

14.12.2022

riag Zn 231

Cyanidisches Glanzzinkverfahren

Eigenschaften

- erzeugt hochglänzende Niederschläge über den gesamten Stromdichtenbereich
- sowohl für Gestell- und besonders gut für Trommelbetrieb geeignet
- hervorragende Streu- und Deckfähigkeit
- applizierte Schichten können sehr gut passiviert werden
- aufgrund des variablen Metall- und Cyanidgehalts der Lösung kann der Prozess in einem breiten Spektrum eingesetzt werden
- enthält keine Aldehyde, daher sind höhere Betriebstemperaturen möglich
- hohe Wirtschaftlichkeit bei geringem Verbrauch machen das Verfahren zu einem herausragendem Cyan-Zink Glanzsystem

Ansatzwerte

	niedrig	mittel	hoch
Zinkoxid (ZnO)	12,5 g/L	25 g/L	45 g/L
Natriumcyanid (NaCN)	25 g/L	60 g/L	110 g/L
Natriumhydroxid (NaOH)	70 g/L	50 g/L	30 g/L
riag Zn 231 Brightener (3.0 x)	1 – 1,5 mL/L	1 – 1,5 mL/L	1 – 1,5 mL/L
riag Zn 235 Purifier	0 – 1 mL/L	0 – 1 mL/L	0 – 1 mL/L

In $\frac{2}{3}$ des vorgesehenen Volumens werden die notwendige Menge an Natriumhydroxid und Natriumcyanid gelöst. Vorsicht, es entsteht eine starke Wärmeentwicklung. Es sind unbedingt Schürzen, Handschuhe und vor allem eine Schutzbrille zu tragen.

Anschliessend wird das Zinkoxid ergänzt. Dies sollte unter starkem Rühren vor sich gehen. Nun wird mit Wasser auf das Endvolumen aufgefüllt und bis zum vollständigen Lösen aller Chemikalien gerührt. Nach dem Abkühlen wird **riag Zn 235 Purifier** (vorverdünnt 1:10) zugesetzt, um ev. vorhandene Verunreinigungen auszufällen. Nach der Zugabe von 1 – 1,5 mL/L **riag Zn 231 Brightener (3.0 x)** ist der Elektrolyt betriebsbereit.

Beim Ansatz mit Zinkcyanid ergeben sich folgende Mengen:

	niedrig	mittel	hoch
Zinkcyanid	18 g/L	36 g/L	65 g/L
Natriumcyanid	12 g/L	25 g/L	65 g/L
Natriumhydroxid	80 g/L	75 g/L	70 g/L
riag Zn 231 Brightener (3.0 x)	1 – 1,5 mL/L	1 – 1,5 mL/L	1 – 1,5 mL/L
riag Zn 235 Purifier	0 – 1 mL/L	0 – 1 mL/L	0 – 1 mL/L

In $\frac{2}{3}$ des vorgesehenen Volumens werden die notwendige Menge an Natriumhydroxid, anschliessend das Natriumcyanid gelöst. Vorsicht, es entsteht eine starke Wärmeentwicklung. Es sind unbedingt Schürzen, Handschuhe und vor allem eine Schutzbrille zu tragen.

Anschliessend wird das vorher mit etwas Wasser angeteigte Zinkcyanid zugesetzt und unter starkem Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen des Elektrolyten werden 0 – 1 mL/L **riag Zn 235 Purifier** (vorverdünnt 1:10) zugesetzt, um evtl. vorhandene Verunreinigungen auszufällen.

Nach der Zugabe von 1 – 1,5 mL/L **riag Zn 231 Brightener (3.0 x)** ist der Elektrolyt betriebsbereit.

Sollwerte

	niedrig	mittel	hoch
Zink	8 – 12 g/L	15 – 25 g/L	30 – 40 g/L
Natriumcyanid	15 – 30 g/L	30 – 60 g/L	75 – 110 g/L
Natriumhydroxid	80 – 90 g/L	70 – 80 g/L	65 – 75 g/L
Verhältnis NaCN/Zn	1,5 – 2,2 : 1	2,0 – 3,0 : 1	2,5 – 3,0 : 1

Betriebsparameter

Temperatur:	18 – 40 °C (bei niedrigeren Temperaturen sollten die Stromdichten geringer sein, bei höheren Temperaturen steigt der Verbrauch an Glanzzusatz an und die Streufähigkeit wird reduziert)
Anoden:	Zink 99,99 %, Stahlbleche
Stromdichte:	Gestell: 2 – 6 A/dm ² Trommel: 0,5 – 3 A/dm ²
Stromspannung:	Gestell: 2 – 8 V Trommel: 6 – 16 V
Abscheiderate:	Gestell: ca. 0,6 µm/min bei 3 A/dm ² Trommel: ca. 0,2 µm/min bei 1 A/dm ²
Bewegung:	Kathodenbewegung (Gestell- oder Trommelbewegung) empfohlen, keine Lufteinblasung (zur Vermeidung von Cyanidnebel und Karbonatbildung)
Elektrolytbehälter:	SM-Stahlwannen mit Hartgummi- oder Kunststoffauskleidung, Kunststoffwannen

Heizung:	Falls erforderlich, Porzellan- oder mit Eisen überzogene Tauchbadwärmer				
Kühlung:	Bei starker Belastung notwendig und/oder empfohlen zum Ausfrieren von Natriumcarbonat				
Filtration:	Für Hochleistungselektrolyte sehr empfehlenswert				
Unterhalt:	Analysieren Sie regelmässig Zink, Natriumcyanid, Natriumhydroxid und Natriumcarbonat (überschüssiges Natriumcarbonat ausfrieren) Natriumcyanid und Natriumhydroxid entsprechend den Analysen ergänzen Pro 1 kg NaOH werden bis zu 0,1 L riag Zn 235 Purifier dosiert riag Zn 231 Brightener (3.0 x) mit Hilfe von Hull-Zelltests einstellen.				
Verbrauch:	Die Zusätze werden sowohl durch Verschleppung als auch elektrochemisch, d.h. durch anodische und kathodischen Vorgänge verbraucht. Die Verbräuche je 10 kWh können somit prozessbedingt variieren. <table> <tr> <td>riag Zn 231 Brightener (3.0 x)</td> <td>0,3 – 1,5 L/10 kWh</td> </tr> <tr> <td>riag Zn 235 Purifier</td> <td>je nach Einschleppen von metallischen Verunreinigungen</td> </tr> </table>	riag Zn 231 Brightener (3.0 x)	0,3 – 1,5 L/10 kWh	riag Zn 235 Purifier	je nach Einschleppen von metallischen Verunreinigungen
riag Zn 231 Brightener (3.0 x)	0,3 – 1,5 L/10 kWh				
riag Zn 235 Purifier	je nach Einschleppen von metallischen Verunreinigungen				

Zur Erzielung gleichmässiger Niederschläge sind regelmässige Zugaben von **riag Zn 231 Brightener (3.0 x)** notwendig. Eine Dosierung über einen Ah-Zähler und eine Dosierpumpe ist vorzusehen.

Eine regelmässige Kontrolle des **riag Zn 235 Purifier** mittels Bleiacetatpapier (muss sich leicht nach kurzem Eintauchen bräunlich verfärben) ist wichtig. Bleibt das Bleiacetatpapier weiss, sind 0,5 – 1 mL/L **riag Zn 235 Purifier** (vorverdünnt 1:10) zuzugeben.

Wirkungsweise der Elektrolytbestandteile

Zink

Eine Erhöhung des Zinkgehalts reduziert Anbrennungen, verringert aber die Streufähigkeit. Ein Mangel an Zink erzeugt Anbrennungen.

Natriumcyanid

Ein Überschuss an Cyanid verringert die Abscheidegeschwindigkeit und erhöht die Tiefenstreuung. Zu hohe Konzentrationen sind zu vermeiden, da dies zu verzögerten Haftungsproblemen führen kann. Ein Mangel an Cyanid führt zu verringerter Anodenlöslichkeit sowie zu unterdrückter Glanz- und Metalltiefenstreuung.

Natriumcarbonat

Überschüssiges Carbonat verringert das Arbeitsfenster des Verfahrens sowie den Glanzgrad, so dass mehr **riag Zn 231 Brightener (3.0 x)** benötigt wird. Ausserdem kann dies u.U. für passive Anoden verantwortlich sein, die zu einer schlechten Stromverteilung im Elektrolyten und einer zu geringen Zinkauflösungsrate führen.

Natriumhydroxid

Dient als Leitsalz und Komplexbildner zugleich. Ein Überschuss an Hydroxid beschleunigt die Zinkauflösung sehr stark. Ein Mangel an Hydroxid erzeugt Anbrennungen im hohen Stromdichtenbereich.

riag Zn 231 Brightener

Eine Überdosierung an **riag Zn 231 Brightener (3.0 x)** führt zu einer fleckigen, stumpfen Zinkabscheidung im Bereich niedriger bis mittlerer Stromdichte, die Stromausbeute wird verringert und in extremen Fällen kann es zu verzögerter Blasenbildung kommen. Ein Mangel an Additiv führt zu matten Abscheidungen.

riag Zn 235 Purifier

Fremdmetalle wie Cu, Pb, Cd, Sn und Ni verschlechtern den Glanzgrad und das Aussehen der Zinkschicht und sollten mit dem **riag Zn 235 Purifier** entfernt werden.

riag Zn 235 Purifier wird vorverdünnt (1:10) zugesetzt, um die Ausfällung von Zink zu vermeiden.

Chrom(VI) Verunreinigungen sind zu vermeiden. Sie verringern die Stromausbeute, den Glanzgrad und die Streufähigkeit. Die Passivierbarkeit und das Aussehen der applizierten Schicht wird stark beeinträchtigt. Abhilfe: Reduktion mit Natriumdithionit zu Cr(III) mit anschließender Ausfällung.

Umweltschutz/Sicherheitshinweise

Die Abwässer müssen den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend aufbereitet werden, bevor diese in die Kanalisation gelangen. Bitte beachten Sie das Sicherheitsdatenblatt und die allgemeinen Anweisungen für den Umgang mit Chemikalien. Chemikalien dürfen nicht unter 10 °C gelagert werden.

Haftung

Die vorliegende Betriebsanleitung wurde unter Berücksichtigung des Stands der Technik sowie der geltenden Normen erstellt und beruht auf langjährigen Erkenntnissen und Erfahrungen von riag. Das Einhalten dieser Betriebsanleitung und der beschriebenen Methoden beim Kunden/Anwender können von riag nicht überwacht werden. Das Arbeiten mit Produkten von riag muss den örtlichen Verhältnissen entsprechend angepasst werden. Insbesondere bei Nichtbeachtung der vorliegenden Betriebsanleitung, unsachgemässer Anwendung der Methoden, eigenmächtigen technischen Veränderungen, fehlender oder mangelhafter Wartung der technischen und notwendigen Geräte/Apparaturen und beim Einsatz von nichtqualifiziertem Personal übernimmt riag keine Haftung für Schäden, Verluste oder Kosten. Für durch riag oder ihre Erfüllungsgehilfen entstandene Schäden haftet riag nur bei Vorsatz oder grober Fahrlässigkeit.

riag behält sich zudem das Recht vor, ohne vorherige Mitteilung Änderungen bezüglich der Produkte, Methoden und Betriebsanleitung vorzunehmen.

Wir liefern und leisten zu den im Internet unter www.riag.ch einsehbaren Allgemeinen Lieferbedingungen der Vereinigung Lieferfirmen für Oberflächentechnik VLO (Link „AGB“, Dokument „Allgemeine Lieferbedingungen“, Version 5/2018), die wir Ihnen auf Anforderung auch gerne zusenden.

Auf dieses Geschäft findet das materielle Schweizer Recht (Obligationenrecht) unter Ausschluss des Kollisionsrechts und völkerrechtlicher Verträge, insbesondere des Wiener Kaufrechts, Anwendung.

riag Oberflächentechnik AG
Murgstrasse 19a
CH-9545 Wängi
T +41 (0)52 369 70 70
F +41 (0)52 369 70 79
riag.ch
info@riag.ch

Analytik (Analysemmethode)

Probenvorbereitung

An einer gut durchmischten Stelle Probe entnehmen, ggf. auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Bei vorhandener Trübung absetzen lassen und dekantieren oder über Faltenfilter filtrieren.

Zink

Reagenzien:	0,1 mol/L Na ₂ EDTA Pufferlösung (100 g/L NaOH und 240 mL/L 98 % Essigsäure in DI Wasser) Xylenolorange, (Mischung aus 1 % in KNO ₃).
Durchführung:	5 mL Elektrolytlösung in 250 mL Becherglas pipettieren, 100 mL DI Wasser zugeben 20 mL Pufferlösung (Abzug / Blausäure) und 1 Spatelspitz Xylenolorange zugeben. Titrieren mit 0,1 mol/L Na ₂ EDTA von rot nach gelb
Berechnung:	Zink (g/L) = Verbrauch in mL x 1,307

Freies Cyanid

Reagenzien:	0,1 mol/L Silbernitratlösung 10 % Kaliumjodidlösung 25 % Ammoniaklösung
Durchführung:	5 mL Bad in einen 300 mL Erlenmeyerkolben pipettieren 40 mL deion. Wasser zugeben 5 mL Ammoniak zugeben 5 mL Kaliumjodidlösung (Indikator) zugeben Mit Silbernitratlösung titrieren, nach jeder Zudosierung intensiv durchmischen, um den gefällten Niederschlag (Silbercyanid) zu lösen, bevor wieder neues Silbernitrat zugegeben wird Der Endpunkt ist erreicht, sobald die erste bleibende Trübung sichtbar ist. Besser sichtbar auf dunkler Unterlage
Achtung	Titration stets unter gleichen Bedingungen durchführen. Erhöhte Temperatur oder grössere Verdünnung ergeben höhere Analysenresultate.
Berechnung:	NaCN (g/L) = Verbrauch in mL x 1,96

Natriumhydroxid

Reagenzien:	0,5 mol/L Schwefelsäure 0,1 % Tropaeolinlösung 0
Durchführung:	5 mL Elektrolytlösung in 250 mL Becherglas pipettieren 100 mL DI Wasser zugeben, 5 Tropfen Tropaeolinlösung und titrieren mit 0,5 mol/L Schwefelsäure von orange-braun nach gelb
Berechnung:	$\text{NaOH (g/L)} = \text{Verbrauch in mL} \times 7,98$

Natriumcarbonat

Reagenzien:	10 % Bariumchloridlösung 1 mol/L Salzsäure 1 mol/L Natriumhydroxidlösung 0,1 % Methylorange wässrig
Durchführung:	10 mL Elektrolytlösung in 250 mL Becherglas pipettieren 100 mL DI Wasser zugeben und zum Sieden erhitzen. 50 mL Bariumchloridlösung zugeben, 30 s weiterrühren. Niederschlag über einen feinen Filter abnutschen und mit heissem deion. Wasser nachspülen, bis das Waschwasser alkalifrei ist (Kontrolle mit pH-Papier.) Niederschlag mit Filter in 250 mL Becherglas geben 100 mL heisses DI Wasser zugeben, 30,0 mL 1 mol/L Salzsäure zupipettieren und rühren. 5 Tropfen Methylorangelösung zugeben und überschüssige Salzsäure mit 1 mol/L Natronlauge von rot nach orange-gelb titrieren.
Berechnung:	$\text{Natriumcarbonat (g/L)} = (30 - \text{Verbrauch in mL NaOH 1 mol/L}) \times 5,3$