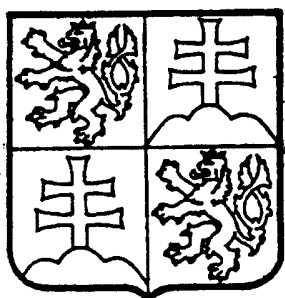


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 586-92  
(13) A3  
(51) C 25 D 3/22  
C 25 D 7/06

(22) 27.02.92  
(32) 27.02.91  
(31) 91/9100353  
(33) NL  
(40) 16.12.92

- (71) HOOGOVENS GROEP BV, Ijmuiden, NL;
- (72) Haastrecht van Gijsbertus Cornelis, Heemskerk, NL;  
Mooij Joop Nicolaas, Castricum, NL;
- (54) Způsob elektrolytického pokovování
- (57) Pásová ocel se elektrolyticky pokovovává vrstvou kovu, která alespoň zčásti obsahuje zinek, v elektrochemickém článku s nerozpustnou anodou, přičemž pásová ocel působí jako katoda. Elektrolyt v elektrochemickém článku obsahuje chloridové ionty a má vysokou vodivost, redukuje požadované napětí. Pro vyvarování se tvorbě plynného chloru se tvoří plynný vodík nebo plyn, obsahující vodík a ten je dodáván na anodu. Tato anoda je vybrána tak, aby na ní mohla probíhat anodová reakce:  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$  (V) přičemž tato reakce (V) převládá nad reakcí:  $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$  (IV).

Způsob elektrolytického pokovování

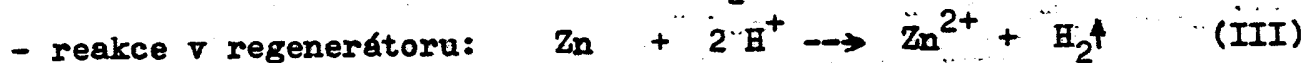
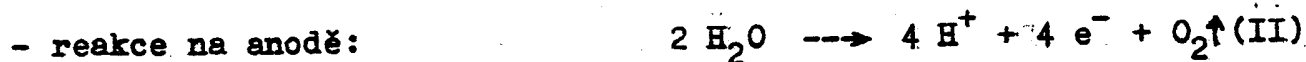
Oblast techniky

PRIL.	URAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	24. IV. 92	0 2 2 2 4 7

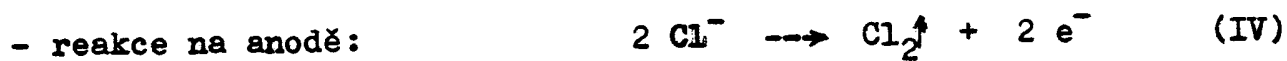
Vynález se týká způsobu elektrolytického pokovování pásové oceli vrstvou, která alespoň zčásti obsahuje zinek, v elektrochemickém článku, vybaveném nerozpustnou anodou. Uvedená vrstva obsahující zinek se nanáší na pásovou ocel, která je zapojena jako katoda. Pohyb pásové oceli je obvykle kontinuální.

Dosavadní stav techniky

Při známém způsobu uvedeného elektrolytického pokovování se univerzálně používá jako elektrolyt roztok síranu. Jako nerozpustná anoda se používá konvenční rozměrová stacionární tuhá anoda (DSA - dimension stable anode), která sestává například z titánu s katalytickým povrchem. Zinek se rozpouští v regenerátoru a tak se doplňuje v elektrolytu. Reakce, které probíhají při tomto známém způsobu, jsou následující:



Jestliže se však použije pro elektrolytické pokovování pásové oceli s vrstvou zinku v článku s nerozpustnou anodou elektrolyt, který obsahuje chlorid, pak místo reakce (II) probíhá následující reakce:

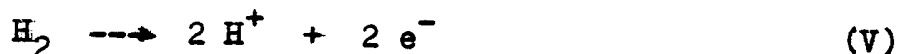


Plynný chlor, vyvíjející se při reakci (IV), znamená tak značné komplikace pro aparaturu a pro účinnost procesu, že je lépe se vyvarovat používání elektrolytu, který obsahuje chloridové ionty. Některé přiměřené elektrolyty, obsahující chloridy, jsou však přesto k dispozici.

Podstata vynálezu

Vynález je zaměřen na řešení výše uvedených problémů a poskytuje zlepšený způsob elektrolytického pokovování pásové oceli s vrstvou, obsahující zinek s podporováním nerozpustné anody, pokud se použije elektrolyt, který obsahuje chlorid.

Vynález poskytuje způsob elektrolytického pokovování pásové oceli s kovovou vrstvou, obsahující alespoň zčásti zinek, v elektrolytickém článku majícím nerozpustnou anodu, kde pásová ocel působí jako katoda a elektrolyt v článku obsahuje chloridové ionty a vodík ve formě plynného vodíku nebo plyn, obsahující vodík, se přivádí k anodě a na anodě dochází k anodové reakci:



uvedená reakce (V) převládá na anodě nad reakcí:



Jak bylo zjištěno při reakci (V), která je výslednou reakcí při přivádění vodíku k anodě, k reakci (IV) nedochází buď vůbec, nebo jen v malé míře. V důsledku toho se plynný chlór buď vůbec dále netvoří anebo se tvoří pouze v nepatrné míře, takže lze k výrobě použít elektrolyt, který obsahuje chloridové ionty. Tvořící se vodíkové ionty se začleňují do elektrolytu reakcí (V) a mohou být použity v regenerátoru, aby pomáhaly při doplňování zinečnatých iontů, například podle reakce (III).

Při výhodném provedení vynálezu se tvoří vodík podle reakce (III) v regenerátoru, shromažďuje se a pak se doplňuje na anodě pro reakci (V).

Výhodná rychlost reakce (V) na anodě je alespoň třikrát větší než je rychlost reakce (IV). Nejvýhodnější je, je-li reakce (IV) na anodě zcela potlačena.

Jako anodu, vhodnou pro reakci (V), je výhodné použít anodu typu plynové anody pro difúzi plynného vodíku, kdy je anoda porézní, nesoucí katalyzátor a je vybavena pro napájení plynným vodíkem nebo plynem obsahujícím vodík, přičemž je čelní plocha směřována dále od katody, takže plyn přichází do kontaktu s elektrolytem v pórech anody a na rozhraní plynu, elektrolytu a anody dochází k reakci (V) pod vlivem katalyzátoru.

V holandské patentové přihlášce NL-A-8801511 se pro elektrolytické pokovování navrhuje použití tak zvané plynové difúzní anody. Tento technický dokument soustřeďuje svůj zájem na potlačení reakce (II), k níž dochází na nerozpustné anodě během pocínování, aby se zvýšila omezená životnost nerozpustné anody, která se zkracuje v důsledku koroze tvořícím se kyslíkem. Avšak tento vynález, který zde předkládáme, je zaměřen na potlačení reakce (IV) na anodě.

Výhodný úbytek napětí mezi anodou a katodou je buď rovný 10 V nebo je menší než 10 V.

Základní výhoda vynálezu spočívá v tom, že elektrolyt obsahující chloridové ionty může mít typickou vodivost přibližně třikrát vyšší než elektrolyt se síranovými ionty. Proto jestliže se použije elektrolyt s chloridovými ionty, pak při jedné a téže hustotě proudu dochází k úbytku napětí, které je přibližně o 15 V menší než při použití elektrolytu se síranovými ionty. Při povrchové úpravě vrstvou zinku se při výrobě 300 000 tun za rok tímto způsobem ušetří přibližně 75 GWh za rok, což znamená úsporu přibližně 7 500 000,- florinů (Nizozemská měna) každý rok při nynější ceně. To jde na účet nákladů na požadovaný plyný vodík.

Výše popsaný vynález je pro pokovování pásové oceli vrstvou zinku. Avšak vynález může být rovněž použit pro pokovování pásové oceli vrstvou, v níž je zinek jako hlavní složka, a ve které je část zinku nahrazena jiným kovem, aby se tak zlepšily vlastnosti této vrstvy. Takovou slitinou je například slitina zinek-nikl s obsahem 10 % až 15 % niklu a slitina zinek-železo s obsahem 10 % až 20 % železa. V případě slitiny zinek-železo nabízí tento vynález další výhodu v tom, že nehrozí riziko vzniku sraženiny  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se zřetelem ke skutečnosti, že pokud se použije elektrolyt s chloridovými ionty v prostředí chloridu, pak se netvoří žádné kationty  $\text{Fe}^{3+}$ , kteréžto se tvoří v elektrolytu se síranovými ionty.

Vynález bude dále ilustrován pomocí obrázků a odkazů na ně a Příklady, které však neomezují působnost tohoto vynálezu.

Na obrázku 1 je znázorněna aparatura pro elektrolytické pokovování pásové oceli vrstvou, které obsahuje zinek, podle tohoto vynálezu a na obrázku 2 je znázorněna v detailu plynová difúzní anoda.

Na obrázku 1 je znázorněna pásová ocel (1) pokovovaná vrstvou obsahující zinek, která se produkuje v elektrochemickém článku (2), obsahujícím rotující válcovou katodu (3) a anodu (4). Uvedená anoda (4) je v případě, ukázaném na obrázku 1 anoda radiálního typu, avšak může to alternativně být plošná anoda. Rotující válcová katoda (3) a anoda (4) jsou spojeny na negativním, eventuálně na pozitivním pólu s přiváděným napětím (5).

Pásová ocel prochází kolem rotující válcové katody, která má funkci katody v elektrochemickém článku. Elektrolyt se dodává z mezizásobníku (6) mezerou mezi rotující válcovou katodou (3) a anodou (4), kterou mezi elektrodami protéká. Celý tento soubor je umístěn v nádrži (7). Na rotující válcové katodě (3) dochází k reakci (I), kdy se vylučuje vrstva obsahující zinek z elektrolytu, obsahujícího chloridové anionty, na povrch pásové oceli. Použitý elektrolyt, ochuzený o kationty zinku, se shromažďuje na dně nádrže (7) a odtahuje se potrubím (8) do cirkulační nádrže (9). Z této nádrže se elektrolyt čerpá pomocí čerpadla (10) do potrubí (11) a (12), kudy pokračuje do regenerátoru (13), kde se rozpouští zinek (14) a obohacuje se jím, přesněji kationty zinku, podle reakce (III). Takto obohacený elektrolyt o zinkové kationty, odchází do elektrochemického článku potrubím (15), cirkulační nádrží (9) a potrubím (10) a (16). V aparatuře ukázané schematicky na obrázku č.1 se tvoří plynný vodík jako výsledek reakce (III) a shromažďuje se v regenerátoru (13), popřípadě se promývá a dopravuje se potrubím (17) k anodě (4) a to tak specificky, aby toto místo na anodě (4) bylo odvráceno od katody (3) pro použití pro reakci (V). Anoda (4), použitá v této aparatuře je plynová difúzní vodíková anoda, jak již zde bylo uvedeno.

Na obrázku č. 2 je ukázáno schéma principu plynové difúzní vodíkové anody. Anoda (4) má hydrofobní část (18), kde se přivádí plyn obsahující vodík k anodě v místě, které je odvrácené od katody. Tato část je hrubě pórovitá. Ve speciálním zařízení sestává tato část z aktivního uhlí (19) rozptýleném na matrici z Teflonu (20) a jako hydrofobní část je použita s vrstvou z Carbon Felt (21) (Torag paper), což napomáhá jako nosič elektrodě a napomáhá konduktivitě.

Dále má anoda (4) hydrofilní část (22) s jemnými póry a katalyzátorem na straně elektrolytu. Ve specifickém provedení sestává hydrofilní část z aktivního uhlí (23) s platinou jako katalyzátorem (24), na matrici z Teflonu a její tloušťka je 70  $\mu\text{m}$  až 120  $\mu\text{m}$ . K reakci (V) dochází v jemných pórech trojím způsobem na rozmezí povrchu plynného vodíku, elektrolytu a aktivního uhlí (23). Působením katalyzátoru (24) se na tomto povrchu tvoří ionty  $\text{H}^+$ . Plyn, obsahující vodík, může být vodík nebo směs vodíku s jedním nebo více plyny nebo sloučenina vo-

díku jako je zemní plyn apod. Preferuje se však takový plyn, jehož základem je vodík.

Vynález bude nyní blíže vysvětlen pomocí Příkladu.

### Příklad provedení vynálezu

#### Příklad

V tomto Příkladu se elektrolyticky pokovovává pásová ocel vrstvou obsahující zinek za použití aparatur, znázorněných na obrázku č. 1 a na obrázku č. 2.

Ocelový pruh měl šířku 1 200 mm a pás se pohyboval rychlostí 100 m/min. Na tento pruh pásové oceli se nanáší zinková vrstva v množství 70 g/m<sup>2</sup>. Při této výrobě se použije elektrolyt obsahující zinkové a chloridové ionty a má hodnotu pH přibližně 2. Spotřeba vodíku H<sub>2</sub> na anodě je přibližně 32 kg za hodinu. Tato anoda sestává z porézního grafitu a na něm je jako katalyzátor platina. Zinek se dodává do elektrolytu z regenerátoru. Plynný vodík, vyvíjející se v regenerátoru (po promytí ve skrubru), se dodává k anodě.

Elektrolyt obsahuje tyto látky v uvedených koncentracích:

ZnCl <sub>2</sub>	135 g/l
NaCl	230 g/l
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	22,5 g/l

což poskytuje následující koncentrace iontů:

Zn <sup>2+</sup>	60 g/l
Cl <sup>-</sup>	250 g/l

Proudová hustota je 200 A/dm<sup>2</sup>, vzdálenost anoda/katoda je 2 mm a pokles napětí přes článek je 6 V.

Reakce (IV) na anodě je zcela potlačena.

Podobnými způsoby se úspěšně provádí elektrolytické pokovování při proudové hustotě v rozmezí od přibližně 100 A/dm<sup>2</sup> do 200 A/dm<sup>2</sup> a v rozmezí napětí asi od 3 V do 10 V. Vzdálenost mezi anodou a katodou může být asi tak od 8 mm do 12 mm. Typické podmínky při tomto způsobu elektrolytického pokovování

jsou: šířka pásu oceli přibližně od 1 000 mm do 1 600 mm, rychlost s níž se pohybuje ocelový pás přibližně od 70 m/min do 200 m/min a nanášená vrstva zinku přibližně od 30 g/m<sup>2</sup> do 100 g/m<sup>2</sup>. Výrobní kapacita při takovémto způsobu pokovování zinkem na výrobní lince může být přibližně 300 000 tun zinkem pokovované pásové oceli za rok, přičemž je určena proudovou usměrňovací kapacitou 1 000 kA.

#### Průmyslová využitelnost

Výhodný způsob elektrolytického pokovování pásové oceli vrstvou, obsahující zinek. Tento způsob je vhodný zvláště pro velké výrobní kapacity a pro kontinuální způsob pohybu pokovované pásové oceli.

PRIL.	URAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	27. IV 92	0 2 2 2 2 1 7
-------	----------------------------------	-----------	---------------

1. Způsob elektrolytického pokovování pásové oceli (1) kovovou vrstvou, která alespoň zčásti obsahuje zinek, v elektrochemickém článku s nerozpustnou anodou (4), přičemž pás oceli působí jako katoda, v y z n a č u j í c í s e t í m, že elektrolyt v článku obsahuje chloridové ionty a vodík ve formě plynného vodíku nebo plynu, který vodík obsahuje, a který je dodáván k anodě (4), přičemž na této anodě dochází k reakci:



přičemž uvedená reakce (V) převládá na anodě nad reakcí:

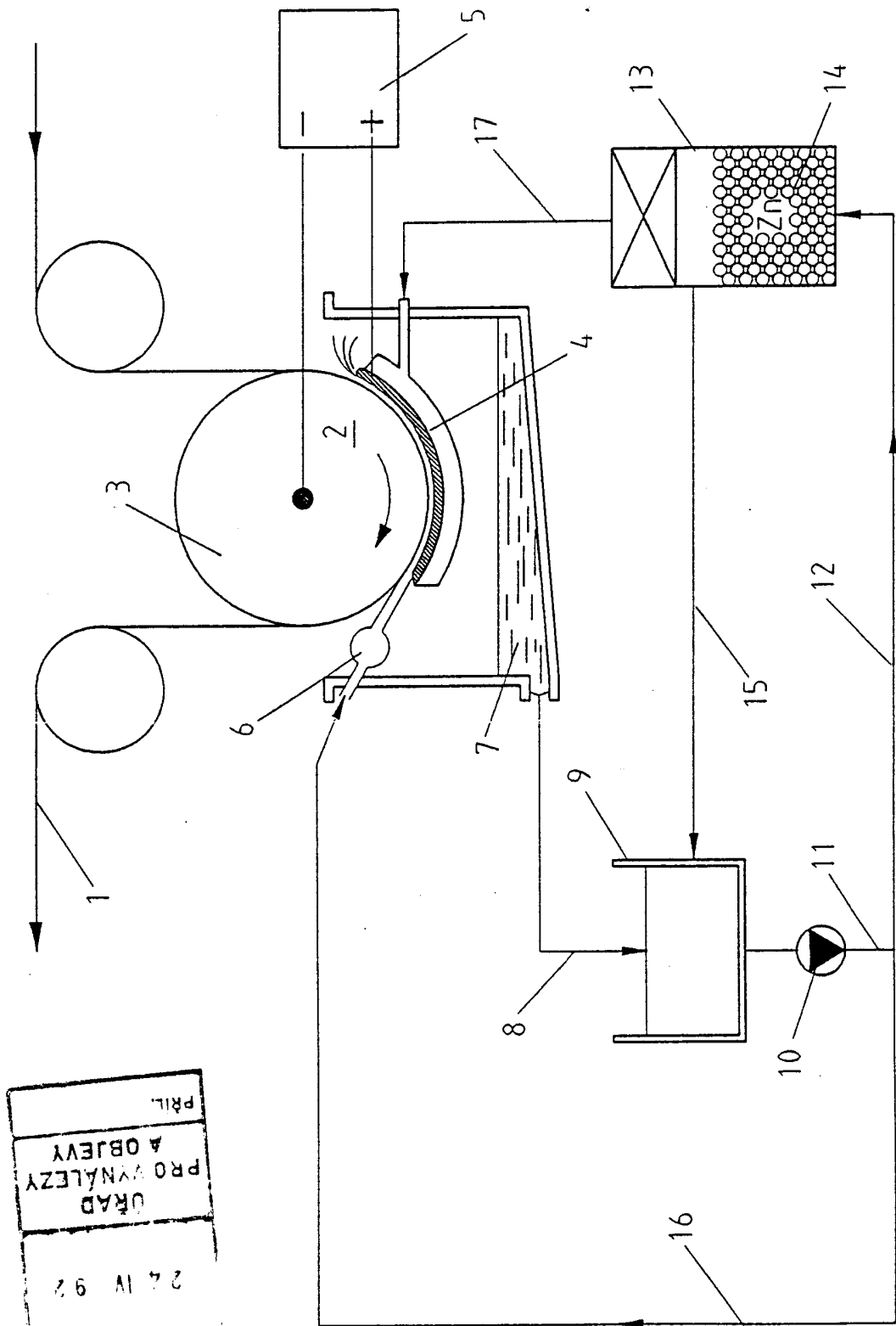


2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rychlost reakce (V) na anodě je alespoň třikrát vyšší než je rychlost reakce (IV).
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakce (IV) na anodě je zcela potlačena.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že k uvedené reakci (V) dochází na anodě za přítomnosti katalyzátoru, který působí na tuto reakci.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedená anoda je porézní, nesoucí katalyzátor a je vybavena pro napájení vodíkem nebo plynem, který obsahuje vodík a to na čelní ploše, která je obrácena směrem od uvedené katody, takže dochází ke kontaktu plynu s elektrolytem v pórech uvedené anody a na rozhraní plynu, elektrolytu a anody dochází působením uvedeného přítomného katalyzátoru k uvedené reakci (V).
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pokles napětí mezi anodou a katodou není větší než 10 V.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v němž je dále zahrnuto dodávání kationtů zinku do elektrolytu rozpouštěním zinku v regenerátoru s produkováním vodíku, přičemž vodík se dodává na anodu pro reakci (V).
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že uvedená kovová vrstva je vybrána ze skupiny, tvořené zinkem, zinkem-niklem a zinkem-železem.

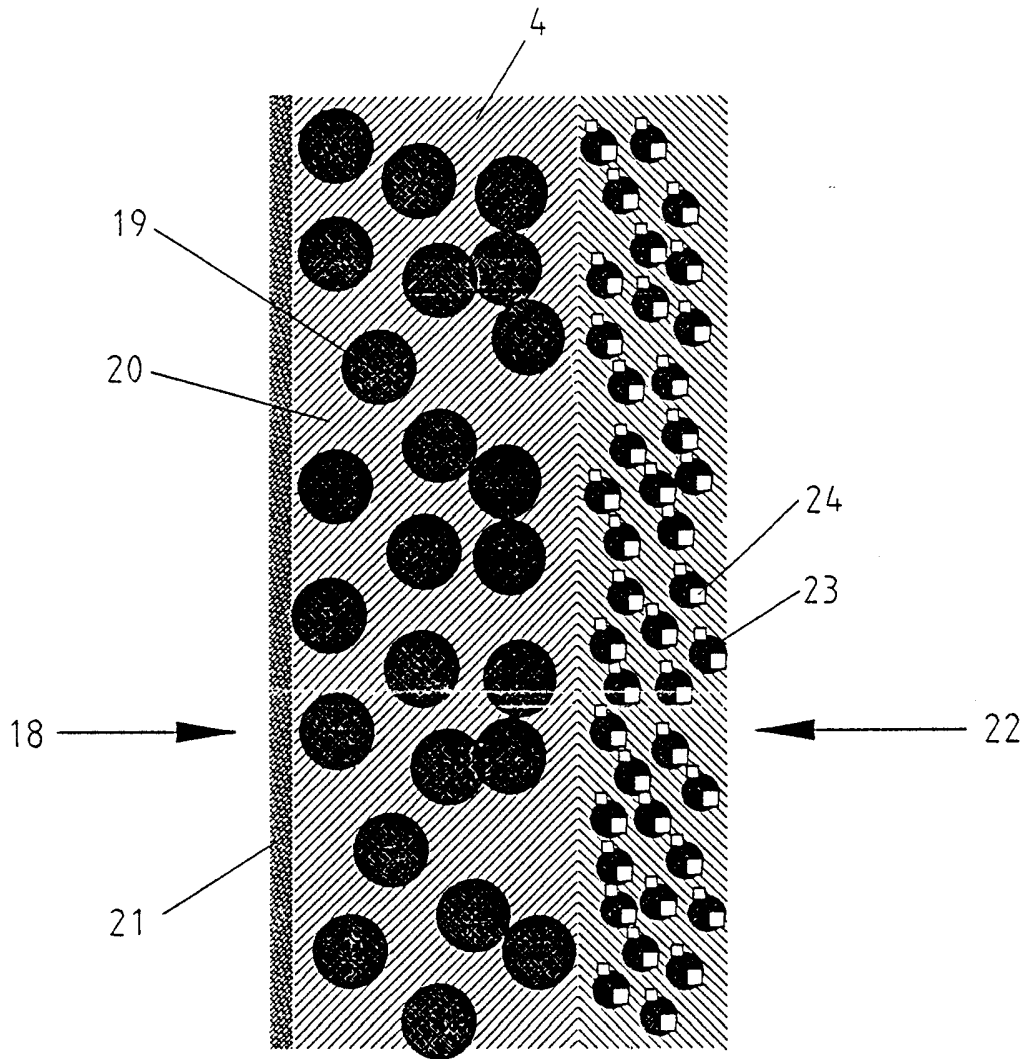
596-92

HO 760



Obr. 1

022247  
27 IV 92  
URAD  
PRO VYNALEZY  
A OBJEVY  
PRIL.



PRIL  
PROVNALÉZY  
URAD  
A OBJEVY  
27 IV 92  
022247