

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 575 699 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93104001.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C23G 1/36**

(22) Anmeldetag: **12.03.93**

(30) Priorität: **10.06.92 DE 4218915**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

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

(71) Anmelder: **HERAEUS ELEKTROCHEMIE GMBH**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-63450 Hanau(DE)

(72) Erfinder: **Ströder, Ulrich, Dr.**
Schluchtblick 7
W-8752 Johannesburg(DE)
Erfinder: **Schneider, Lothar**
Kutscherweg 15
W-6480 Wittgenborn(DE)
Erfinder: **Blatt, Wolfgang, Dr.**
Goethestrasse 4
W-6480 Wächtersbach(DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung einer Metallionen und Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung sowie Verwendung.**

(57) Zur Regenerierung wird eine Metallionen und Schwefelsäure enthaltende wässrige Lösung, insbesondere eine Zinkionen, Eisenionen und/oder Kupferionen enthaltende Lösung zwecks kathodischer Abscheidung der Metallionen in den Katholytraum einer mittels Anionen-Austauschermembran in Anolyt- und Katholytraum unterteilten Elektrolysezelle eingebracht, wobei Sulfationen aus dem Katholytraum durch die Anionen-Austauschermembran aufgrund der an den Elektroden anliegenden Spannung in den Anolytraum wandern und dort mittels der durch anodische Wasserzersetzung gebildeten Protonen Schwefelsäure erzeugt wird, deren Konzentration im Anolyten ständig ansteigt. Im Anolytraum entsteht eine reine hochkonzentrierte Schwefelsäure, die für Beiz- bzw. Extraktionsvorgänge wieder verwendet werden kann.

Die Regenerierung soll als Zwischenstufe einer chlorgasfreien Regeneration von Beiz- oder Extraktions-Lösungen verwendet werden.

EP 0 575 699 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung einer Metallionen und Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung, insbesondere einer Zinkionen, Nickelionen, Eisenionen und/oder Kupferionen enthaltenden Lösung, in einer elektrolytischen Zelle, wobei die Metallionen auf der Oberfläche der Kathode abgeschieden werden und an der Anode durch Wasserzersetzung Sauerstoff und Protonen gebildet werden, sowie die Verwendung des Verfahrens und eine Vorrichtung.

Aus dem Lehrbuch "Praktische Galvanotechnik" aus dem Leuze Verlag, Saulgau/Württemberg, 1970 ist es gemäß der Seiten 537, 538 bekannt, Zink aus Sulfat-Elektrolyten kathodisch abzuscheiden. Solche Sulfat-Elektrolyte entstehen bei der Umwandlung von Zinkchlorid-Lösungen in Zinksulfat-Lösungen mittels Ionenaustauscher-Verfahren, wobei dieser vorgeschaltete Verfahrensschritt eine elektrolytische Behandlung von Chlorid-Elektrolyten vermeiden soll, weil bei der elektrolytischen Aufbereitung von Zinkchlorid-Elektrolyten Chlor entstehen würde und ein erhebliches Gefahrenpotential mit sich bringen würde.

Eine solche direkte Regeneration einer Zinkchlorid-Lösung ist aus der DE-OS 25 39 137 bekannt, wonach die chloridionenhaltige Lösung in eine Kathodenkammer einer Elektrolysezelle eingeführt wird, die in 3 Kammern unterteilt ist, nämlich in eine Anodenkammer, eine Kathodenkammer und eine dazwischen angeordnete Elektrolytkammer; die Anodenkammer ist dabei von einem porösen Diaphragma von geringer Permeabilität umgrenzt, welche den Anolyten vom Elektrolyten trennt, wobei der Anolyt schwefelsäurehaltig ist. Die Anionen des Anolyten weisen ein Oxidationspotential auf, das hoch genug ist, um zu gewährleisten, das im wesentlichen nur die Zersetzung von Wasser an der Anode unter Betriebsbedingungen stattfindet, während die Kathodenkammer von einem Diaphragma verhältnismäßig hohe Permeabilität umgrenzt ist. Der Anolyt weist eine Substanz auf, die imstande ist, sich mit den Chloridionen, die in die Anodenkammer eintreten, zu verbinden, um so eine Oxidation von Chloridionen an der Anode zu verhindern. Der Flüssigkeitspegel des Anolyten wird ggf. durch Anolytnachführung stets so gehalten, daß der Flüssigkeitspegel oberhalb des Flüssigkeitspegels des benachbarten Elektrolyten liegt, um so die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit durch das Diaphragma zur Erreichung der technischen Zwecke aufrechtzuerhalten. Um zu verhindern, daß Chloridionen die durch das Anodendiaphragma einsickern, zu Chlorgas oxidiert werden, enthält der Anolyt einen Silbersulfatzusatz, um die Ausfällung des Chlorids als Silberchlorid sicherzustellen.

Als problematisch erweist sich bei dieser Anordnung, die verhältnismäßig aufwendige Auftei-

lung des Elektrolytraumes in 3 Kammern, sowie der Einsatz von Diaphragmen, deren Permeabilität sich im Laufe des elektrolytischen Prozesses stark verändern kann. Weitere Probleme sind in der Chemikalienzugabe von Silbersulfat, der Bildung von Silberchlorid und dessen Entfernung aus der Zelle sowie in der Gefahr von Diaphragmaverstopfungen durch Silberchlorid-Ausfällungen zu sehen.

Weiterhin sind in dem Buch "Angewandte Elektrochemie" von A. Schmidt, Verlag Chemie Weinheim 1976, auf Seite 210 Voraussetzungen genannt, nach denen Zink aus wässrigen Lösungen trotz seines elektronegativen Standardpotentials von -0,763V wegen der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Zink abgeschieden werden kann; hierzu wird angeführt, daß für die Abscheidung von Zink eine relativ hohe Zink-Ionenkonzentration an der Kathode erforderlich ist, da sonst wegen der ansteigenden Schwefelsäure-Konzentration von einem gewissen Zeitpunkt ab an Stelle von Zink Wasserstoff kathodisch abgeschieden würde. Auf Seite 213 des gleichen Buches sind verschiedene Beispiele von Zink-Elektrolyseverfahren angegeben.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, mittels derer stark mit Metallionen belastete schwefelsaure Beiz- oder Extraktions-Lösungen möglichst weitgehend entmetallisiert werden sollen, wobei gleichzeitig eine reine, hochkonzentrierte Schwefelsäure gewonnen werden soll. Dabei soll die kathodische Abscheidung von Wasserstoff, wie sie insbesondere bei wässrigen Lösungen mit relativ geringer Metall-Ionenkonzentration auftreten kann, mit Sicherheit vermieden werden.

Das Verfahren soll als Zwischenstufe einer chlogasfreien Regeneration von Beiz- oder Extraktions-Lösungen verwendet werden.

Weiterhin soll eine Verwendung angegeben werden, wonach die in der Lösung enthaltenden Substanzen möglichst weitgehend wiederverwendet werden können.

Die Erfindung wird verfahrensgemäß dadurch gelöst, daß in eine, unter Verwendung einer gegen Schwefelsäure stabilen Anionen-Austauschermembran unterteilte Elektrolysezelle die Metallionen enthaltende Lösung als Katholyt eingebracht wird, wobei Sulfationen aus dem Katholyten durch die Anionen-Austauschermembran aufgrund der an den Elektroden anliegenden Spannung in den Anolyten wandern und mit den anodisch gebildeten Protonen Schwefelsäure erzeugt wird und die Schwefelsäurekonzentration im Anolyten ständig erhöht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die aufkonzentrierte Schwefelsäure aus dem Anolyten abgeführt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 3 bis 7 angege-

ben.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß die aufkonzentrierte Schwefelsäure nach Art eines Kreislaufs dem Beiz- oder Extraktionsvorgang als frischer Lösungsbestandteil wieder zugeführt werden kann und daß das kathodisch abgeschiedene Metall ebenfalls einer Wiederverwertung zugeführt werden kann.

Das Verfahren kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden, wobei im Chargenbetrieb eine Lösung als Katholyt zugeführt wird, deren Schwefelsäurekonzentration jeweils der Anfangskonzentration des Anolyten entspricht; wird dagegen die Lösung als Katholyt kontinuierlich zugeführt, muß deren Schwefelsäurekonzentration in der Regel stets unterhalb der Schwefelsäurekonzentration des Anolyten liegen. Als Katholyt wird eine Lösung mit einer Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 60 bis 80 g/l zugeführt. Die kathodische Abscheidung erfolgt bei einer Stromdichte im Bereich von 250 bis 1500 A/m². Die Kathode wird nach Erreichen einer vorgegebenen Schichtstärke der Metallabscheidung aus dem Katholytraum entnommen.

Die Aufgabe wird vorrichtungsgemäß dadurch gelöst, daß die Elektrolysezelle mittels einer gegenüber Schwefelsäure stabilen Anionen-Austauschermembran in einen Anolytraum und einen Katholytraum unterteilt ist, daß der Katholytraum wenigstens eine Öffnung zur Zufuhr der Metallionen enthaltenden Lösung und der Anolytraum wenigstens eine Öffnung zur Abfuhr der mittels Elektrolyse gebildeten Schwefelsäure aufweist, wobei die Kathode zur Entnahme des abgeschiedenen Metalls elektrisch und mechanisch lösbar ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Vorrichtung sind in den Ansprüchen 10 bis 12 angegeben.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise als nachgeschalteter Verfahrensschritt in einem Beiz- oder Extraktionsvorgang, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt eine Chloridionen enthaltende Lösung mittels Ionenaustauscherverfahren in eine Sulfationen enthaltende Lösung umgewandelt wird.

Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, daß aus einer metallionenhaltigen Sulfat-Lösung das Metall auf einfache, kostengünstige Weise abgeschieden werden kann, wobei gleichzeitig in Form eines Kreislaufs eine Aufkonzentration der Schwefelsäure des Anolyten erfolgt, welche wiederum zur Weiterführung des Regenerationsprozesses gebraucht wird.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren 1 und 2 näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch im Längsschnitt eine Elektrolysezelle.

Figur 2 zeigt schematisch den Verfahrensablauf in Form eines Kreislaufs.

Die Elektrolysevorrichtung weist gemäß Figur 1, einen Trog 1 auf, dessen Innenraum mittels einer Anionen-Austauschermembran 2 in einen Anolytraum 3 und einen Katholytraum 4 unterteilt ist. Die im Anolytraum 3 befindliche Anode 5 besteht aus einer dimensionsstabilen Ventilmetall-Elektrode, insbesondere Titan-Elektrode, die mit dem positiven Pol 6 einer Gleichspannungsquelle 7 verbunden ist. Der prinzipielle Aufbau solcher dimensionsstabilen Ventilmetall-Elektroden, insbesondere Titan-Elektroden ist aus der Chloralkali-Elektrolyse bekannt und beispielsweise in der DE-OS 20 41 250 beschrieben.

Die im Katholytraum 4 befindliche Kathode 8 besteht aus Kupfer-Streckmetall, sie ist über einen lösbaren elektrischen Anschluß 9 mit dem negativen Pol 10 der Gleichspannungsquelle verbunden. Im Anolytraum 3 befindet sich eine wässrige Schwefelsäure-Lösung, die zu Beginn des Verfahrens über Zuleitung 11 zur Erzeugung der Ionenleitung zugeführt wird, wobei während des Elektrolyseprozesses gegebenenfalls Wasser nachgeführt und die zusätzlich entstehende Schwefelsäure über Auslaß 12 des Anolytraumes 3 abführbar und dem Regenerationsprozeß beispielsweise Beizvorgang wieder zuführbar ist.

Die Zinkionen enthaltende Sulfat-Lösung wird über Zuleitung 13 dem Katholytraum 4 beispielsweise kontinuierlich zugeführt, wobei die Schwefelsäurekonzentration des Katholyten in der Regel höchstens der des Anolyten entspricht; die Schwefelsäurekonzentration des Anolyten liegt im Bereich von 70 g/l. Nach Auffüllung von Anolyt- und Katholytraum beginnt der Elektrolyseprozeß, wobei durch Anlegungen der Spannungsquelle 7 der Ladungstransport während der Elektrolyse durch die Ionenaustauschermembran 2 mittels der Sulfationen erfolgt, welche symbolisch mit Bezugsziffer 13 bezeichnet sind. Die Zinkionen sind symbolisch mit Bezugsziffer 14 versehen und werden an der Kathode 8 entladen, wobei metallisches Zink abgeschieden wird.

Im Anolytraum 3 erfolgt eine Zersetzung des Wasser-Anteils der Anolyt-Lösung, wobei der Sauerstoff als Gas aus dem oben offenen Trog 1 abgeführt wird und die Wasserstoffionen zusammen mit den Sulfationen zu Schwefelsäure rekombiniert werden, welche im Laufe des Elektrolyseprozesses aufkonzentriert wird und über Auslaß 12 zum Beizvorgang abgeführt wird. Die Einstellung der Schwefelsäurekonzentration des Anolyten erfolgt mit Hilfe von pH-Wert-Messern und einem Regelkreis, welcher durch Abfuhr der aufkonzentrierten Schwefelsäure und Zufuhr von Wasser über Leitung 11 die vorgegebene Schwefelsäurekonzentration aufrechterhält bzw. der Schwefelsäu-

rekonzentration des Katholyten anpaßt. Der zugeführte Katholyt als Beizlösung weist eine Zinkionenkonzentration von ca. 170 g/l und eine Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 70 g/l auf. Die Kathode 8 wird in Form eines Kupferstreckmetalls ausgeführt, während die Anode 5 aus der bereits vorerwähnten dimensionsstabilen Titananode besteht. Auf der Kathode 8 wird Zink in einer kompakten Abscheidungsqualität aufgebracht. Die Stromdichte der Kathode liegt im Bereich von 250 bis 1500 A/m².

Im Prinzip läßt sich die gleiche Elektrolysevorrichtung auch für den chargenweisen Betrieb einsetzen, wobei dann der Anolyt chargenweise oder kontinuierlich innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche entnommen wird, während die Katholytseite chargenweise nachgefüllt wird.

Gemäß Figur 2 wird die aus Auslaß 21 einer Beizvorrichtung 20 strömende Zinkionen enthaltende Sulfatlösung über Zuleitung 13 dem Katholytraum 4 der einen Trog 1 mit Anionen-Austauschermembran 2 aufweisenden Elektrolysezelle zugeführt, wobei das im Katholytraum abgeschiedene Zink - schematisch durch Bezugsziffer 22 dargestellt - aus dem Katholytraum 4 abgeführt wird. Die im Anolytraum 3 sich bildende aufkonzentrierte wässrige Schwefelsäurelösung wird über Auslaß 12 und Leitung 23 als frischer Bestandteil für den Beizvorgang über Zulauf 24 der Beizvorrichtung 20 zugeführt.

Anhand der Figur 2 ist der verfahrensmäßige Kreislauf der Schwefelsäure enthaltenden Lösung gezeigt, wobei über Auslaß 21 der Beizvorrichtung 20 und Zuleitung 13 der Zelle die verbrauchte Beizlösung als Metallionen enthaltende wässrige Sulfatlösung der Elektrolysezelle zugeführt wird, während die praktisch reine aufkonzentrierte Schwefelsäure über Leitung 23 wiederum dem Beizvorgang zugeführt wird.

Das abgeschiedene Zink wird durch Entnahme aus der Zelle diesem Kreislaufprozeß entnommen, es kann ebenfalls wieder verwendet werden. Als Anionen-Austauschermembran wird eine Membran des Typs ARA der Firma MORGANE (Frankreich) eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung einer Metallionen und Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung, insbesondere einer Zinkionen, Nickelionen, Eisenionen und/oder Kupferionen enthaltenden Lösung, in einer elektrolytischen Zelle, wobei die Metallionen auf der Oberfläche der Kathode abgeschieden werden und an der Anode durch Wasserzersetzung Sauerstoff und Protonen gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß in eine unter Verwendung

einer gegen Schwefelsäure stabilen Anionen-Austauschermembran unterteilte Elektrolysezelle die Metallionen enthaltende Lösung als Katholyt eingebracht wird, wobei Sulfationen aus dem Katholyten durch die Anionen-Austauschermembran aufgrund der an den Elektroden anliegenden Spannung in den Anolyten wandern und mit den anodisch gebildeten Protonen Schwefelsäure erzeugt wird und die Schwefelsäurekonzentration im Anolyten ständig erhöht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufkonzentrierte Schwefelsäure aus dem Anolyten abgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolysezelle als Katholyt chargenweise eine Lösung zugeführt wird, deren Schwefelsäurekonzentration jeweils der Anfangskonzentration des Anolyten entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolysezelle als Katholyt kontinuierlich eine Lösung zugeführt wird, deren Schwefelsäurekonzentration stets unterhalb der Schwefelsäurekonzentration des Anolyten liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katholyt eine Lösung mit einer Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 60-80 g/l zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodische Abscheidung bei einer Stromdichte im Bereich von 250 bis 1500 A/m² erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode nach Erreichen einer vorgegebenen Schichtstärke der Metallabscheidung aus der Zelle entnommen wird.
8. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 2 bis 7 zur Regenerierung einer Beizlösung nach einem Beizvorgang, wobei die dem Anolyten entnommene Schwefelsäure wiederum dem Beizvorgang zugeführt wird.
9. Vorrichtung zur Regenerierung einer Metallionen und Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung in einer wenigstens jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisenden Elektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle mittels einer gegenüber

Schwefelsäure stabilen Anionen-Austauscher-
membran in einen Anolytraum und einen Ka-
tholytraum unterteilt ist, daß der Katholytraum
wenigstens eine Öffnung zur Zufuhr der Metal-
lionen enthaltenden Lösung und der Anoly-
traum wenigstens eine Öffnung zur Abfuhr der
mittels Elektrolyse gebildeten Schwefelsäure
aufweist, wobei die Kathode zur Entnahme des
abgeschiedenen Metalls elektrisch und mecha-
nisch lösbar ist.

5

10

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Anode im wesentlichen aus
Ventilmetall besteht.

15

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch
gekennzeichnet, daß die Anode eine dimen-
sionsstabile Elektrode auf der Basis von Titan
ist.

20

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis
11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anoly-
traum eine Öffnung zur Zufuhr von Wasser
oder einer wässrigen Lösung aufweist.

25

30

35

40

45

50

55

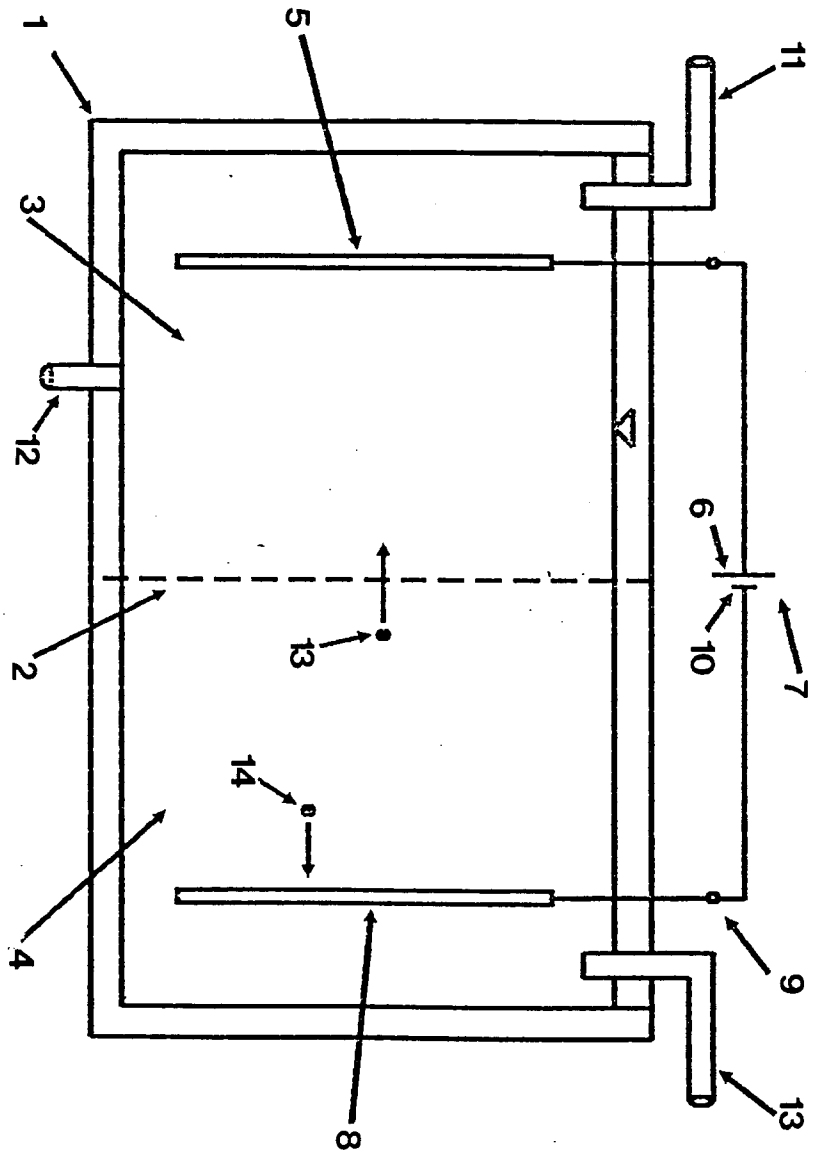


FIG.1

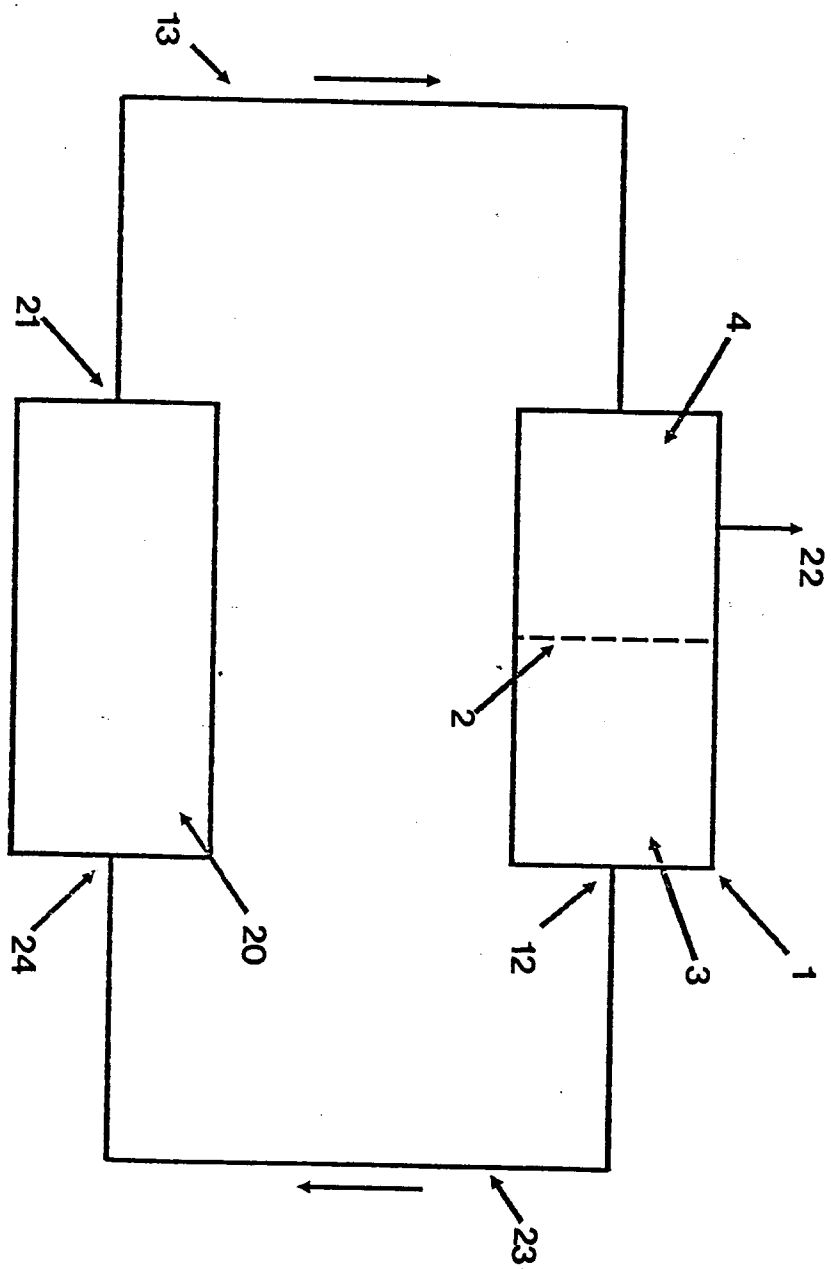


FIG. 2