

Beitrag von Ralph Krauß,
Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG

SLOTLOY ZN „Generation VX“

SLOTLOY ZN 80 VX – SLOTLOY ZN 210 VX

Neue Technologie für alkalische Zink-Nickel Elektrolyte der Zukunft

Die Entstehung von Cyanid und organischen Abbauprodukten in alkalischen Zn-Ni Elektrolyten ist ein bekanntes Problem. Mit den neuen, von Schlötter zum Patent angemeldeten Verfahren der SLOTLOY ZN „Generation VX“ reduzieren sich diese unerwünschten Effekte auf ein Minimum

oder bleiben sogar ganz aus. Die Leistungsfähigkeit der Elektrolyte bleibt dauerhaft bestehen. Erreicht wird dieser Effekt durch den Einsatz eines neuen Zusatzsystems in Verbindung mit einer innovativen Anode.



1 Motivation

Beim Betrieb eines alkalischen Zink-Nickel Elektrolyten mit unlöslichen Anoden kommt es aufgrund der anodisch ablaufenden Teilreaktionen zwangsläufig zum Abbau der organischen Zusätze. Die organischen Additive können hierbei schrittweise bis zur Entstehung von Cyanid oxidiert werden.

Nachteilig hierbei ist der dadurch bedingte gesteigerte Bedarf an organischen Zusätzen. Zudem besteht die Gefahr, dass die Stromausbeute durch Anreicherung von Abbauprodukten abnimmt und insgesamt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens negativ beeinflusst.

Durch entstehendes Cyanid wird ein Teil des Nickels im Elektrolyten in einem äußerst stabilen Tetracyanonickelatkomplex maskiert. Das komplexgebundene Nickel steht damit für die Abscheidung an der Kathode nicht mehr zur Verfügung, sodass ein Mehrbedarf an teurem Nickel im Bad erforderlich ist. Des Weiteren gestaltet sich die Abwasserbehandlung von cyanidbelastetem Spülwasser deutlich aufwendiger (Bild 1).

In der Galvanotechnik wurden bereits verschiedene Ansätze entwickelt, um den Abbau der organischen Zusätze in alkalischen Zink-Nickel Elektrolyten zu verringern.

Hierzu zählt auch der Einsatz der relativ aufwendigen Membrantechnologie. Der Anodenraum wird bei dieser Technik durch eine Membran vom Kathodenraum getrennt. Der Anolyt besteht in der Regel aus einer Natronlauge- oder Schwefelsäure-Lösung. Dies ist zunächst mit einer hohen Anlageninvestition verbunden. Bei Altanlagen ist eine Umrüstung auf diese Technologie oft aus Platzgründen nicht möglich. Zudem ist die Effektivität bei Gestellanlagen begrenzt, da dort oftmals mit Innenanoden gearbeitet wird, welche nicht mit einer Membran geschützt werden können.

Eine andere Technologie stellt das Entfernen des gebildeten Tetracyanonickelatkomplexes mittels eines selektiven Spezialionenaustauscherharzes dar. Die laufenden Kosten sind jedoch erheblich, da das Harz teuer ist und eine einfache Regeneriermöglichkeit des Harzes nicht besteht. Dieses Verfahren kann eine Neubildung von Cyanid im Elektrolyten nicht verhindern, sondern lediglich bereits gebildetes Cyanid beseitigen.

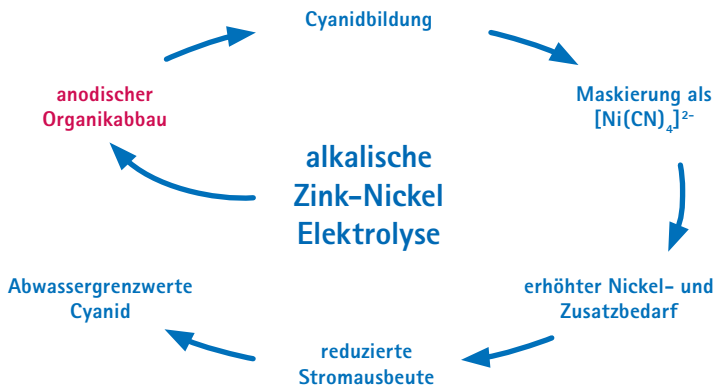


Bild 1: Schematischer Kreislauf der Cyanidentwicklung

2 Neuentwicklung SLOTOLLOY ZN VX Verfahren

Das F&E-Team der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG wählte deshalb einen anderen Weg und konzentrierte sich auf die Anoden selbst. Ist es möglich, die Cyanidbildung durch die Wahl des Anodenmaterials zu hemmen? Die Entwickler von Schlötter testeten verschiedene Materialien und erzielten schließlich mit einer neuen Anode, die nun unter dem Namen Spezialanode VX 1 vertrieben wird, so vielversprechende Ergebnisse, dass sie im Februar 2017 ein Patent anmeldeten.

Die unter dem Handelsnamen SLOTOLLOY ZN 80 VX (Gestellverfahren) und SLOTOLLOY ZN 210 VX (Trommelverfahren) geführten alkalischen Zink-Nickel Elektrolyte werden mit speziellen Anoden (Spezialanode VX 1) und einem optimiert abgestimmten organischen Zusatzsystem angeboten. Mit diesem Konzept konnte nachweislich der Abbau einzelner organischer Additive deutlich verringert werden. Die Cyanidbildung im Elektrolyten wurde auf ein extrem niedriges Niveau gesenkt.

3 Vorteile durch innovative Problemlösung

Die sich hieraus ergebenden Vorteile sind im Praxiseinsatz mehrfach bestätigt worden:

- geringe Cyanidbildung
- reduzierter Organikbedarf
- reduzierter Nickelbedarf
- gleichbleibend hohe Stromausbeute und Prozessstabilität
- konstant hohe Abscheidengeschwindigkeit und Produktivität
- vereinfachte Abwasserbehandlung und bessere Umweltverträglichkeit

Vergleichend durchgeführte Dauerversuche im Schlötter Technikum zeigten nach 1000 Ah/l Elektrolytbelastung unterschiedliche Elektrolytfarben. Während der innovative SLOTOLLOY ZN 210 VX Elektrolyt lediglich leichte Farbveränderungen besaß, wies der konventionell betriebene SLOTOLLOY ZN 210 Elektrolyt bereits eine deutlich bräunliche Verfärbung auf.

Dies ist rein optisch bereits ein Zeichen dafür, dass bei den neuen SLOTOLLOY ZN VX Elektrolyten weniger organische Abbauprodukte anfallen (Bild 2).

In Versuchen konnte aufgezeigt werden, dass während der Belastung bis 1000 Ah/l beim neuen Trommelbeschichtungsverfahren SLOTOLLOY ZN 210 VX eine durchweg höhere Stromausbeute vorlag.



Bild 2: Elektrolytproben sind zur besseren Verdeutlichung 1:10 mit Wasser verdünnt

SLOTOLOY ZN „Generation VX“

SLOTOLOY ZN 80 VX - SLOTOLOY ZN 210 VX · Neue Technologie für alkalische Zink-Nickel Elektrolyte der Zukunft

Die effektive Abscheidengeschwindigkeit lässt sich beispielweise bei 1 A/dm² kathodischer Stromdichte um ca. 10 % erhöhen. Dies bestätigt die verbesserte Produktivität des neuen Verfahrens (Bild 3).

Zudem konnte in vergleichend durchgeführten Dauerversuchen im Schlötter Technikum beim Gestellelektrolyten SLOTOLOY ZN 80 VX aufgrund der reduzierten Cyanidmenge und des geringeren

Beim neu entwickelten Gestellelektrolyten ist die Toleranz gegenüber Anbrennungen bei komplexgeformte Bauteilen sehr hoch und bleibt auf diesem Niveau.

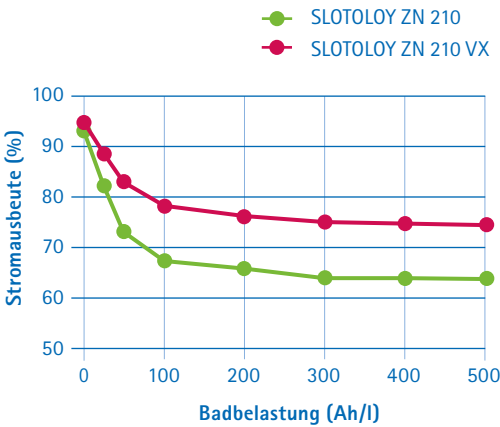


Bild 3: Vergleichende Stromausbeutewerte bei $i_k = 1 \text{ A/dm}^2$ (8 g/l Zn, 1 g/l Ni, 110 g/l NaOH)

Organikverbrauchs nach 100 Ah/l Elektrolytbelastung eine deutlich glänzendere Abscheidung im Bereich mittlerer bis hoher Stromdichte nachgewiesen werden (Bild 4 und Bild 5).

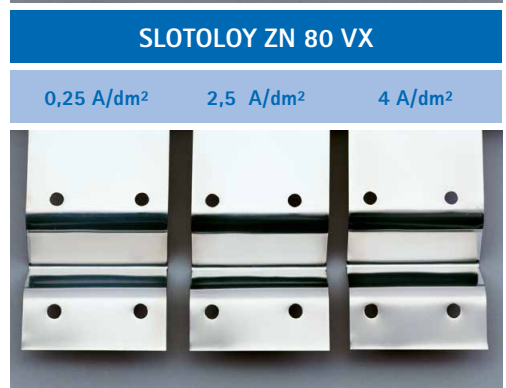
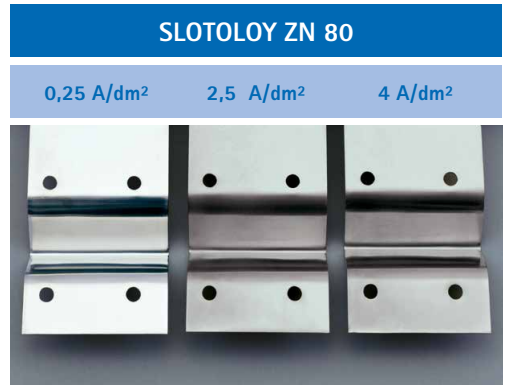


Bild 4: Vergleichende Laborblechreihe nach 100 Ah/l Elektrolytbelastung



Bild 5: Vergleichende Hullzellenbleche nach 100 Ah/l (Zellstrom 2 A) Elektrolytbelastung, deutlich glänzendere Abscheidung bei Einsatz von SLOTOLOY ZN 80 VX

4 Positive Praxiserfahrungen

Erste Praxiserfahrungen bei Kunden konnten die im Schlötter Technikum gesammelten Erfahrungen bestätigen bzw. sogar übertreffen. Die Ergebnisse der analytischen Baduntersuchungen zusammen mit praktischen Abscheidungsversuchen in Abhängigkeit der Elektrolytbelastung sind bis zu einer Belastung von 400 Ah/l bei einem neuangestellten SLOTOLOY ZN 210 VX Kundenbad in anschließender Tabelle aufgeführt (Bild 6). Die amperestundenabhängige Dosierung beschränkt sich bei den SLOTOLOY ZN VX Typen auf lediglich drei Zusätze. Aufgrund der geringeren Badalterung sind die Verbrauchsmengen der Zusätze sehr konstant und tragen dazu bei, die Verfahren wirtschaftlich zu betreiben.

Die Stromausbeute kann bei diesen Verfahren sehr konstant gehalten werden. Dies führt auf lange Sicht zu stabilen prozesssicheren Abscheide-

raten, was wiederum ein sehr wirtschaftliches Arbeiten zur Folge hat. Da das Nickel dadurch in seiner abscheidefähigen, kationischen Form zur Verfügung steht und nicht als komplexgebundenes Tetracyanonickelat maskiert ist, kann mit deutlich weniger Nickel im Bad eine konstante Nickeleinbaurate in die Schicht realisiert werden (Bild 7).

Belastung (Ah/l)	0	50	200	400
Zink (g/l)	7,5	7,3	7,0	7,5
Nickel (g/l)	1,0	0,9	0,8	1,0
NaOH (g/l)	118	107	110	106
Cyanid (mg/l)	0	30	35	30
Komplexbildner 1 (ml/l)	100	105	109	115
Komplexbildner 2 (ml/l)	30	28	32	30
Glanzzusatz (ml/l)	0,2	0,2	0,3	0,2

Bild 6: Konstante Analysenwerte beim Praxisbad SLOTOLOY ZN 210 VX

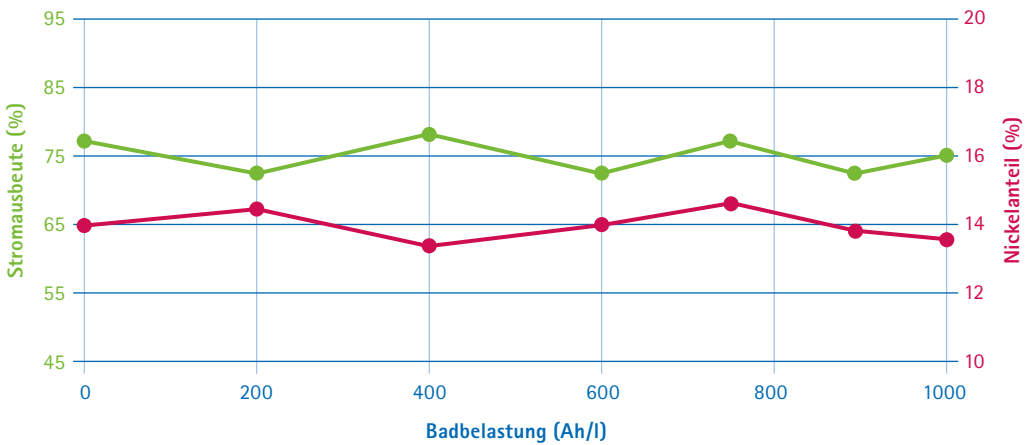


Bild 7: Dauerhaft hohe Prozesssicherheit mit SLOTOLOY ZN 210 VX (Angaben bei 1 A/dm²)

SLOTOLLOY ZN „Generation VX“

SLOTOLLOY ZN 80 VX - SLOTOLLOY ZN 210 VX · Neue Technologie für alkalische Zink-Nickel Elektrolyte der Zukunft

5 Problemlose Umstellung von bestehenden Schlötter Verfahren

Eine Umstellung von bereits im Betrieb befindlichen SLOTOLLOY ZN 80 oder SLOTOLLOY ZN 210 Praxiselektrolyten auf die neuen Verfahren ist möglich und wurde bereits mehrfach erfolgreich durchgeführt. Der Cyanidgehalt wurde im Betrieb mit den neuen Spezialanoden VX 1 und dem optimierten Zusatzsystem reduziert. Im Zuge dessen konnte kontinuierlich der Nickelgehalt im Elektrolyten gesenkt werden (Bild 8). Dadurch wurden erhöhte Verschleppungsverluste von teurem Nickel verringert. Durch Umstellung der Praxiselektrolyten auf die neue Technologie konnte die Produktivität der Verfahren erheblich verbessert werden.

6 Zusammenfassung und Fazit

Abschließend sind nochmals alle wesentlichen Innovationsmerkmale und die daraus resultierenden Vorteile, welche Verfahren mit hoher Produktivität und gleichbleibender Beschichtungsqualität garantieren, zusammengefasst (Bild 9).

Den Anwendern stehen nun mit dem Gestellverfahren SLOTOLLOY ZN 80 VX und dem Trommelverfahren SLOTOLLOY ZN 210 VX zwei sehr wirtschaftliche alkalische Zink-Nickel Elektrolyte für die Zukunft zur Verfügung.

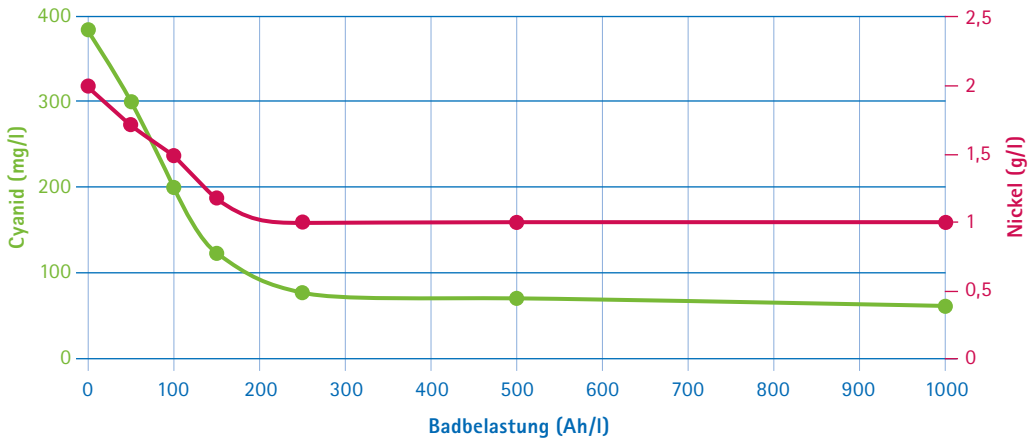
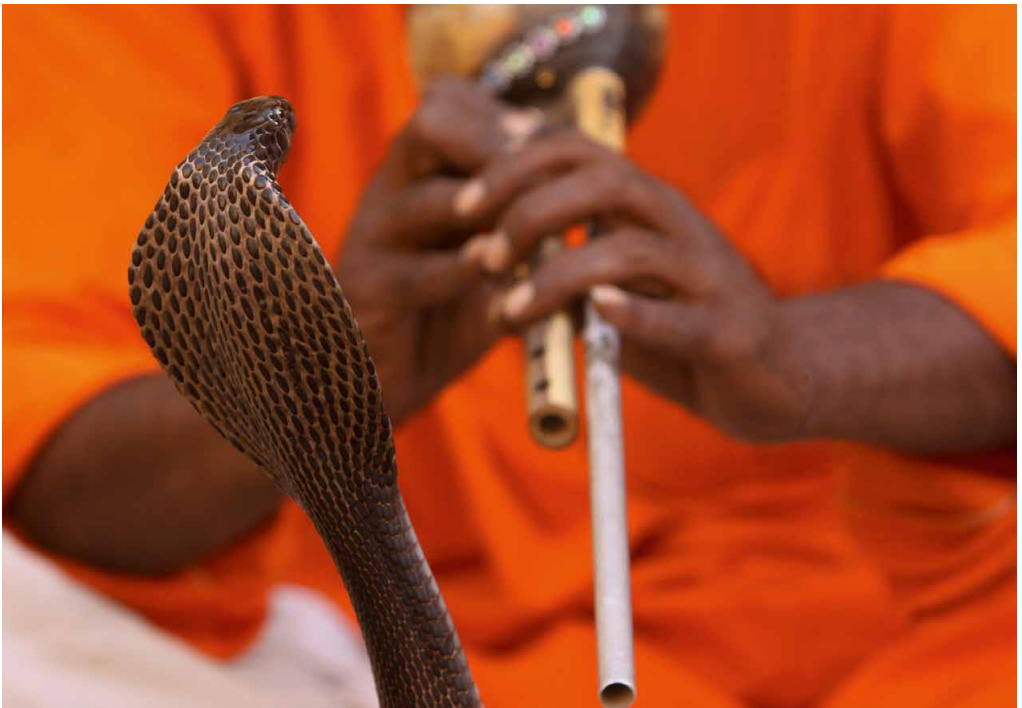


Bild 8: Analysenverlauf von Cyanid und Nickel nach Praxisbadumstellung SLOTOLLOY ZN 210 VX

Für Fragen und detaillierte Informationen steht Ihnen unser kompetentes weltweit verfügbares Serviceteam gerne jederzeit zur Verfügung.

Innovationsmerkmale	Stand der Technik	SLOTOLLOY ZN VX
Chemiekosten · Abbau Organ. Zusätze · Nickelbedarf	★★	★★★ weniger Organikabbau; niedrigere Nickelkonzentration im Bad
Stromausbeute	★	★★ Gestellbad: ca. 5 – 7% höher Trommelbad: 5 – 10% höher
Abscheidgeschwindigkeit	★★	★★★ ca. 5 – 20 % höher (wg. höherer Stromausbeute und geringerer Alterung des Elektrolyten)
Kosten Verschleppung	★	★★ reduziert, da weniger Nickel notwendig
Investitionskosten bei Umrüstung	○	★★★ keine zusätzlichen Kosten
Cyanidbildung	★	★★★ deutliche Hemmung der Cyanidbildung

Bild 9: Zusammenfassung Innovationsmerkmale



Immer unter Kontrolle.

Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG

Talgraben 30
73312 Geislingen/Steige
Deutschland

T +49 (0) 7331 205-0

F +49 (0) 7331 205-123

info@schloetter.de

www.schloetter.de



DIN EN ISO 9001:2008
DIN EN ISO 14001:2004
DIN EN ISO 50001:2011

