



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer : **93810002.1**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 21/18, H04M 3/42**

(22) Anmeldetag : **05.01.93**

(30) Priorität : **15.01.92 DE 4200774**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.07.93 Patentblatt 93/29

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL PT SE

(71) Anmelder : **Leutwyler, René**
Oberdorfstrasse 5
CH-5506 Mägenwil (CH)

(72) Erfinder : **Leutwyler, René**
Oberdorfstrasse 5
CH-5506 Mägenwil (CH)

(74) Vertreter : **Rottmann, Maximilian R.**
c/o Rottmann, Zimmermann + Partner AG
Glattalstrasse 37
CH-8052 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zum Entfernen von Carbonaten aus galvanischen Bädern.**

(57) Carbonate, insbesondere Natriumcarbonat, werden aus cyanidhaltigen galvanischen Bädern entfernt, indem dem Bad mindestens ein Teil seiner Flüssigkeit entnommen wird; die entnommene Flüssigkeit in einem Kühlbehälter unter Rühren im Gebiet des metastabilen Bereiches bis zum Auskristallisieren der Carbonate abgekühlt wird; die auskristallisierten Carbonate von der Flüssigkeit abgetrennt werden; und die abgetrennte Flüssigkeit in das Bad zurückgeleitet wird. Die entnommene Menge der Badflüssigkeit und der Zeitpunkt der Entnahme werden zweckmässig so gewählt, dass der Carbonatgehalt im Bad nach der Rückleitung der abgetrennten Flüssigkeit 25 bis 45 g/Liter, vorzugsweise 40 g/Liter, beträgt. Zweckmässig erfolgt dabei die Abkühlung bis zum Auftreten des Temperatursprunges; anschliessend wird das Gemisch vor dem Abtrennen der Carbonate noch 2 bis 4 Minuten bei 0,5 bis 1 °C unterhalb dieser Temperatur gehalten. Die Kühlgeschwindigkeit beträgt zweckmässigerweise -0,3 bis -0,7 °C/Minute, vorzugsweise -0,5 °C/Minute, bei geringer Rührerdrehzahl. Das Verfahren eignet sich für alle Arten cyanidhaltiger Bäder und bringt wesentliche technische, ökologische und ökonomische Vorteile.

Die Erfindung betrifft das in den Ansprüchen 1 bis 5 umschriebene Verfahren zum Entfernen von Carbonaten, insbesondere von Natriumcarbonat, aus cyanidhaltigen galvanischen Bädern.

Beim Betrieb von galvanischen Bädern nimmt infolge Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft auf die Alkalicyanide und Alkalihydroxide und der Oxydation der Alkalicyanide der Gehalt an Carbonaten zu.

In cyanidhaltigen Bädern ist im allgemeinen ein Carbonatgehalt von 25 bis 40 g/Liter nützlich. Ein Carbonatgehalt über 60 g/Liter ist dagegen schädlich, weil dann

- die Streufähigkeit abnimmt;
- der Wirkungsgrad, d.h. die Stromausbeute, schnell abnimmt;
- die Zusammensetzung des Bades ständig ergänzt werden muss; und
- die Qualität der Metallüberzüge deutlich vermindert wird, da keine glänzende Abscheidung mehr stattfindet, die Metallüberzüge rau und mit der Zeit fleckig werden.

Zur Entfernung dieser Carbonate aus den galvanischen Bädern wurden letztere bisher entweder

(a) im Freien bei Temperaturen wenig über oder unter dem Gefrierpunkt gekühlt;

oder

(b) in einer separaten Kristallisationsvorrichtung mittels Kühlelementen, beispielsweise durch Eintauchen von Stahlbehältern mit festem Kohlesäureschnee in das Bad oder durch Durchleiten eines Kühlmediums durch in das Bad eingetauchte Kühlschlangen, gegebenenfalls unter Zugabe von gemahlenem Eis, auf +4 bis 0 °C gekühlt und die ausgeschiedenen harten Carbonatschichten von den Kühlelementen anschliessend mechanisch entfernt (vgl. T. W. Jelinek, Galvanisches Verzinken, Seite 93 - ISBN 3-87480-010-5).

Nach der Abtrennung des ausgeschiedenen Carbonates wurde die Restflüssigkeit erneut in den galvanischen Bädern eingesetzt.

Das Verfahren (a) war mit der Umweltgesetzgebung nicht verträglich und konnte überdies nur im Winter durchgeführt werden. Dazu kam, dass diese Kühlung in aller Regel unkontrolliert erfolgen musste, so dass oft zuviel oder zuwenig Carbonat ausgeschieden wurde, und dass bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt die Gefahr einer Zersprengung der Wanne bestand.

Das Verfahren (b), und namentlich die mechanische Entfernung der harten Carbonatschichten von den Kühlelementen, war umständlich und teuer. Insbesondere musste das ausgeschiedene Kristallisat als Ganzes entsorgt werden, da die Carbonatanteile nicht wieder in Lösung gebracht werden konnten.

Aufgabe der Erfindung ist nun die Schaffung eines Verfahrens zum Entfernen von Carbonaten aus cyanidhaltigen galvanischen Bädern, welches die erwähnten Nachteile nicht aufweist.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Entfernen von Carbonaten, insbesondere von Natriumcarbonat, aus cyanidhaltigen galvanischen Bädern durch Abkühlen der Badflüssigkeit ist nun dadurch gekennzeichnet, dass:

- dem Bad mindestens ein Teil seiner Flüssigkeit entnommen wird;
- die entnommene Flüssigkeit in einem Kühlbehälter unter Rühren im Gebiet des metastabilen Bereiches bis zum Auskristallisieren der Carbonate abgekühlt wird;
- die auskristallisierten Carbonate von der Flüssigkeit abgetrennt werden; und
- die abgetrennte Flüssigkeit in das Bad zurückgeleitet wird.

Die entnommene Menge der Badflüssigkeit und der Zeitpunkt der Entnahme werden zweckmässig so gewählt, dass der Carbonatgehalt im Bad nach der Rückleitung der abgetrennten Flüssigkeit 25 bis 45 g/Liter, vorzugsweise 40 g/Liter, beträgt.

Zweckmässig erfolgt dabei die Abkühlung bis zum Auftreten des Temperatursprunges; anschliessend wird das Gemisch vor dem Abtrennen der Carbonate noch 2 bis 4 Minuten bei 0,5 bis 1 °C unterhalb dieser Temperatur gehalten.

Die Kühlgeschwindigkeit beträgt zweckmässigerweise -0,3 bis -0,7 °C/Minute, vorzugsweise 0,5 °C/Minute.

Als Rührer verwendet man zweckmässig den unter dem Handelsnamen "Viscojet" von der Viscojet AG, Basel (Schweiz) vertriebenen Langsam-Glockenrührer (vgl. CH-patent 675 215), welcher bei einem Gefässdurchmesser von 50 cm und einem Rührerdurchmesser von 32 cm mit einer Drehzahl von 60 bis 100 min⁻¹, vorzugsweise 80 min⁻¹, betrieben wird. Dabei können keine grossen Kristalle, insbesondere keine Nadelkristalle entstehen.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich für alle Arten cyanidhaltiger Bäder, und zwar sowohl Metallbäder als auch Entfettungsbäder, und bringt wesentliche technische, ökologische und ökonomische Vorteile.

Zum einen finden an den Behälterwänden und am Rührer keine Ablagerungen statt.

Zum andern ist das abgeschiedene Carbonat sehr leicht mit kaltem Wasser rücklösbar. Bisher war die Rücklösung des auskristallisierten Carbonates auch bei Verwendung von heissem Wasser, wenn überhaupt möglich, äusserst mühsam. Infolge der leichten Rücklösbarkeit entstehen kleiner Abwassermengen und geringere Arbeits- und Entsorgungskosten.

Bei der Entsorgung geht man zweckmässig so vor, dass man das gefällte Carbonat rücklöst und aus der erhaltenen Lösung die geringen Mengen des mitgefällten Überzugsmetalls elektrolytisch abscheidet. Dabei werden etwa 80% der mitgefällten Cyanide zu Cyanat oxydiert. Gleichzeitig werden an der Kathode

die Zink-Ionen zu Zink-Metall reduziert.

Weiter kann die den Umweltvorschriften widersprechende Ausfällung im Freien, welche wie erwähnt nur bei kalter Witterung möglich war, entfallen. Es kann somit während des ganzen Jahres in den Bädern ein konstanter Carbonatgehalt aufrechterhalten werden. Dies wirkt sich in einer konstanten Qualität der galvanischen Überzüge aus.

Schliesslich kann durch entsprechende Wahl der entnommenen Menge der Badflüssigkeit und des Zeitpunktes der Entnahme ein konstanter Carbonatgehalt im Bad nach der Rückleitung der abgetrennten Flüssigkeit von 25 bis 45 g/Liter, vorzugsweise 40 g/Liter, sichergestellt werden. Dies macht die Durchführung der zeitaufwendigen CO_3^{2-} -Analyse praktisch überflüssig, sobald die die Temperaturführung des Verfahrens einmal optimal eingestellt ist.

Beispiel

Aus einem cyanidhaltigen Zinkbad mit einem Carbonatgehalt von 55 bis 60 g/Liter werden 50 Liter Badflüssigkeit in einen Kühlbehälter von 50 cm Durchmesser und 35 cm Höhe gepumpt. Darauf wird das Rührwerk vom Typ "Viscojet 55 St/v", welches einen Rührerdurchmesser von 32 cm aufweist, eingeschaltet und mit einer Rührerdrehzahl von 80 min⁻¹ betrieben.

Gleichzeitig wird die Kühlung eingeschaltet und so gesteuert, dass im Kühlbehälter eine Kühlgeschwindigkeit von -0,5 °C/Minute erzeugt wird. Bei einer Temperatur von 4 bis 5 °C tritt, bedingt durch die freiwerdende Kristallisationswärme der gebildeten feinkörnigen Kristallsuspension, eine exotherme Reaktion, ein sog. "Temperatursprung", auf. Je nach den einzelnen Parametern der Kühlung kann sich dieser in einem Temperaturanstieg auf 6 bis 7 °C auswirken, oder es kann trotz konstanter Kühlleistung die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant bleiben. Nach dem Auftreten des erwähnten Temperatursprunges wird noch während einer Nachlaufzeit von 3 Minuten bis zum Erreichen einer Endtemperatur von 4 °C weitergekühlt; dann wird das Kühlaggregat abgeschaltet. Bei einer längerdauernden Nachlaufzeit tritt bereits wieder eine Rücklösung der Natriumcarbonat-Kristalle ein.

Anschliessend wird die erhaltene Kristallsuspension, in welcher die Kristalle eine Grösse von etwa 0,3 bis 0,4 mm aufweisen, unter weiterem Rühren abgelassen und mittels eines Filters von 0,2 mm Maschenweite abfiltriert.

Darauf wird die Vorrichtung, an deren Wandungen und Rührwerk sich keinerlei Ablagerungen befinden, gereinigt. Sie ist danach zur Behandlung einer neuen Charge bereit.

Zweckmässigerweise werden alle wesentlichen Vorgänge durch Niveauwächter, Temperaturfühler

und Zeitschalter überwacht und durch entsprechende Steuergeräte automatisiert.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Carbonaten, insbesondere von Natriumcarbonat, aus cyanidhaltigen galvanischen Bädern durch Abkühlen der Badflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass:
 - dem Bad mindestens ein Teil seiner Flüssigkeit entnommen wird;
 - die entnommene Flüssigkeit in einem Kühlbehälter unter Rühren im Gebiet des metastabilen Bereiches bis zum Auskristallisieren der Carbonate abgekühlt wird;
 - die auskristallisierten Carbonate von der Flüssigkeit abgetrennt werden; und
 - die abgetrennte Flüssigkeit in das Bad zurückgeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die entnommene Menge der Badflüssigkeit und der Zeitpunkt der Entnahme so gewählt werden, dass der Carbonatgehalt im Bad nach der Rückleitung der abgetrennten Flüssigkeit 25 bis 45 g/Liter, vorzugsweise 40 g/Liter, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung bis zum Auftreten der durch das Freiwerden der Kristallisationswärme bedingten exothermen Reaktion erfolgt und das Gemisch anschliessend vor dem Abtrennen der Carbonate noch 2 bis 4 Minuten bei 0,5 bis 1 °C unterhalb dieser Temperatur gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlgeschwindigkeit im Kühlbehälter -0,3 bis -0,7 °C/Minute, vorzugsweise -0,5 °C/Minute, beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0002

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DD-A-142 570 (HENNIGER) 2. Juli 1980 * Seite 3; Beispiel 1 * ---	1,2	C25D21/18
X	BE-A-646 220 (PITTSBURGH STEEL CO) 31. Juli 1964 * Seite 13, Zeile 1 - Zeile 5 * * Seite 13, Zeile 11 - Zeile 19 * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22 APRIL 1993	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP N.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P0400)