behälters und/oder des Gittergerüsts erweist sich platinisiertes Titan.

In der Praxis wird so verfahren, daß aus dem Elektrolysebad laufend eine Teilmenge abgezweigt und der Regenerierung zugeführt wird, und die regenerierte Teilmenge dem Elektrolysebad dosiert wieder zugesetzt wird, so daß sich eine anhaltend konstante Zusammensetzung des Elektrolysebades einstellt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Anhebung des pH-Wertes und zur Anreicherung der Zinkionen in Zinksulfatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinksulfatlösung in Gegenwart von Platin in Kontakt mit kleinstückigem metallischem Zink gebracht wird.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen das Zink aufnehmenden, von der Zinksulfatlösung durchströmten Behälter, dessen Wandung mit Platin belegt ist.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den das Zink aufnehmenden, von der Zinksulfatlösung durchströmten Behälter ein zumindest oberflächlich aus Titan bestehendes Gittergerüst eingefügt ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, gekennzeichnet durch platinisiertes Titan als Werkstoff für den Behälter bzw. das in dem Behälter einzufügende Gittergerüst.