

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 969 125 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.06.2002 Patentblatt 2002/23

(51) Int Cl.7: **C25D 21/14**

(21) Anmeldenummer: **99112486.8**

(22) Anmeldetag: **01.07.1999**

(54) **Verfahren zum Lösen von Zink in einem ZnNi-Elektrolyten**

Process for bringing zinc into solution in a ZnNi-electrolyte

Procédé pour la dissolution du Zinc dans un électrolyte de ZnNi

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES GB

(30) Priorität: **03.07.1998 DE 19829768**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp Stahl AG**
47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- **Etzold, Ulrich, Dr.-Ing.**
47647 Kerken (DE)
- **Imlau, Klaus-Peter, Dr. rer. nat.**
46487 Wesel (DE)
- **Mohr, Klaus-Peter, Dr.-Ing.**
46562 Voerde (DE)

- **Schüler, Werner, Dipl.-Ing.**
46571 Isenburg (DE)

(74) Vertreter: **Simons, Johannes, Dipl.-Ing.**
Cohausz & Florack
Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8 A
40472 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 5 162 555 **US-A- 5 609 747**

- **KAMMERECK H. E.A.: "Neues Elektrolytisches**
Verfahren zur Zinc-Nickel-Beschichtung von
Feinblech" STAHL UND EISEN, Bd. 109, Nr. 6, 28.
März 1989 (1989-03-28), Seiten 67-72,
XP002116008

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 969 125 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Zink aus Zinkgranalien in einem schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert von $> 1,6$.

[0002] Kaltgewalzte Feibleche werden für viele Zwecke, z.B. für Karosserieteile im Automobilbau, in verzinkter Ausführung zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit eingesetzt. Überzüge aus einer Zinklegierung, die 10 bis 12 % Nickel enthält, erwiesen sich als deutlich korrosionsbeständiger als ein Überzug aus reinem Zink. Die Beschichtung der Feibleche mit einem Überzug aus einer Nickel-Zink-Legierung erfolgt in der Praxis, indem die kaltgewalzten Stahlbänder kontinuierlich durch ein ZnNi-Elektrolytflüssigkeitsbad über Stromrollen und Umlenkrollen geführt werden. Einen zusammenhängenden Überblick über diese Technik haben K.-P. Imlau u.a. in Stahl und Eisen 113 (1993), Nr. 5, S. 69-76, gegeben.

[0003] Bei der Erzeugung einer Nickel-Zink-Legierungsschicht auf kaltgewalzten Stahlbändern mittels unlöslicher Anoden aus schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert $> 1,6$ haben sich Probleme bei der Elektrolytkonditionierung ergeben. Diese entstehen bei Verwendung von feinkörnigen Zinkgranalien zur Nachlieferung von Zink-Ionen in das Elektrolytbad zum Ausgleich von auf die Stahlbandoberfläche abgeschiedenem Zink aus dem Elektrolysebad. Zur Anreicherung mit Zink-Ionen wird der ZnNi-Elektrolyt in einem Nebenkreislauf durch eine Zink-Granalienschüttung geleitet. Bei diesem Lösungsvorgang zur Aufnahme von Zink-Ionen in den Elektrolyten kommt es zu einer unerwünschten stromlosen Beschichtung der Zinkgranalien mit dem edleren Nickel. Solche oberflächlichen Nickel-Zementationen auf Zinkgranalien sind in den Schliffbildern Fig. 1 in 50-facher Vergrößerung und Fig. 2 in 500-facher Vergrößerung gezeigt. Durch diese oberflächliche Nickel-Zementation wird die reaktive Fläche der Zinkgranalien nach und nach reduziert, wodurch die benötigte Anreicherung an Zink-Ionen im Elektrolyten beeinträchtigt wird. Um dies zu vermeiden, müssen die Zinkgranalien vorzeitig ausgetauscht werden. Das ist kostenaufwendig und stört den kontinuierlichen Beschichtungsbetrieb. Weiter wird das zementierte Nickel nicht wieder aufgelöst und somit dem Prozeß entzogen.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Anreicherung eines ZnNi-Elektrolyten mit Zink-Ionen durch Lösen von Zink aus einer Zink-Granalienschüttung die erwähnte oberflächliche Nickel-Zementation auf den Zinkgranalien zu vermeiden und die Oberfläche der Zinkgranalien frei von abgeschiedenem Nickel aus dem ZnNi-Elektrolyten zu halten. Im Falle bereits mit Nickel-Zementation versehener Zinkgranalien können hierdurch weitere Nickelablagerungen verhindert werden.

[0005] Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei dem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß während des Lösungsvorgangs eine Zinkgranalienschüttung feinperlig von Luft gleichmäßig durchströmt wird.

[0006] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Nickel-Zementationen auf Zinkgranalien weitgehend unterbleiben bzw. auf bereits mit Nickel überzogenen Zinkgranalien weitere Nickel-Zementationen unterdrückt werden, wenn in erfindungsgemäßer Weise Luft feinperlig und gleichmäßig durch die Zink-Granalienschüttung hindurchgeleitet wird. Der Wirkungsmechanismus besteht darin, daß der im Vergleich zu den Nickel-Ionen elektrochemisch edlere Luftsauerstoff an der Zinkgranalienoberfläche angeboten wird und damit die Nickelzementation verhindert.

[0007] Neben der Freihaltung der Zinkgranalien von oberflächlichen Zink-Zementationen und dadurch bedingte Konstanthaltung der Konzentration an Nickel- und Zink-Ionen im Elektrolyten ergibt sich der weitere Vorteil bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß das im Elektrolyten enthaltene Nickel in ionisierter Form erhalten bleibt. Nickel geht nicht - wie bisher - durch den Austausch von nickelizementierten Zinkgranalien (= Nickelsand) verloren.

[0008] Ein weiterer Vorteil ergibt sich daraus, daß nun die Zinkgranalien vollständig aufgelöst werden können und nicht - wie bisher - nach erfolgter Nickel-Zementation an der Oberfläche vorzeitig ausgetauscht werden müssen.

[0009] Fig. 3 zeigt schematisch die Anreicherung des ZnNi-Elektrolyten mit Zink-Ionen. In dem Lösungsbehälter 1 ist in einem Abstand vom Boden ein Siebboden 2 angeordnet. Durch eine als Drehachse wirkendes Rohr 3 wird dem ZnNi-Elektrolyten von oben Luft zugeführt, strömt durch das Rohr 3 nach unten und durch Öffnungen in den unterhalb des Siebbodens 2 gelegenen Rührarm 4 gegen den Siebboden 2. Die Drehung des Rührarms 4 fördert die gleichmäßige Belüftung der oberhalb des Siebbodens 2 befindlichen Zink-Granalienschüttung 5. Bis zur Höhe des Badspiegels 6 ist der Behälter 1 mit ZnNi-Elektrolytflüssigkeit 7 gefüllt. Beim Durchströmen der Zink-Granalienschüttung 5 nimmt der Elektrolyt Zink-Ionen auf.

[0010] Die Anreicherung des Elektrolyten an Zink-Ionen kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

[0011] Der sich für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergebende Erfolg kann auch durch die Angaben in Tabelle 1 dokumentiert werden.

Tabelle 1

	ZnNi-Elektrolyt (g/l)			Gehalt der Granalien an Ni
	Zn	Ni	H ₂ SO ₄	
ohne Luft	68,4	52,7	1,0	5,5 %
mit Luft	91,2	59,9	1,0	1,4 %

[0012] Im Ausgangszustand enthält der ZnNi-Elektrolyt 30 - 50 g/l Zink und 50 - 70 g/l Nickel in einer schwachsauren Lösung, die 1,0 - 5,0 g/l H₂SO₄ enthält. Die im Versuch eingesetzten Zinkgranalien weisen nur einen außerordentlich geringen Belag an Nickel von 1,4 % auf.

[0013] Durch die bei herkömmlicher Verfahrensweise entstehende Nickel-Zementation bei der Anreicherung des ZnNi-Elektrolyten an Zink-Ionen aus Zinkgranalien lagert sich durch Zementation bis zu 5,5 % Nickel an der Oberfläche der Zinkgranalien ab (Zeile 1 von Tabelle 1).

[0014] Wenn erfindungsgemäß bei der Zink-Anreicherung des Elektrolyten feinerlige Luft durch die Granalienschüttung geleitet wird, so kann diese Nickel-Zementation weitgehend vermieden und der Nickelgehalt der Zinkgranalien auf dem Ausgangswert von 1,4 % gehalten werden. Die Zink-Nickel-Konzentration verschiebt sich dabei nicht zuungunsten des Nickelgehalts.

[0015] Im Laborversuch ist durch Säurezugabe der pH-Wert des Elektrolyten im bevorzugten Bereich von 1,7 bis 2,3 bzw. kann auf einem Wert innerhalb dieses Bereiches gehalten werden. Bevorzugt werden schwefelsaure Elektrolyte eingesetzt.

Patentansprüche

- Verfahren zum Lösen von Zink aus Zinkgranalien in einem schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert von > 1,6
dadurch gekennzeichnet, daß während des Lösungsvorgangs eine Zinkgranalienerschüttung feinerlig von Luft gleichmäßig durchströmt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß schwefel- oder salzsaure Elektrolyte verwendet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des ZnNi-Elektrolyten während des Lösungsvorgangs auf einen Wert im Bereich von 1,7 bis 2,3 gehalten wird.

Claims

- A procedure to dissolve zinc comprised of granulated zinc in a slightly acidic ZnNi electrolyte with a pH value of > 1.6, **characterized by** the fact that a fine-pearled stream of air uniformly flows through a granulated zinc charge.
- A procedure according to claim 1, **characterized by** the fact that sulfuric or hydrochloric acid electrolyte is used.
- A procedure according to claim 1 or 3, **characterized by** the fact that the pH value of the ZnNi electrolyte is kept within a range of 1.7 to 2.3 during the dissolution process.

Revendications

1. Procédé pour la dissolution de zinc à partir de grenailles de zinc dans un électrolyte ZnNi faiblement acide avec une valeur de pH de $> 1,6$, **caractérisé en ce que**, pendant le processus de dissolution, un remblai de grenailles de zinc est traversé régulièrement par de fines bulles d'air.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des électrolytes de soufre ou d'acide chlorhydrique sont utilisés.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 3, **caractérisé en ce que** la valeur de pH de l'électrolyte ZnNi est maintenue, pendant le processus de dissolution, à une valeur se situant dans une fourchette de 1,7 à 2,3.

Fig. 1

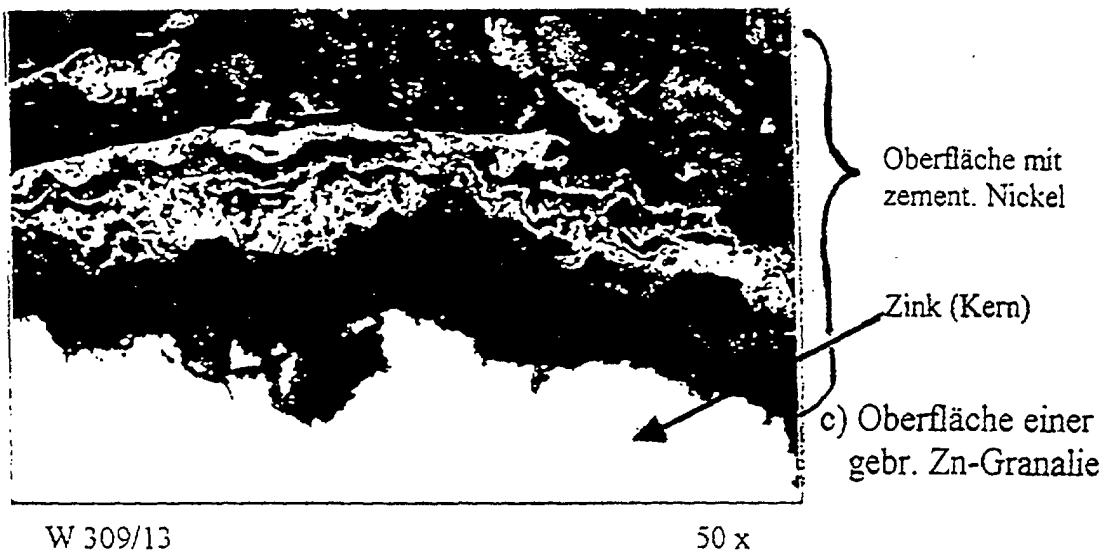


Fig. 2

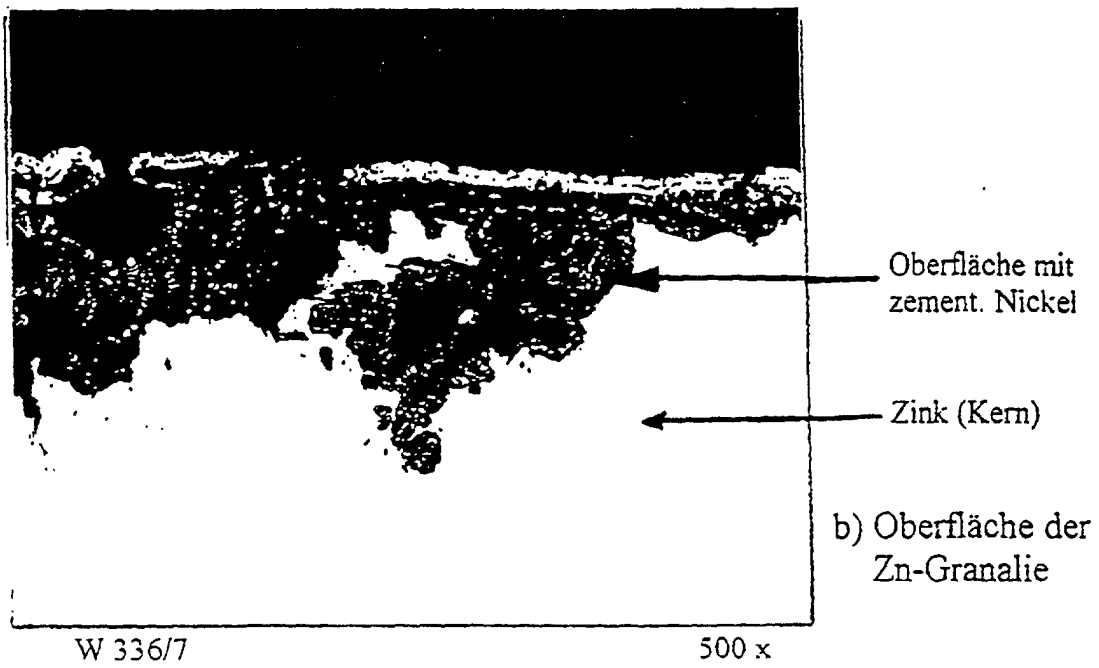


Fig. 3

