



# PATENT-SCHRIFT 1 42570

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	142 570	(44)	02.07.80	Int. Cl. <sup>3</sup>	3(51)	C 25 D 21/18
(21)	WP C 25 D / 211 734	(22)	22.03.79			

---

(71) siehe (72)

(72) Henniger, Stephanie; Teich, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Robotron, Zentrum für Forschung und Technik,  
Patentabteilung, 8012 Dresden, Leningrader Straße 15, PSF 330

---

(54) Verfahren zur Reduzierung des Carbongehaltes cyanidischer  
Bäder

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Carbonatgehaltes cyanidischer Bäder durch Ausfrieren mit dem Ziel, eine Senkung des Anteils an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf unter 25 g/l zu erreichen. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Bad während der gesamten Ausfrierzeit bewegungsfrei gehalten und damit ein an der Gefäßwandung fest haftender kompakter Niederschlag aus hydratisiertem Natriumcarbonat erzeugt wird, worauf Lösung und Niederschlag in an sich bekannter Weise getrennt werden.

## Verfahren zur Regenerierung cyanidischer Bäder

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Carbonatgehaltes cyanidischer Bäder durch Badregenerierung. Erforderlich wird dies, wenn sich durch Einwirkung des Luft-sauerstoffes im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit von der Badbewegung und damit von der Höhe des Durchsatzes Carbonate bilden und anreichern, wobei z.B. in Zinkbädern ab 60 bis 70 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Schichteigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden und die Stromausbeute stark abnimmt.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach Dettner/Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Band II, Carl Hanser Verlag München 1966 (S. 301) und Galvanotechnik, Band I, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portik KG., Leipzig 1949 (S. 265) ist ein Regenerieren durch Ausfrieren bekannt. Dabei wird in Zink-, Silber- oder Kupferbädern unter optimalen Temperaturbedingungen von  $-4^\circ\text{C}$  jedoch nur eine Senkung bis auf 63 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erreicht, so daß durch die geringe Absenkung ein sehr häufiges Regenerieren notwendig wird.

Es wird deshalb allgemein die Methode des Ausfällens angewendet, z.B. als Calciumcarbonat oder Lithiumcarbonat, wobei zur Verbesserung der Werte die Lösung vor dem Ausfällen etwas eingedampft werden kann. Durch das Ausfällen werden jedoch unerwünschte Fremdionen in das Bad eingebracht. Wei-

terhin muß das Bad filtriert werden. Beim Eindampfen entsteht darüber hinaus noch ein zusätzlicher hoher Aufwand.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Regenerieren cyanidischer Bäder mit einfachen Mitteln und möglichst hoher Senkung des Anteils an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung eines cyanidischen Elektrolyten aus einer sodareichen Lösung, durch das der Anteil an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter 25 g/l gebracht werden kann.

Das wird nach der Methode des Ausfrierens erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Bad während der gesamten Ausfrierzeit bewegungsfrei gehalten wird, wodurch überraschenderweise ein an der Gefäßwandung fest haftender kompakter Niederschlag aus hydratisiertem Natriumcarbonat erzeugt wird, so daß danach eine Rückgewinnung der regenerierten Lösung in bekannter Weise erfolgen kann. Der vorteilhafte Temperaturbereich liegt dabei zwischen + 3 °C und - 4 °C, die Zeitdauer des Ausfrierens allgemein zwischen 12 und 24 Stunden. Die Rückgewinnung ist durch Abhebern oder Dekantieren möglich. Durch die Bildung des Niederschlages in der beschriebenen kompakten Form ist damit ein überraschender Abfall des Carbonatgehaltes auf unter 25 g/l verbunden. Unter optimalen Bedingungen erreicht man sogar eine Reduzierung auf 16 g/l. Dadurch ist es nach einem weiteren Merkmal möglich, immer einen Teil des Elektrolyten auszufrieren und im Bad inzwischen die Elektrolyse fortzusetzen.

Jeder Carbonatniederschlag wird einzeln in wenig heißem Wasser gelöst. Durch erneutes Ausfrieren im einzelnen oder von mehreren Lösungen gemeinsam kann eingeschlossen gewesene Elektrolytflüssigkeit zur Wiederverwendung freigesetzt werden.

Dadurch spart man Entgiftungen ein, die wegen anhaftenden Cyanids sonst notwendig wären.

Die Erfindung bietet den Vorteil, daß man cyanidische Bäder mit geringem Aufwand konstant zwischen z.B. 20 und 60 g/l Natriumcarbonat halten kann. Sie führt zur Einsparung von Arbeitszeit und Chemikalien für Badneuansätze, zu einer Erhöhung der Qualität und Zuverlässigkeit der Metallüberzüge und zur Verbesserung des Umweltschutzes, da Arbeiten mit Giften und Entgiftungen eingespart werden.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1

250 l eines cyanidischen Zinkelektrolyten werden zubereitet. Mit 200 l davon wird ein galvanisches Bad betrieben, bis der Natriumcarbonatgehalt 58 g/l beträgt. Dann werden 50 l des Bades entnommen und bewegungslos bei 0 °C in einem Kühlschranks 24 Stunden lang ausgefroren. Die 50 l werden im Bad durch die carbonatfreie Reservelösung ersetzt. Dadurch sinkt der Carbonatgehalt im Bad auf 43,5 g/l. Im Laufe von 24 Stunden Elektrolyse erhöhe er sich auf 50 g/l. Nun werden 40 l aus diesem Bad entnommen und ihrerseits ausgefroren, während die überstehende Lösung des 1. Regenerats, die noch 20 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthalte, diese 40 l ersetzen. Der Gehalt im Bad beträgt jetzt 44 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usw. Die Carbonatrückstände werden wie im Beispiel 2 beschrieben weiterverarbeitet.

#### Beispiel 2

Einem handelsüblichen cyanidischen Kupfer-, Silber- oder Messingbad mit 70 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird mittels Kryostat über Kühlschlangen ohne Badbewegung Wärme entzogen. Innerhalb von 12 Stunden (z.B. über Nacht) kühlt es sich auf ca. - 2 °C ab. An der Gefäßwand und an den Kühlschlangen hat

sich ein fester Kuchen aus Natriumcarbonat gebildet. Die Badflüssigkeit wird in einen anderen Behälter umgepumpt und dort zur Elektrolyse verwendet. Der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Kuchen wird mit heißem Wasser gelöst und der Entgiftung zugeführt. Dabei erfolgt einzeln oder nach Vereinigung mehrerer derartiger Lösungen ein erneutes Ausfrieren, wobei eingeschlossen gewesene Elektrolytflüssigkeiten zur Wiederverwendung frei werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Reduzierung des Carbonatgehaltes cyanidischer Bäder durch Ausfrieren, gekennzeichnet dadurch, daß das Bad während der gesamten Ausfrierzeit bewegungsfrei gehalten und damit ein an der Gefäßwandung festhaftender kompakter Niederschlag aus hydratisiertem Natriumcarbonat erzeugt wird, worauf Lösung und Niederschlag in an sich bekannter Weise getrennt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Elektrolyse während des Ausfrierens kontinuierlich fortgesetzt wird, indem nur ein Teil des Bades für das Ausfrieren entnommen und sofort durch eine gleiche Menge einer regenerierten Lösung ersetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Niederschlag nach Auslösung in heißem Wasser zur Restgewinnung von Elektrolytflüssigkeit einem erneuten Ausfrieren ausgesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Rückgewinnung der Elektrolytflüssigkeit durch Abhebern oder Dekantieren erfolgt.