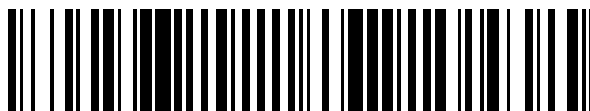


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 338**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 21/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2009 E 09771297 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2358927**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para limpiar baños galvánicos para metalizar metales**

30 Prioridad:

18.11.2008 DE 102008058086

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.04.2013

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

KARAGÖL, SERDAR, TURAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 402 338 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para limpiar baños galvánicos para metalizar metales

Naturaleza de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para limpiar baños galvánicos para metalizar metales, en particular baños de aleación cinc-níquel alcalinos, usando intercambiadores iónicos con el fin de prolongar la vida de los electrolitos y retirar cualquier producto de descomposición no deseado.

Antecedentes de la invención

10 Se usan los revestimientos de cinc-níquel en todas las aplicaciones que requieren una protección superficial de elevada calidad cuando se encuentran sometidos a corrosión. El campo convencional de aplicación es la fabricación de automóviles para los componentes que se usan en el compartimiento del motor, sistemas de frenos y en el compartimiento del tren de aterrizaje. Por este motivo, más recientemente se han usado los electrolitos de cinc-níquel alcalinos como se ha publicado en los documentos US 4.889.602 y US 6.755.960 que tienen, por ejemplo, la siguiente composición de electrolito:

Tabla 1: Depósito de electrolito de un electrolito de cinc-níquel

Óxido de cinc	ZnO	11,3 g/l
Sulfato de níquel hexahidrato	NiSC ₄ *6H ₂ O	4,1 g/l
Hidróxido de sodio	NaOH	120 g/l
Poletilenamina (agente de formación de complejos)	p.e. (C ₂ H ₅ N) _n	5,1 g/l

15 Las aminas del electrolito actúan como agentes de formación de complejos para los iones níquel. Los agentes de formación de complejos son constituyentes de numerosos procedimientos galvánicos y químicos que se usan en la separación de metales. Normalmente, el electrolito de cinc-níquel es accionado mediante ánodos de níquel insolubles. El contenido de cinc se mantiene constante añadiendo una fuente apropiada de iones cinc y el contenido de níquel se mantiene constante añadiendo una fuente de iones níquel. El color del electrolito cinc-níquel, no obstante, varía desde azul-púrpura hasta marrón, después de un determinado tiempo de operación.

20 Después de un determinado tiempo de operación, se forman nitrilos (denominados cianuros unidos orgánicamente que pueden contener nitrilos así como isonitrilos) e iones cianuro en los electrolitos de cinc-níquel por oxidación anódica a partir de los agentes de formación de complejos que contienen aminas. El problema de la contaminación por cianuro requiere la sustitución continua de los electrolitos y un tratamiento especial de las aguas residuales que, a su vez, afecta significativamente a los costes de operación del electrolito. Tras varios días, o semanas, existe un aumento apreciable de la decoloración y la separación en dos fases. La fase superior es marrón oscuro. Esta fase provoca problemas considerables cuando se revisten las piezas de trabajo, por ejemplo, la distribución no uniforme del espesor de revestimiento o formación de ampollas. La retirada continua o desnatado de esta segunda fase marrón resulta por tanto absolutamente esencial. Esta operación requiere una cantidad considerable de tiempo y dinero. La formación de la segunda fase encuentra su origen en el concepto de que las aminas, en una solución alcalina en los ánodos de níquel, se transforman en nitrilos (cianuros unidos orgánicamente). No obstante esto significa que, debido a la descomposición de las aminas, es necesario mantener la adición de agentes de formación de complejos lo que, a su vez, aumenta los costes de producción.

35 Se describen varios procedimientos en la técnica anterior para reducir la concentración de cianuros.

El procedimiento de limpieza con carbono activado es un procedimiento común que se usa en el electrometalizado para retirar impurezas orgánicas en los electrolitos de níquel. Se determinan las cantidades usadas de carbono activado en los ensayos preliminares. Las cantidades usadas más frecuentemente para la limpieza con carbono activado son de 2-5 g/l. Se añade carbono activado a una temperatura de entre 50-60 °C. Una vez añadido, el electrolito se agita de forma intensa. Tras aproximadamente media hora, se absorben las sustancias absorbibles y se filtran. No obstante, la desventaja del presente procedimiento es que se retiran todos los constituyentes orgánicos de los electrolitos. Para los electrolitos de cinc-níquel esto significa que se retiran no solo los productos de descomposición sino también todos los demás constituyentes orgánicos tales como, por ejemplo, abrillantadores y agentes de formación de complejos.

45 La publicación EP 1 344 850 A1 presenta un dispositivo para reducir la acumulación de cianuro separando el ánodo del electrolito alcalino usando una membrana de intercambiador iónico. Esta separación evita una reacción de las aminas sobre los ánodos de níquel y, por tanto, también cualquier reacción secundaria no deseada. De este modo, se evitan también las reacciones secundarias que tienen lugar, los problemas de evacuación, la formación de una segunda fase y el impacto negativo sobre la calidad de la capa de cinc-níquel metalizada. Por tanto, ya no resulta

necesario sustituir el baño y consumir tiempo y dinero para el desnatado de la segunda fase formada. El electrolito de cinc-níquel actúa como catolito. El medio del compartimiento del ánodo que se separa usando la membrana de intercambiador iónico anteriormente mencionada, es conocido como el anolito, pudiéndose usar en este caso ácido sulfúrico o ácido fosfórico. La desventaja del presente procedimiento es el uso de una membrana de intercambiador iónico costosa y que exige un elevado mantenimiento, que no se puede usar para todos los baños comunes de metalizado.

La publicación EP 0 601 504 B1 describe la limpieza de baños galvánicos para la separación de metales usando resinas absorbedoras de polímeros. De forma similar al tratamiento con carbono activado, la desventaja es que se retiran no solo los productos de descomposición, sino también todos los demás constituyentes orgánicos tales como, por ejemplo, abrillantadores y agentes de formación de complejos.

Descripción de los dibujos:

Figura 1: unidad de regeneración de intercambiador iónico

Figura 2: montaje de célula de Hull

Figura 3: procedimiento y efecto de regeneración usando una combinación de un intercambiador iónico y la congelación de carbonato de sodio

Figura 4: comparación de la distribución de espesor de capa de diferentes electrolitos de cinc-níquel.

Descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es retirar de forma selectiva el cianuro y los nitrilos que se han formado durante el procedimiento de metalizado, a partir de los electrolitos. De manera sorprendente, usando resinas de intercambio iónico que son capaces de unirse a los iones cianuro, resultó posible retirar no solo los iones cianuro sino también los nitrilos del baño. El uso de las resinas de intercambio iónico para este fin específico es desconocido en la técnica anterior.

En los electrolitos de cinc-níquel alcalinos con agentes de formación de complejos que contienen aminas (por ejemplo, polietilenamina), se forma un compuesto de nitrilo durante la operación. La desventaja del producto de descomposición es que a medida que aumenta la vida del electrolito o que aumenta el producto de descomposición, se forma una segunda fase oleosa y cerosa. La formación del producto de descomposición es responsable de la pérdida de agentes de formación de complejos costosos y la formación de cianuro altamente tóxico. A partir de los agentes de formación de complejos que contienen aminas, se forman nitrilos (R-CN, esto siempre incluye isonitrilos, R-NC), inicialmente en la reacción oxidativa en el ánodo, que posteriormente reacciona de forma adicional para formar iones de cianuro (CN⁻).

Estos problemas conducen a una menor eficacia y a la pérdida de calidad de la capa metalizada. En la presente memoria, la eficacia es la parte porcentual de la corriente total introducida para metalizar una cantidad definida de metal. Para contrarrestar una eficacia reducida, normalmente se aumenta la densidad de corriente, lo que a su vez, sin embargo, acelera la velocidad de descomposición del agente de formación de complejos hasta nitrilo (R-CN) y cianuro. Los ensayos han demostrado que la segunda fase contiene grandes cantidades de cianuro, metal y carbonato de sodio (Na₂CO₃). Por tanto, se asume que estos productos de descomposición se ven influenciados por el nitrilo o que existen juntos a medida que la concentración continúa aumentando y forma una segunda fase. Desde un punto de vista procedimental, resulta difícil separar la segunda fase ya que el líquido del baño está en constante movimiento. Además, esto también significa una pérdida constante de iones de metal complejados y otros aditivos preciosos que también se encuentran en esta fase. Por tanto, es un objetivo de la presente invención retirar de forma selectiva el cianuro y el cianuro orgánicamente unido (nitrilo) del electrolito.

La reducción de cianuro orgánicamente unido sería apreciable en el cambio del contenido del carbono orgánico total encontrado en la solución del procedimiento. No obstante, esto también significaría que se pierden otros constituyentes orgánicos vitales, tales como abrillantadores y agentes orgánicos de formación de complejos, en el electrolito. Si se diera el caso de que se retiran los abrillantadores del electrolito, esto afectaría considerablemente a la calidad óptica de la capa metalizada. Una reducción del contenido de compuestos de nitrilo y cianuro aumentaría posteriormente la eficacia.

De acuerdo con la presente invención, es preciso retirar el cianuro y el cianuro orgánicamente unido usando una resina de intercambio iónico.

Se usan las resinas de intercambio iónico para retirar sustancias tóxicas o aniones o cationes interferentes del agua residual. La ventaja del presente procedimiento es que no requiere una precipitación o destrucción química, ya que se pueden retirar las sustancias interferentes del agua residual sin que se produzca modificación. Las resinas de intercambio iónico son sustancias orgánicas moleculares superiores. La fase rígida e insoluble presenta contraiones susceptibles de intercambio sobre la misma. Estos son contraiones susceptibles de intercambio y que se pueden mover fácilmente, normalmente iones hidrógeno o iones hidroxilo. Por tanto, la regeneración de los baños de procedimiento galvánico es un procedimiento apropiado para ampliar la vida de los electrolitos mediante la retirada de aniones y cationes interferentes. La operación discontinua es un procedimiento para el intercambio iónico. Las resinas del intercambiador iónico entran en contacto con la solución de electrolito en un receptáculo. El

procedimiento termina tan pronto como exista un equilibrio de intercambio entre los contraiones del intercambiador y los iones cargados de forma similar de la solución de electrolito. Si se tienen que retirar iones adicionales del electrolito usando las resinas de intercambiador iónico, es preciso añadir nuevas resinas. Las resinas se filtran una vez que se ha establecido el equilibrio.

5 El procedimiento en columna es el procedimiento más común usado en el laboratorio. En este caso, la resina de intercambiador de iones se carga como relleno en una columna. A continuación, se realizan todas las operaciones necesarias en el relleno que ha sido creado. Se distinguen dos técnicas de trabajo diferentes, concretamente el trabajo con una capa de líquido decreciente y creciente. Con la capa de líquido decreciente, el electrolito fluye a través de la columna de arriba a abajo y con la capa de líquido creciente de abajo a arriba. El llenado de la columna es una operación directa. En primer lugar, se transfiere la resina en su forma actual hasta un vaso de precipitados que contiene agua destilada para hinchar las resinas. Esta operación es necesaria para evitar la rotura de la columna y para evitar que la columna quede rellena de forma densa a medida que se hinchan las resinas. Normalmente, dos horas es suficiente para que las resinas se hinchen. A continuación, se introduce la resina en la columna al tiempo que se garantiza que la resina que ya se encuentra en forma de capas, está cubierta con agua en todo momento. Esto es necesario con el fin de evitar cualquier efecto de burbujas de aire. Se retira cualquier exceso de agua constantemente de la columna. Finalmente, una vez que se ha llenado la resina, se coloca una pieza de guata de algodón a través de la parte superior del relleno. Los siguientes sub-procedimientos se deben realizar durante el ciclo de operación de una columna de intercambiador iónico.

1. Cargar (intercambio iónico)
- 20 2. Lavar el relleno del intercambiador
3. Regenerar
4. Lavar el relleno del intercambiador

El lavado entre operaciones resulta necesario para retirar cualquier residuo de reactivos de la columna del intercambiador iónico. Durante el procedimiento de regeneración, el relleno del intercambiador se transforma hasta su estado original (estado no cargado). Si se tiene que recuperar de nuevo el ion sometido a intercambio durante el intercambio iónico, es retirado por el intercambiador iónico mediante elución con un líquido apropiado. De acuerdo con la invención, la solución del procedimiento fluye a través de las resinas del intercambiador iónico, de modo que los cianuros son captados por los grupos de anclaje a través de interacciones y los aniones hidróxido son liberados en los electrolitos. Sorprendentemente, también se pueden retirar de este modo los compuestos de nitrilo.

30 Cada resina de intercambiador iónico que sea capaz de unir iones cianuro, se puede usar dentro del marco de la presente invención. Las resinas de intercambio iónico apropiadas para unir iones cianuro se describen, por ejemplo, en Ludwig Hartinger: Handbuch der Abwasser - und Recyclingtechnik, 2ª ed., 1991 en las páginas 352-361. De acuerdo con el párrafo 5.2.3.3.4 y la Tabla 5.1 se pueden someter a intercambio aniones como cianuro utilizando resinas de intercambio aniónico fuertemente alcalinas. Dichas resinas comprenden resinas preparadas a partir de poliacrilamida que posee grupos de amonio cuaternario. Dicho material de resina está disponible en el mercado y, por ejemplo, se describe en la Tabla 13 (página 89) de: Robert Kunin, Ion Exchange Resins, reimpresión de 1985. Las resinas de base fuerte cuaternarias comprenden Amberlite IRA-400 (Rohm & Hass Co), Amberlite IRA-401 (Rohm & Haas Co.), Amberlite IRA-410 (Rohm & Hass Co.), Dowex 1 (Nalcite SBR) (Dow Chemical Co.), Dowex 2 (Nalcite SAR) (Dow Chemical Co.).

40 Todas las resinas son capaces de unir nitrilos.

A modo de ejemplo, se realizaron ensayos para usar las resinas de intercambiador iónico Lewatit MonoPlus M600 y MonoPlus M500 producidas por Lanxess Deutschland GmbH. Estas resinas son intercambiadores aniónicos extremadamente alcalinos que tienen aminas cuaternarias como grupo funcional. La matriz es un poliestireno reticulado. La densidad aparente es de 680 g/l, siendo el tamaño eficaz de grano de 0,62 mm.

45 Un dispositivo usado para realizar el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende un receptáculo (1) para albergar el baño de cinc o de aleación de cinc, un sistema (2) de bombas conectado, que está conectado con el dispositivo (4) de intercambiador iónico para albergar el baño de cinc o de aleación de cinc, que tiene un intercambiador iónico (5) y un dispositivo (7) de recogida para el baño de cinc o de aleación de cinc transportado a través de la resina (5) del intercambiador iónico que puede ser idéntico al receptáculo (1).

50 La Figura 1 muestra el procedimiento en columna con una capa de líquido mayor de acuerdo con una realización de la presente invención. En la parte inferior de la columna (4) hay una frita de vidrio, cerámica o plástico, o un registro de pulverización o polo de pulverización o tamiz (6) a través del cual puede fluir la solución de procedimiento de manera uniforme a través de la resina (5) del intercambiador iónico. La resina (5) del intercambiador iónico está embebida en la columna. En el extremo superior de la columna, existe un frita o tamiz (3) de vidrio, cerámica o plástico. Esto es para evitar que las resinas se muevan hacia arriba y para garantizar que únicamente es la solución de procedimiento la que atraviesa. En el receptáculo (1) de recogida que se usa para el baño galvánico para la separación de metales, se transporta la solución de procedimiento contaminada a través de la columna usando una bomba (2) de tubo de goma. Una vez que la solución de procedimiento ha pasado a través de la columna, se recoge en un receptáculo (7) que puede ser idéntico al receptáculo (1). El dispositivo usado para el procedimiento de

5 metalizado comprende, como se muestra en las figuras 1 y 3, un receptáculo (1) para albergar el baño de cinc o de aleación de cinc, un sistema de bomba (2) conectado, que se encuentra conectado con el dispositivo (4) de intercambiador iónico para albergar el baño de cinc o de aleación de cinc, que contiene una resina (5) de intercambiador iónico y un dispositivo (7) de recogida para que el baño de cinc o de aleación de cinc pase a través de la resina (5) del intercambiador iónico, que puede ser idéntico al receptáculo (1).

La resina (5) del intercambiador iónico del dispositivo (4) de intercambiador puede ser un registro de pulverización, un polo de pulverización o un tamiz.

De manera general, el receptáculo (1) es equivalente al baño de cinc o de aleación de cinc y consiste en al menos un ánodo, un cátodo (el sustrato a revestir) y una fuente de tensión.

10 Además, puede existir también - como se muestra en la Figura 3 - un dispositivo (8) de congelación entre el receptáculo (1) y el dispositivo (4) de intercambiador iónico para enfriar la solución y separar un sólido de carbonato de sodio. El dispositivo (8) de congelación incluye una unidad (9) de enfriamiento para enfriar la solución hasta una temperatura que se encuentra preferentemente por debajo de 10 °C, más preferentemente entre 2-5 °C y una salida (10) para separar el carbonato de sodio cristalizado.

15 También puede existir un receptáculo (11) entre el dispositivo (8) de congelación y el intercambiador iónico (4) para albergar el baño de cinc o de aleación de cinc que ha sido limpiado de carbonatos.

No fue posible regenerar las resinas Lewatit MonoPlus M600 y M500 usando una solución de hidróxido de sodio. Se necesita un anión más fuerte para intercambiar los aniones de cianuro unidos. De acuerdo con la invención, la propuesta es transformar las resinas del intercambiador iónico de nuevo en su forma de cloruro. No se pueden usar ácidos fuertes tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl) ya que esto formaría inmediatamente ácido cianhídrico tóxico. Durante los ensayos de regeneración de las resinas, se usó cloruro de sodio para separar el cianuro de las resinas y transformar las resinas de nuevo en la forma de cloruro. Se llevó la solución de regeneración con cloruro de sodio hasta un intervalo de pH muy alcalino (valor de pH > 10) con un 0,5 % en peso de hidróxido de sodio, ya que los cianuros se pueden descomponer rápidamente por debajo de este valor de pH y formar ácido cianhídrico tóxico. Se examinaron los ensayos de regeneración usando tres concentraciones diferentes de cloruro de sodio (6, 12 y 18 % en peso, Tablas 2-7). Se realizó la operación de regeneración a una velocidad lineal de 5 m/h. Se usó un litro de solución de cloruro de sodio para la regeneración y se transportó a través del relleno del intercambiador iónico. Se tomaron cuatro partes de fracciones de muestra que tenían un volumen de 250 ml cada una y se analizó el contenido de diferentes parámetros de electrolito, se comparó y se evaluó. Se usaron los datos del análisis para calcular la cantidad de cianuro que se había unido a la resina y que se eluyó a través del procedimiento de regeneración. En referencia a la Tabla 2: se usó un volumen total de 1 l de solución de regeneración con un 6 % en peso de NaCl para eluir el cianuro (incluyendo el nitrilo orgánico) de la columna que contenía Lewatit MonoPlus M600. La Muestra 1 es un análisis de los primeros 250 ml de solución de regeneración usada para eluir el cianuro de la columna, la Muestra 2 la segunda parte de los 250 ml, la Muestra 3 la tercera parte de los 250 ml y la Muestra 4 la cuarta parte de los 250 ml, dando un total de 1 l de eluyente. La cantidad de cianuro total en 1 l de eluyente es de 1,525 mg. Se realizó lo mismo para otros ciclos de regeneración de acuerdo con las Tablas 3-7.

Los resultados muestran que es beneficioso usar soluciones con un elevado contenido de ión de cloruro para regenerar las columnas.

40 Tabla 2: Lewatit MonoPlus M600 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 6 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M600	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	1,8	0,450
Muestra 2	1,5	0,375
Muestra 3	1,5	0,375
Muestra 4	1,3	0,325
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		1,525

ES 2 402 338 T3

Tabla 3: Lewatit MonoPlus M500 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 6 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M500	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	3,6	0,900
Muestra 2	3,7	0,925
Muestra 3	2,9	0,725
Muestra 4	2,2	0,550
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		3,100

5

Tabla 4: Lewatit MonoPlus M600 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 12 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M600	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	7	1,750
Muestra 2	6,5	1,625
Muestra 3	6,5	1,625
Muestra 4	6,5	1,625
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		6,626

Tabla 5: Lewatit MonoPlus M500 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 12 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M500	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	18,0	4,500
Muestra 2	8,5	2,125
Muestra 3	8,5	2,125
Muestra 4	6,2	1,550
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		10,300

ES 2 402 338 T3

Tabla 6: Lewatit MonoPlus M600 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 18 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M600	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	35	8,75
Muestra 2	41	10,25
Muestra 3	44	11,00
Muestra 4	45	11,25
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		41,25

Tabla 7: Lewatit MonoPlus M500 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 18 % en peso de la solución de NaCl

Regeneración de Lewatit MonoPlus M500	Concentración de Cianuro	Cantidad de cianuro en 250 ml de volumen de muestra
	[mg/l]	[mg/volumen de muestra]
Muestra 1	17	4,25
Muestra 2	18	4,50
Muestra 3	17	4,25
Muestra 4	17	4,25
A partir de 100 ml de resina, cantidad eluida de cianuro ->		17,25

- 5 Los ensayos en los que se aumentó la temperatura (temperatura del flujo en el vaso de precipitados 55 °C, temperatura media en la columna de intercambiador iónico 35 °C) han demostrado que el hecho de conseguir la temperatura correcta redujo significativamente el requisito del medio de regeneración. La solución usada tenía una concentración de iones cloruro de sodio de un 18 % en peso.

10 Tabla 7b): Lewatit MonoPlus M600 - Determinación de la cantidad eluida de cianuro, regeneración con un 18 % en peso de solución de NaCl.

Caudal volumétrico	Temperatura	Concentración (NaCl + NaOH)	Capacidad de elución	Volumen de solución de regeneración
[BV/h]	[°C]	[%]	[mg de cianuro / por litro de solución de regeneración]	[BV]**
33	TA	18+5	42	238
2,5	TA	18+5	119	84
2,5	55° C en las primeras pasadas, 35 °C en la columna	18+5	310	33
2,5	55° C en las primeras pasadas, 35 °C en la columna	18+5	312	32
2,5	55° C en las primeras pasadas, 35 °C en la columna	18+5	286	35

[BV/h] = volumen del lecho por hora
[BV] = volumen del lecho

El electrolito envejecido que se pretende regenerar, si es posible, debería estar lo más próximo posible al estado original (lote nuevo). Normalmente, los lotes nuevos de electrolitos alcalinos de cinc-níquel tienen una eficacia de un 70 % para una densidad de corriente de 1 A/dm². En el electrometalizado, con el fin de evaluar el efecto de regeneración, se puede usar el ensayo de célula de Hull y existe la opción de determinar la eficacia del electrolito usando la ley de Faraday. Basado en la distribución de espesor de capa del electrolito, es posible evaluar la bondad del efecto de regeneración, usando una resina de intercambio iónico. Se usa la célula de Hull para determinar los efectos de los parámetros del baño (por ejemplo, temperatura, valor de pH, composición de electrolito, ausencia o excedente de aditivos, limpieza, impurezas procedentes de metales pesados) sobre la propiedad de la capa metalizada dependiendo de la densidad de corriente.

Debido a que en la célula de Hull el cátodo es diagonal con respecto al ánodo (véase la Figura 2), existe una distribución de densidades de corriente en el cátodo. Esto hace posible examinar el efecto de la densidad de corriente en un experimento individual. De manera comprensible, la densidad de corriente es más elevada en el borde más próximo al ánodo que en el borde alejado del ánodo (Figura 2). Por tanto, la calidad de las superficies revestidas, es decir, la composición, el espesor, la uniformidad y otras propiedades, depende principalmente de la composición del electrolito y de las condiciones de metalizado. Los factores de calidad clave son la composición del electrolito y los parámetros de corriente que se deben controlar para garantizar un revestimiento de elevada calidad. La composición del electrolito desempeña un papel importante en este caso. Cada aditivo individual del electrolito tiene influencia sobre las propiedades del electrolito y de la capa metalizada. Con el fin de obtener la calidad de capa deseada, la concentración de los constituyentes del electrolito debe estar dentro de ciertos límites. La mayoría de los electrolitos contienen, además de los constituyentes inorgánicos, aditivos adicionales de tipo orgánico. Estos constituyentes orgánicos están diseñados para ejercer influencia en las propiedades de la capa que es objeto de metalizado. Esto incluye, por ejemplo, abrillantado, nivelación, dureza, ductilidad y capacidad de poder cubrición. Se realizó el ensayo de célula de Hull para examinar el aspecto de la capa metalizada y de la composición de cinc-níquel. Los ensayos se realizaron con la célula de Hull sobre un electrolito nuevo, un electrolito envejecido y sobre un electrolito que había sido regenerado usando resinas de intercambio iónico. Este ensayo está diseñado para proporcionar una indicación de la eficacia de un posicionamiento próximo al estado original (lote nuevo). Se puede usar la célula de Hull para establecer el modo en el que las pérdidas producidas durante el procedimiento de intercambio iónico afectan a la tasa de metalizado. No obstante, los aditivos únicamente funcionan de manera eficaz si se usan en una determinada concentración y composición.

De manera cualitativa, evaluando visualmente el brillo de las placas revestidas, se puede decir que la reducción del contenido de COT (Carbono Orgánico Total), como se muestra en las Tablas 8 y 9, se debe a la reducción de la concentración de nitrilo y a la de los agentes de formación de complejos que contienen aminas.

Preferentemente, el procedimiento de intercambio iónico se puede realizar junto con la congelación del carbonato de sodio para aumentar adicionalmente la eficacia del procedimiento e igualar el rendimiento de metalizado de un electrolito no envejecido. Se puede transportar la solución de electrolito a través de un dispositivo de enfriamiento tanto antes como después del tratamiento en la columna de resina de intercambio iónico (véase la Figura 3). Durante el enfriamiento, se forma una fase de carbonato de sodio que se puede separar. Preferentemente, en primer lugar, el electrolito viejo se trata en la unidad de congelación y posteriormente en la unidad de resina de intercambio iónico.

Ejemplos Operacionales

Se realizaron los ensayos en un electrolito para metalizar aleaciones de cinc-níquel de acuerdo con la Tabla 1.

Para el presente ensayo, se hincharon 100 ml de resina en agua completamente desalinizada durante dos horas y posteriormente se introdujeron en el interior de la columna. Antes del procedimiento de carga, se regeneró Lewatit MonoPlus M600 usando una solución de hidróxido de sodio al 2 % en peso para transformar las resinas en la forma-OH. Para Lewatit MonoPlus M500, esto se hizo usando una solución de hidróxido de sodio al 3 % en peso. El procedimiento de carga se realiza de acuerdo con los valores indicados por el fabricante. En la práctica, es habitual indicar el procedimiento de carga en volumen del lecho por hora (BV/h). Este valor, a su vez, se refiere a la cantidad embebida de resina que está embebida en la columna. De manera general, la carga tiene lugar a 10 BV/h. Basándose en la cantidad de resina usada por los inventores (100 ml), el caudal volumétrico es de 1000 ml/h. Esto representa una tasa de 1,51 m/h y está dentro del intervalo de valores especificado por el fabricante. Antes de realizar los ensayos, se tomó una muestra de referencia del electrolito de cinc-níquel que se iba a regenerar (la Muestra 0 en las tablas corresponde a un electrolito envejecido). En el ensayo preliminar que se realizó para examinar la selectividad de las resinas de intercambiador iónico, se transportaron 100 ml de electrolitos alcalinos de cinc-níquel a través de la columna del intercambiador iónico, tomándose fracciones de muestra de 250 ml cada quince minutos (Muestras 1-4 en las Tablas 8 y 9).

Posteriormente, se examinó el contenido de los constituyentes diferentes en las fracciones de muestra y se compararon entre sí. Se examinaron el contenido de metal, el contenido de hidróxido de sodio, el contenido de carbonato de sodio, el contenido de sulfato de sodio, el contenido de agentes de formación de complejos, el contenido de COT y el contenido total de cianuro de las muestras. Las Tablas 8 y 9 muestran los resultados del ensayo.

Tabla 8: Resultados del ensayo del procedimiento de carga para Lewatit MonoPlus M600 (electrolito envejecido)

Lewatit MonoPlus M600			Muestra 0	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
			Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo
			[min]	[min]	[min]	[min]	[min]
			0	0-15	15-30	30-45	45-60
Cinc	Zn	[g/l]	12,4	11,9	12,0	12,1	12,0
Níquel	Ni	[g/l]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Hidróxido de sodio	NaOH	[g/l]	94,5	78,9	94,7	95,5	94,1
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	[g/l]	56,6	58,8	59,2	57,8	58,3
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	[g/l]	4,50	4,73	4,77	4,51	4,70
Agente de formación de complejos	-	[ml/l]	140	132	135	138	135
Cianuro Total	CN-	[mg/l]	92,0	5,2	5,1	5,2	4,8
COT	-	[g/l]	45,8	40,0	44,2	44,0	44,0

Tabla 9: Resultados de ensayo del procedimiento de carga para Lewatit MonoPlus M500

Lewatit MonoPlus M500			Muestra 0	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
			Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo
			[min]	[min]	[min]	[min]	[min]
			0	0-15	15-30	30-45	45-60
Cinc	Zn	[g/l]	11,5	7,7	11,4	11,7	11,5
Níquel	Ni	[g/l]	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4
Hidróxido de sodio	NaOH	[g/l]	147	140	148	146	149
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	[g/l]	72,1	60,4	71,6	71,2	72,8
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	[g/l]	7,69	5,48	7,59	7,52	8,19
Agente de formación de complejos	-	[ml/l]	137	97	128	132	131
Cianuro Total	CN-	[mg/l]	75,0	17,0	7,5	7,6	7,7
COT	-	[g/l]	42,9	25,9	40,8	41,6	42,2

- 5 Los valores de las Tablas 8 y 9 muestran que las concentraciones de contenido de metal son prácticamente constantes y que no cambian significativamente. La concentración de níquel permanece sin modificación y no fluctúa. La concentración de hidróxido de sodio disminuye ligeramente al principio. El motivo para ello es que las resinas no se pudieron transformar completamente a la forma OH- durante el procedimiento de regeneración. Por tanto, las resinas todavía fueron capaces de absorber iones hidróxido. No obstante, de nuevo la
- 10 concentración de hidróxido de sodio, adopta el mismo orden de magnitud que el de la Muestra 0 y permanecen

prácticamente igual. El contenido de carbonato de sodio y de sulfato de sodio permanece prácticamente sin modificación.

Existe una clara reducción en cianuro y una reducción todavía menos significativa para COT.

5 El ensayo demuestra que la resina Lewatit MonoPlus M600 conserva el cianuro de interferencia de la solución de procedimiento. El ensayo también demuestra que de ningún modo se ha alcanzado la capacidad de absorción de la resina y que el contenido de cianuro disminuyó incluso tras 60 minutos. En comparación con Lewatit MonoPlus M500, resulta evidente que la concentración de cianuro viene inicialmente acompañada de una reducción en la concentración de cinc, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio y el agente de formación de complejos en la primera fracción (Muestra 1). La concentración de níquel permanece prácticamente constante durante todo el período de ensayo.

10 Los ensayos de células de Hull se realizaron para examinar el aspecto de la capa metalizada y de la composición de cinc-níquel. Los ensayos se realizaron con un célula de Hull sobre un electrolito nuevo, sobre un electrolito envejecido y sobre un electrolito que había sido regenerado usando intercambiadores iónicos. Este ensayo está diseñado para proporcionar una indicación de cómo de importante es un posicionamiento próximo al estado original (electrolito no envejecido). Se puede usar la célula de Hull para establecer cómo pueden afectar las pérdidas durante el procedimiento de intercambio iónico a la tasa de metalizado.

Se llenó la célula de Hull con 250 ml de electrolito como en la Tabla 1. Se usó un ánodo de níquel como ánodo. Una vez que se hubo limpiado la placa de célula de Hull, se aplicó una corriente de 1 amperio. El tiempo de revestimiento fue de quince minutos.

20 El intervalo de baja densidad de corriente (véase la Figura 2) muestra un resultado de metalizado uniforme y brillante. El electrolito que se trató usando la resina de intercambiador iónico Lewatit MonoPlus M600 reveló una superficie brillante y uniforme a lo largo de todo el espectro de densidad de corriente. La evaluación de la superficie debería clasificarse como brillante. Por tanto, se puede confirmar que el procedimiento de intercambio iónico que se usa para retirar cianuro del electrolito de cinc-níquel alcalino mejora significativamente el aspecto de la capa metalizada. No obstante, más importante es el descubrimiento de que el aspecto no se vio empeorado en ningún caso, lo que indicó que no se retiraron los aditivos orgánicos, que son responsables del aspecto del depósito, del baño de metalizado mediante el procedimiento de intercambio iónico.

25 Esto también conduce a la conclusión de que la reducción del contenido de COT se debe a la reducción del agente orgánico de formación de complejos y al cianuro orgánicamente unido (nitrilo). Se obtuvo el mismo resultado usando un electrolito que se trató con la resina de intercambiador iónico Lewatit MonoPlus M500.

30 Los intervalos de densidad de corriente alta y baja mostrados en la Figura 2 actúan como puntos de medición para determinar el espesor de capa y la composición de aleación de la capa de cinc-níquel. Tras el procedimiento de revestimiento de la célula de Hull, se midieron los espesores de capa usando un dispositivo de medición de fluorescencia de rayos-X en dos puntos de medición A (intervalos de densidad de corriente elevada) y B (intervalo de densidad de corriente baja). Se tomaron cinco mediciones en cada punto de medición. En el electrometalizado, el análisis de fluorescencia de rayos-X es un procedimiento convencional usado para una determinación rápida y no destructiva de los espesores de capa. Por medio del uso de este procedimiento de medición, fue posible adivinar el espesor de capa y la cantidad de níquel y cinc. Basándose en la distribución de espesor de capa, posteriormente resultó posible extraer la conclusión relativa al efecto del procedimiento de intercambio iónico sobre los parámetros del electrolito. El valor de base o de referencia que se obtiene usando el procedimiento de regeneración es la distribución de espesor de capa del electrolito recién incluido [Tabla 10].

35 Una comparación de la distribución de espesor de capa para un electrolito nuevo y envejecido [Tabla 11] también muestra la caída rápida del nivel de eficacia y, por tanto, también de la tasa de separación del electrolito a medida que aumenta el tiempo de vida. Con el fin de conservar la misma matriz que se refiere al lote, es necesario reponer las cantidades de iones metálicos del electrolito viejo como en la Tabla 11, así como las pérdidas durante el procedimiento de intercambio iónico. Para esto se necesita la concentración inicial (Muestra 0).

45

Tabla 10: Composición de la capa - electrolito nuevo

Distribución del espesor de capa del electrolito nuevo	Punto de Medición A			Punto de Medición B		
	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc
	[μm]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
1	5,15	13,9	86,1	1,76	13,7	86,3
2	5,22	13,8	86,2	1,77	14,2	85,8
3	5,14	14,5	85,5	1,78	13,9	86,1
4	5,10	14,2	85,8	1,87	14,5	85,5
5	5,18	13,9	86,1	1,80	13,7	86,3
Valor medio	5,16	14,1	85,9	1,80	14,0	86,0

Tabla 11: Composición de la capa - electrolito envejecido

Distribución del espesor de capa del electrolito envejecido	Punto de Medición A			Punto de Medición B		
	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc
	[μm]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
1	3,13	14,2	84,7	1,27	15,4	84,6
2	3,14	14,5	85,5	1,25	15,0	85,0
3	3,13	15,1	84,9	1,26	14,2	85,8
4	3,16	14,5	85,5	1,26	14,5	85,5
5	3,13	14,3	85,7	1,25	14,2	85,8
Valor medio	3,14	14,5	85,3	1,26	14,7	85,3

- 5 Tras la regeneración y la reposición del electrolito envejecido [Tablas 12 y 13], el ensayo de célula de Hull muestra que el espesor de placa metalizada en los puntos de medición A y B es considerablemente mayor y está más próximo al del electrolito no envejecido, en comparación con el electrolito envejecido [Tabla 11]. El resultado también muestra que la composición de níquel y cinc no ha cambiado en la capa. Por tanto, se puede decir que la retirada del cianuro y del cianuro orgánicamente unido acelera la tasa de separación del electrolito alcalino de cinc-níquel y que la calidad del baño aumenta significativamente en comparación con el baño de metalizado envejecido usando un sistema de intercambiador iónico.
- 10

Tabla 12: Espesor de capa en el punto de medición / electrolito regenerado con Lewatit MonoPlus M600 y cantidades perdidas complementadas

Distribución del espesor de capa del electrolito regenerado y Lewatit MonoPlus M600 complementado	Punto de Medición A			Punto de Medición B		
	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc
	[μm]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
1	3,60	14,0	86,0	1,30	13,5	86,5
2	3,59	14,8	85,2	1,33	14,0	86,0
3	3,66	14,9	85,1	1,39	14,5	85,5
4	3,65	14,7	85,3	1,38	14,0	86,0
5	3,63	13,6	86,4	1,39	14,3	85,7
Valor medio	3,63	14,4	85,6	1,36	14,1	85,9

5

Tabla 13: Espesor de capa en el punto de medición / electrolito regenerado con Lewatit MonoPlus M500 y cantidades perdidas complementadas

Distribución del espesor de capa del electrolito regenerado y Lewatit MonoPlus M600 complementado	Punto de Medición A			Punto de Medición B		
	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc
	[μm]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
1	3,75	14,7	85,3	1,41	14,3	85,7
2	3,69	14,5	85,5	1,35	14,3	85,7
3	3,69	14,5	85,5	1,39	14,9	85,1
4	3,70	14,3	85,7	1,38	14,5	85,5
5	3,71	14,4	85,6	1,40	14,4	85,6
Valor medio	3,71	14,5	85,5	1,39	14,5	85,5

10

Se puede aumentar adicionalmente la eficacia del electrolito mediante congelación del carbonato de sodio. Una comparación de los espesores de capa del electrolito envejecido con baja concentración de carbonato de sodio [Tabla 14] después del procedimiento de congelación y el electrolito envejecido con concentración elevada de carbonato de sodio [Tabla 11] en la que no se produjo congelación, muestra que la disminución de la concentración de carbonato de sodio al menos afecta a la tasa de separación. No hay evidencia alguna de que la composición de metal se viera afectada. Un examen de la eficacia del electrolito una vez que se ha congelado el carbonato de sodio reveló un aumento del 7 % de la eficacia del electrolito. Una regeneración del electrolito de cinc-níquel mediante congelación del carbonato de sodio y la retirada del cianuro y el nitrilo usando el intercambiador iónico es particularmente ventajosa.

Tabla 14: Distribución de espesor de capa - electrolito - carbonato de sodio congelado

Distribución del espesor de capa del electrolito Na ₂ CO ₃ retirado mediante congelación	Punto de Medición A			Punto de Medición B		
	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc	Espesor de capa	Parte de Níquel	Parte de Cinc
	[μm]	[%]	[%]	[μm]	[%]	[%]
1	3,22	13,8	86,2	1,23	13,8	86,2
2	3,22	14,1	85,9	1,25	14,6	85,4
3	3,22	13,8	86,2	1,24	14,6	85,4
4	3,25	14,0	86,0	1,25	13,7	86,3
5	3,22	14,5	85,5	1,24	14,9	85,1
Valor medio	3,23	14,0	86,0	1,24	14,3	85,7

Usando las mediciones macro del poder de cubrición, fue posible evaluar la eficacia con la que el procedimiento de intercambio iónico traslada el electrolito envejecido hasta el estado original (electrolito no envejecido). Se introdujeron de nuevo 250 ml de electrolito en el interior de la célula de Hull como en la Tabla 1. Se galvanizó la placa de la célula de Hull durante 15 minutos. Con el fin de poder evaluar el poder de cubrición y el efecto de regeneración como resultado del intercambiador iónico y el procedimiento de congelación, se evaluaron las capacidades de poder de cubrición de diversos electrolitos. Para ello, se midió la placa de la célula de Hull objeto de revestimiento y que estaba a 30 mm del borde inferior de la placa, a intervalos de un centímetro. Se indicaron los puntos de medición mediante cruces sobre la placa revestida. Se tomó la medición usando un procedimiento de medición de fluorescencia de rayos-X. A partir de la distribución del espesor de la capa, fue posible determinar los efectos del procedimiento de regeneración sobre el electrolito. Se aplicaron los espesores de capa medidos a lo largo de la longitud de la placa [Figura 4]. Ésta muestra que, tras 15 minutos de metalizado, a lo largo de toda la longitud de la placa de célula de Hull, los electrolitos que se regeneraron con Lewatit MonoPlus500 y Lewatit MonoPlus600 crearon un espesor de capa que fue significativamente mayor que el que se podría conseguir usando el baño envejecido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento usado para depositar capas funcionales de cinc o aleaciones de cinc a partir de baños de metalizado alcalinos de cinc o de aleación de cinc que contienen aditivos orgánicos nitrogenados, una sal soluble de cinc y opcionalmente otras sales de metal, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) proporcionar un baño de cinc o de aleación de cinc que contiene los componentes anteriormente mencionados;
- (ii) depositar electrolíticamente una capa de cinc o de aleación de cinc sobre un sustrato que se pretende revestir de acuerdo con procedimientos conocidos;
- 10 (iii) retirar al menos una parte del baño de cinc o de aleación de cinc y transportar la parte que ha sido retirada y que contiene los iones cianuro y nitrilos que se han formado durante la deposición de acuerdo con la etapa (ii) a través de un dispositivo que incluye una resina de intercambio iónico que está diseñada específicamente para separar los iones cianuro;
- (iv) devolver la parte transportada al baño de cinc o de aleación de cinc.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las otras sales de metal están seleccionadas entre el grupo que consiste en sales de Fe, Ni, Co y Sn.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** también se programa la siguiente etapa de procedimiento: (v) complementar los componentes usados del baño de cinc o de aleación de cinc.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** la retirada de la parte del baño de cinc o de aleación de cinc y su devolución es un procedimiento continuo o discontinuo.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** el baño de cinc o de aleación de cinc contiene aditivos orgánicos seleccionados entre abrillantadores, agentes tensioactivos y agentes de formación de complejos nitrogenados.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** los agentes de formación de complejos nitrogenados están seleccionados entre el grupo que comprende polialquilaminas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** es un baño galvánico que se usa para metalizar aleaciones de cinc-níquel.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** la resina de intercambio iónico está seleccionada entre el grupo que consiste en resinas de intercambio aniónico fuertemente alcalinas.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** la resina de intercambio iónico está seleccionada entre el grupo que consiste en resinas de intercambio iónico que tienen aminas cuaternarias como grupo funcional.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** la resina de intercambio iónico se regenera a través del contacto con una solución de cloruro de sodio y posteriormente mediante acondicionamiento usando hidróxido de sodio.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la solución de cloruro de sodio tiene una concentración de cloruro de sodio del 5-35 % en peso.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** la temperatura de la solución de cloruro de sodio es de 10-70 °C durante la regeneración en la columna del intercambiador iónico.
- 45 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, **caracterizado porque** el procedimiento incluye la etapa adicional iii b) enfriar el baño de cinc o de aleación de cinc para la separación de carbonato de sodio a una temperatura que se encuentra por debajo de 10 °C.

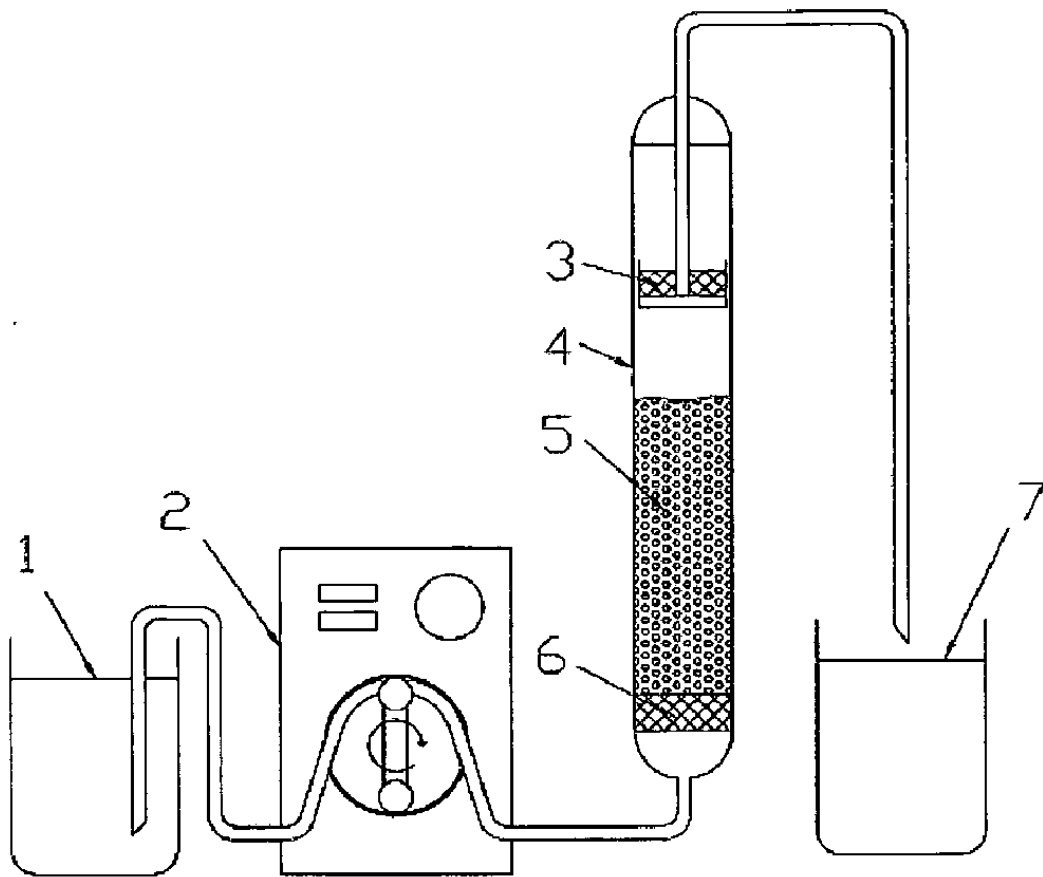


Figura 1

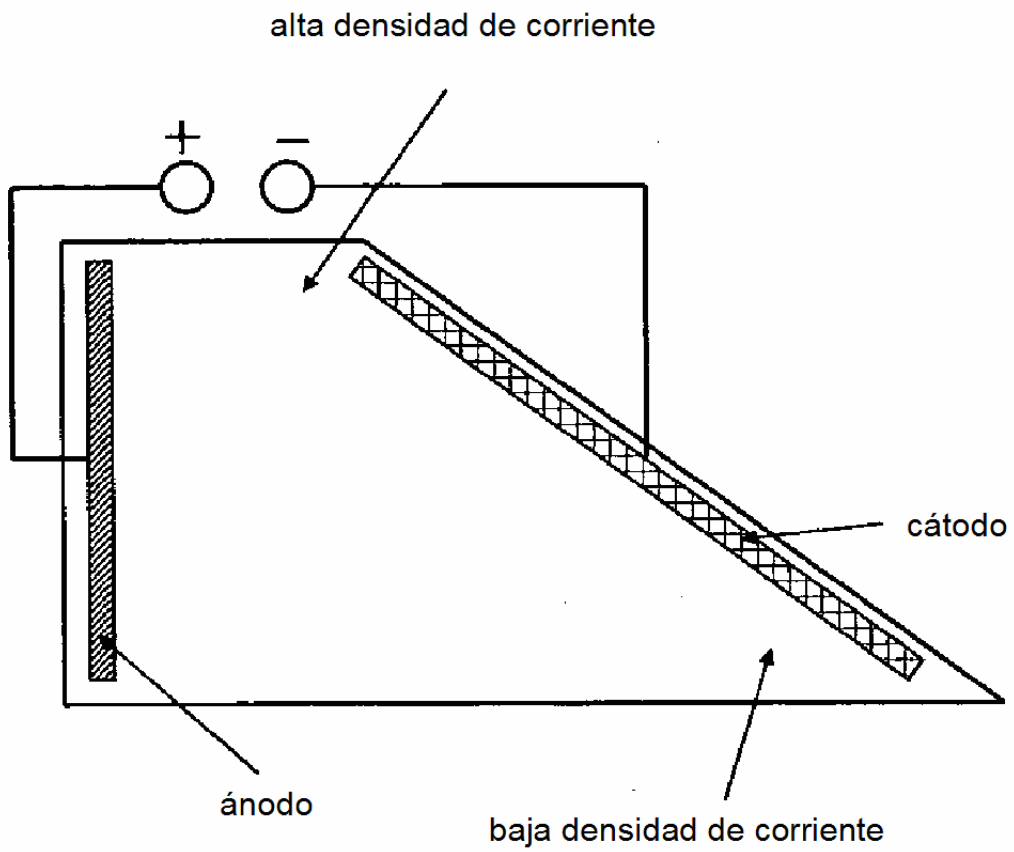


Figura 2

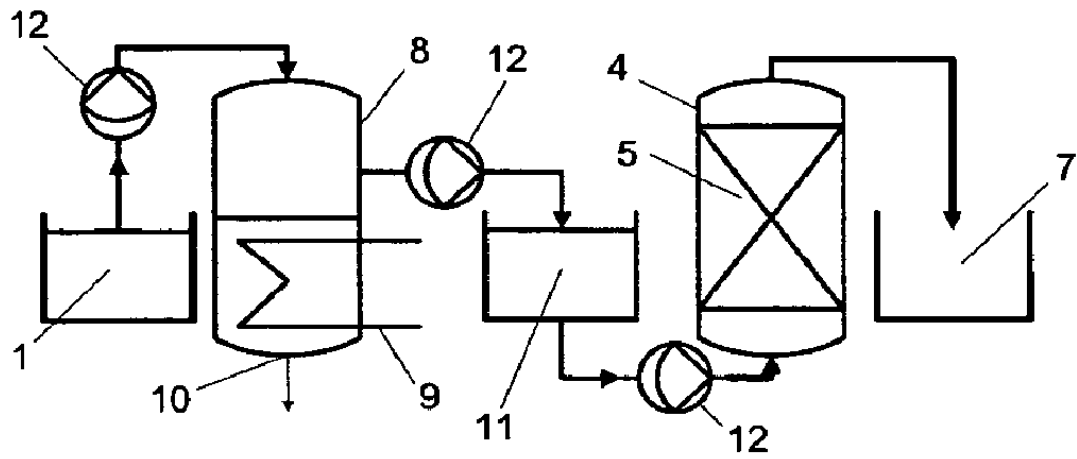


Figura 3

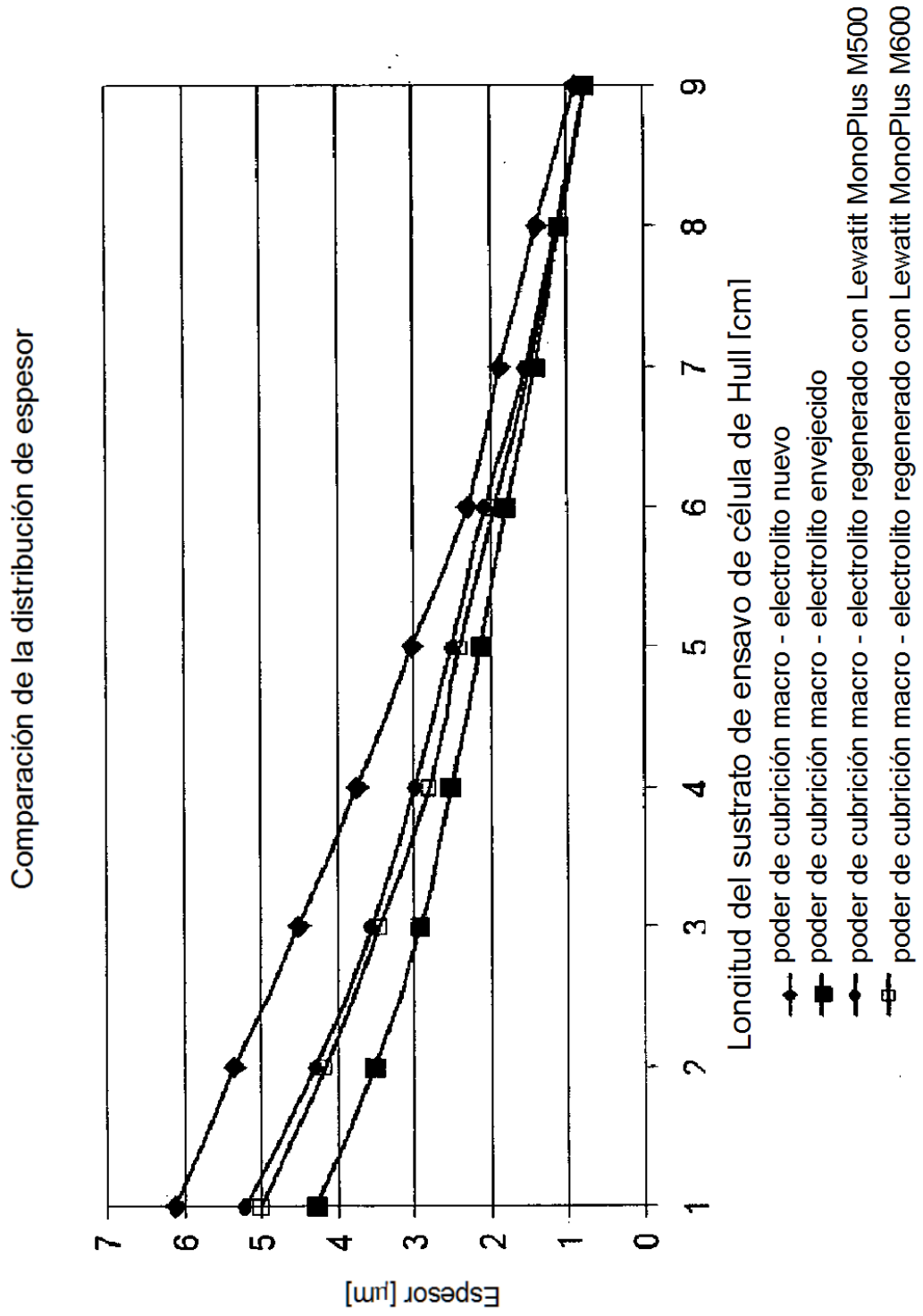


Figura 4