

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 844**

51 Int. Cl.:

**B01D 15/36** (2006.01)

**B01J 41/04** (2006.01)

**B01J 47/02** (2006.01)

**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: **07.05.2010 E 10162272 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2384800**

54 Título: **Regeneración de electrolitos de cinc-níquel alcalinos mediante la eliminación de iones cianuro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.05.2013**

73 Titular/es:

**DR.ING. MAX SCHLÖTTER GMBH & CO. KG  
(100.0%)  
Am Talgraben 30  
73312 Geislingen/Steige, DE**

72 Inventor/es:

**JORDAN, DR. MANFRED;  
KRAUSS, DIPL.-ING. RALPH y  
PFIZ, DR. ROLAND**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 404 844 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

Regeneración de electrolitos de cinc-níquel alcalinos mediante la eliminación de iones cianuro

5 La invención se refiere al uso de una resina de intercambio aniónico muy básica para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro. Además la presente invención se refiere a un procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro.

10 La deposición de revestimientos de aleación de cinc-níquel con un porcentaje del 10-16% en peso de níquel provoca una muy buena protección frente a la corrosión en piezas constructivas de materiales de hierro y por tanto tiene una gran importancia para la protección frente a la corrosión industrial. A este respecto, la deposición puede tener lugar a partir de electrolitos ligeramente ácidos o muy alcalinos. Para el recubrimiento de piezas constructivas, en particular accesorios para la fabricación de automóviles, se prefieren electrolitos muy alcalinos. Éstos se caracterizan frente a los procedimientos ligeramente ácidos por una distribución de grosor de capa considerablemente más uniforme.

15 Esta propiedad se hace notar en particular en el caso de geometrías tridimensionales complejas de las piezas constructivas que deben recubrirse. Para conseguir una resistencia a la corrosión predeterminada debe respetarse un grosor de capa mínimo en la pieza constructiva. Éste asciende habitualmente a 5  $\mu\text{m}$ . Si un electrolito presenta una mala distribución de metal, entonces esto significa que en zonas con elevada densidad de corriente ya se depositan grosores de capa relativamente elevados, antes de que en zonas de densidades de corriente menores se alcance el grosor de capa mínimo requerido. Esto conduce a un encarecimiento del recubrimiento por una aplicación excesiva de metal. Además, grosores de capa demasiado elevados pueden conducir también a problemas técnicos, cuando por ejemplo ya no puede mantenerse la precisión dimensional de las zonas funcionales de la pieza constructiva.

25 Por los motivos mencionados anteriormente en la práctica se utilizan principalmente los electrolitos muy alcalinos para la deposición de revestimientos de aleación de cinc-níquel. El cinc es un metal anfótero y se encuentra en el mismo como catión de cinc,  $\text{Zn}[(\text{OH})_4]^{2-}$ . Por el contrario, el níquel no es anfótero y por tanto no puede complejarse mediante iones hidróxido. Por tanto, los electrolitos de cinc-níquel alcalinos contienen agentes complejantes especiales para níquel. Se prefieren compuestos de amina tales como trietanolamina, etilendiamina o compuestos homólogos de la etilendiamina, tales como por ejemplo dietilentriamina, tetraetilenpentamina, etc.

Los electrolitos de aleación de cinc-níquel se hacen funcionar con ánodos insolubles. La utilización de ánodos de cinc solubles no es posible, dado que el cinc es anfótero y por tanto se disuelve químicamente en disolución muy alcalina. Por tanto, la utilización de ánodos de cinc solubles conduciría a un aumento elevado de cinc en el electrolito. En la práctica se aprovecha este comportamiento anfótero para completar el contenido en cinc del electrolito. Para ello se disuelven en un recipiente de disolución de cinc separado fragmentos de cinc en el electrolito. Este electrolito enriquecido con cinc se dosifica entonces posteriormente al electrolito de deposición en la medida en la que se consume el cinc en la deposición. La adición tiene lugar por regla general mediante análisis automáticos continuos y bombas de dosificación reguladas en base a los mismos.

40 Dado que el níquel no es anfótero y no se disuelve en el electrolito muy alcalino, es adecuado como material de ánodo para ánodos insolubles. En el ánodo de níquel tiene lugar como reacción principal la formación de oxígeno. Además del níquel también son adecuados otros metales tales como hierro, acero fino, cobalto o aleaciones de dichos metales. Una posibilidad para aprovechar las propiedades favorables del níquel como material de ánodo, y por otro lado ahorrar costes, consiste en utilizar ánodos de acero niquelados galvánicamente con capas de níquel de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . El níquel depositado se completa en forma de disoluciones de adición adecuadas, que contienen sales de níquel con una alta solubilidad en agua. Para ello se utilizan preferiblemente disoluciones de sulfato de níquel.

50 Por desgracia en la práctica no puede impedirse que en la superficie del ánodo insoluble la generación de oxígeno no se produzca sólo de manera selectiva. En parte también se produce una oxidación anódica de las sustancias contenidas en el baño, en particular de las aminas utilizadas como agentes complejantes. De este modo se generan como productos de reacción iones cianuro. En los electrolitos para la práctica pueden ajustarse valores de hasta 1000 mg/l de cianuro, hasta alcanzar un equilibrio entre nueva formación y arrastre. La formación de cianuros es desventajosa por varios motivos. Mediante el electrolito arrastrado con el artículo recubierto, los cianuros llegan al agua residual y ésta debe descontaminarse de manera compleja. Esto tiene lugar en la práctica mediante oxidación, por ejemplo con hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, peroxomonosulfato de potasio o compuestos similares. Dado que el electrolito arrastrado además del cianuro contiene otras sustancias oxidables adicionales, para la oxidación completa se consume considerablemente más agente oxidante que lo que se determinaría teóricamente a partir del contenido en cianuro.

60 Desde el punto de vista técnico, el contenido en cianuro en el electrolito de cinc-níquel es muy desventajoso. El níquel forma con iones cianuro el complejo de tetraciano-níquel estable,  $\text{Ni}[(\text{CN})_4]^{2-}$ . El níquel unido a este complejo ya no está disponible para la deposición. Un electrolito de cinc-níquel alcalino contiene aproximadamente 5-15 g/l de cinc y 0,6-3 g/l de níquel. La concentración de níquel debe adaptarse de manera correspondiente a la concentración de cianuro en el electrolito, dado que el porcentaje de níquel complejado por el cianuro no está disponible para la deposición. Estos valores deben controlarse de manera muy precisa en el transcurso del funcionamiento, para poder

mantener la composición de aleación requerida del 10-16% en peso de níquel por toda la zona de densidad de corriente. Con el aumento del contenido en cianuro en el electrolito debe adaptarse el contenido en níquel de manera correspondiente, para poder mantener constante el porcentaje de níquel en la capa. Dado que durante el análisis del electrolito en funcionamiento no puede diferenciarse entre el níquel complejado por cianuro y el complejo por las aminas, el aumento del contenido en cianuro en el electrolito significa una disminución de la seguridad del proceso. Para mantener la composición de aleación requerida deben realizarse adiciones extraordinarias de sales de níquel al electrolito. Los efectos de una concentración de cianuro de 350 mg/l en un baño de aleación de cinc-níquel habitual en el mercado (baño de aleación de cinc-níquel SLOTOLOY ZN 80, empresa Schlötter) se representan en los siguientes ejemplos.

Electrolito	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Rendimiento de corriente (%)	Composición de aleación (% en peso de Ni)
Nueva mezcla básica Slotoloy ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni	2	50	14,3
	0,5	86	13,2
Nueva mezcla básica Slotoloy ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni 350 mg/l de CN <sup>-</sup> , (660 mg/l de NaCN)	2	73	8,1
	0,5	83	8,9
Nueva mezcla básica Slotoloy ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni 350 mg/l de CN <sup>-</sup> , (660 mg/l de NaCN) + 0,6 g/l de Ni	2	49	13,9
	0,5	80	14,6

Los ensayos anteriores muestran que una adición intencionada de 350 mg/l de cianuro a un baño de aleación de cinc-níquel SLOTOLOY ZN 80 recién preparado reduce la tasa de incorporación de níquel a una densidad de corriente de deposición de 2 A/dm<sup>2</sup> desde el 14,3% en peso hasta el 8,1% en peso. Para llevar la composición de aleación de nuevo al intervalo especificado del 10-16% en peso es necesaria una adición de 0,6 g/l de níquel. Esto significa frente a la nueva mezcla básica una duplicación del contenido en níquel en el electrolito.

El enriquecimiento en cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel también puede tener un efecto negativo sobre el aspecto óptico de la deposición. En la zona de densidad de corriente elevada puede producirse una deposición con un velo lechoso. Ésta puede corregirse de nuevo en parte mediante una mayor dosificación de abrillantadores. Sin embargo, esta medida está asociada a un consumo elevado de abrillantadores y con ello un sobrecoste durante la deposición.

Cuando la concentración de cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel alcanza valores de aproximadamente 1000 mg/l, puede ser necesario renovar parcialmente el electrolito. Con ello aumentan a su vez los costes de deposición. Además con tales renovaciones de baño parciales se producen grandes cantidades de electrolitos viejos, que deben desecharse de manera compleja.

La importancia de las medidas para impedir la formación de iones cianuro en el electrolito o su eliminación se manifiesta mediante las influencias negativas descritas anteriormente sobre un electrolito de cinc-níquel.

En el documento EP 1 344 850 B1 se reivindica un procedimiento, en el que el compartimento de cátodo y el compartimento de ánodo están separados por una membrana de intercambio iónico. Con ello se impide que los agentes complejantes puedan llegar desde el compartimento de cátodo al ánodo. De este modo se impide una formación de cianuro. Como ánodo se utiliza un ánodo de titanio platinado. El anolito es ácido y contiene ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico y/o ácido fosfónico.

Un procedimiento similar se reivindica en el documento EP 1 292 724 B1. En este caso se separan igualmente el compartimento de cátodo y el de ánodo mediante una membrana de intercambio iónico. Como anolito se utiliza una disolución de hidróxido de sodio o de potasio. Como ánodo se selecciona un metal o un recubrimiento metálico del grupo compuesto por níquel, cobalto, hierro, cromo o aleaciones de los mismos.

En ambos procedimientos se impide la formación de cianuros. En ambos procedimientos es desventajoso que mediante la incorporación de las membranas de intercambio iónico se producen gastos de inversión muy elevados. Adicionalmente debe instalarse un dispositivo para una circulación separada del anolito. La incorporación de membranas de intercambio iónico además no puede realizarse de manera general en procedimientos para la deposición de aleación de cinc-níquel. Para aumentar la productividad y por consiguiente para reducir los costes de recubrimiento se utilizan a menudo ánodos auxiliares, para optimizar la distribución de grosor de capa en caso de colgar las estructuras muy juntas. Por motivos técnicos en este caso no es posible separar estos ánodos auxiliares mediante membranas de intercambio iónico. Por tanto en esta aplicación no puede impedirse completamente una formación de cianuro.

El documento EP 1 702 090 B1 reivindica un procedimiento que prevé la separación del compartimento de cátodo y del de ánodo mediante una material de poros abiertos. El separador está compuesto por politetrafluoroetileno o poliolefina, tal como polipropileno o polietileno. Los diámetros de poro presentan una dimensión de entre 10 nm y 50  $\mu\text{m}$ . A diferencia de la utilización de membranas de intercambio iónico, en la que el transporte de carga a través de la membrana tiene lugar mediante el intercambio de cationes o aniones, en caso de utilizar separadores de poros abiertos sólo puede tener lugar mediante el transporte de electrolito a través del separador. No es posible separar completamente el catolito del anolito. Por tanto tampoco puede impedirse completamente que lleguen aminas a los ánodos y se oxiden en los mismos. Por tanto no puede excluirse completamente una formación de cianuro en este procedimiento. Además en este procedimiento es desventajoso que en caso de utilizar separadores con un diámetro de poro muy pequeño (por ejemplo 10 nm) el intercambio de electrolito y por consiguiente el transporte de corriente se vea impedido muy intensamente. Se reivindica que la sobretensión asciende a menos de 5 voltios. Esta tensión de baño prácticamente se duplicaría frente a un procedimiento, que funciona sin separación del compartimento de cátodo y del de ánodo. Con ello se produce un consumo de energía considerablemente mayor en la deposición de las capas de cinc-níquel. La tensión de baño 5 voltios mayor provoca además un fuerte calentamiento del electrolito. Dado que una condición previa para la deposición de una composición de aleación constante es mantener constante la temperatura del electrolito en el intervalo de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , entonces en caso de existir una tensión de baño tan alta debe realizarse un esfuerzo considerable para enfriar el electrolito. La utilización de separadores con un diámetro de poro de 50  $\mu\text{m}$  provoca un intercambio de electrolito prácticamente libre entre el compartimento de cátodo y el de ánodo y por consiguiente no puede impedir la formación de cianuros.

Un concepto similar se reivindica en el documento EP 1 717 353 B1. El compartimento de ánodo y el de cátodo se separa en el mismo mediante una membrana de filtración. El tamaño de los poros de la membrana de filtración se encuentra en el intervalo de desde 0,1 hasta 300 nm. A este respecto se asume conscientemente un cierto paso de electrolito desde el compartimento de cátodo al de ánodo. En caso de usar determinados abrillantadores orgánicos los electrolitos de cinc-níquel no funcionan de manera satisfactoria cuando se usan procedimientos de membrana correspondientes a los documentos EP 1 344 850 o EP 1 292 724. Estos abrillantadores necesitan por lo visto una activación anódica, para generar su efecto completo. Esta reacción se garantiza en caso de utilizar membranas de filtración. Sin embargo, esto condiciona también que la formación de cianuros no pueda impedirse completamente. De la tabla 4 del documento EP 1 717 353 puede deducirse que en caso de utilizar las membranas de filtración con una carga de baño de 50 Ah/l tiene lugar una nueva formación de 63 mg/l de cianuro. Sin la utilización de membranas de filtración, en condiciones por lo demás iguales, tiene lugar una nueva formación de 647 mg/l de cianuro. Por consiguiente, la utilización de las membranas de filtración puede reducir la nueva formación de cianuro en aproximadamente un 90%, pero no impedir la completamente.

Todos los procedimientos de membrana mencionados anteriormente tienen además la desventaja de que tienen una considerable demanda de espacio en un recipiente de baño de un electrolito de cinc-níquel. Por tanto, una incorporación en una instalación existente no es posible en la mayoría de los casos por motivos de espacio.

Además, por ejemplo por el documento US 4.732.609 se conoce tratar aguas residuales que contienen cianuro, que se producen durante la lixiviación de mineral para la obtención de oro, con un intercambiador de aniones muy básico. Sin embargo, las condiciones de electrolito en el mismo no son comparables con las condiciones en un baño de cinc-níquel muy alcalino. Por tanto en el caso del tratamiento de las aguas residuales descritas en el documento US 4.732.609 el objetivo tampoco es eliminar iones cianuro, sino más bien los iones metálicos. Como composición típica del agua residual, en el ejemplo 1 del documento US 4.732.609 se indica:

40 ppm de Cu  
31 ppm de Zn  
1 ppm de Fe  
12 ppm de Ni  
350 ppm de cianuro libre  
pH 12,4

Esta agua residual se hace pasar a través de una columna con un intercambiador de aniones muy básico (Amberlite IRA-400). El eluato tenía la siguiente composición:

0,2 ppm de Cu  
0,1 ppm de Zn  
0,11 ppm de Fe  
0,6 ppm de Ni  
320 ppm de cianuro libre  
pH 12,3

Por consiguiente, el objetivo en el tratamiento de agua residual con un intercambiador de aniones consiste en eliminar completamente metales de un agua residual que contiene cianuro, mientras que el cianuro que existe en exceso permanecerá en su mayor parte en el agua residual depurada con respecto al metal. Esto está en clara

contraposición con el objetivo de la presente invención, en la que pretenden eliminarse completamente los iones cianuro de una disolución que contiene metal, mientras que las concentraciones de iones metálicos se mantendrán en su mayor parte constantes. Además debe tenerse en cuenta que la composición química del agua residual descrita en el documento US 4.732.609 se diferencia claramente de la composición de un electrolito de cinc-níquel. Debido a la diferente composición química y al diferente valor de pH se ajustan otros equilibrios químicos en las disoluciones, por lo que el experto partiendo del documento US 4.732.609 no podía hacer ningún pronóstico con respecto a una regeneración de electrolitos de cinc-níquel.

De manera similar al estado de la técnica comentado anteriormente, en el documento US 4.895.659 se describe un procedimiento de depuración de disoluciones residuales galvánicas (*“plating waste solution”*), mediante el que pretenden separarse metales y cianuro. El procedimiento contiene entre otros una etapa, en la que la disolución se hace pasar a través de un intercambiador de aniones muy básico, de modo que se eliminan cianuros de metal de la disolución. Como posibles metales se mencionan entre otros cinc y níquel. De manera similar al documento US 4.732.609, la composición de la disolución residual se diferencia enormemente de un electrolito de cinc-níquel.

El objetivo en el que se basa la presente invención consiste en proporcionar un agente y un procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro.

Sorprendentemente se encontró que pueden eliminarse los iones cianuro de un electrolito de cinc-níquel mediante la utilización de una resina de intercambio aniónico muy básica, sin variar esencialmente con ello las condiciones de deposición. Por consiguiente, mediante la eliminación de los iones cianuro por medio de una resina de intercambio aniónico muy básica puede regenerarse un electrolito de cinc-níquel.

Regeneración significa literalmente “restauración”. En el sentido de esta invención el término “regeneración” designa la restauración de un electrolito de cinc-níquel a su estado sin perturbaciones mediante la eliminación de los iones cianuro que se han formado durante el funcionamiento del electrolito.

La separación de los iones cianuro tiene lugar en forma del complejo de tetraciano-níquel. A diferencia de la composición del agua residual mencionada anteriormente del documento US 4.732.609, en la que hay un exceso de cianuro libre con respecto a la suma de los metales cobre, cinc, hierro y níquel, en un electrolito de cinc-níquel los metales cinc y níquel se encuentran en un gran exceso con respecto al cianuro. Por tanto puede partirse de la base de que el cianuro se encuentra completamente como complejo de tetraciano-níquel. El níquel restante se encuentra como complejo con las aminas, mientras que el cinc se encuentra como tetrahidroxocincato,  $Zn[(OH)_4]^{2-}$ . La adsorción de iones en los grupos funcionales de los intercambiadores de iones tiene lugar en función de la carga iónica y del tamaño de los iones. En un electrolito de cinc-níquel con impurezas de cianuro coexisten los aniones  $Ni[(CN)_4]^{2-}$  y  $Zn[(OH)_4]^{2-}$ . Ambos presentan la misma carga y un tamaño comparable. Por tanto, no era de esperar que fuera posible una eliminación selectiva del complejo  $Ni[(CN)_4]^{2-}$ , sin cargar excesivamente la columna de intercambio con  $Zn[(OH)_4]^{2-}$ .

La resina de intercambio aniónico muy básica no está especialmente limitada y pueden usarse cualquier resina de intercambio aniónico muy básica conocida para la regeneración del electrolito de cinc-níquel. Las resinas de intercambio aniónico básicas son habitualmente resinas sintéticas a partir de una red orgánica, que presentan numerosos grupos básicos. En el caso de las resinas de intercambio aniónico muy básicas los grupos básicos son grupos amonio cuaternario. Los intercambiadores de iones sintéticos, producidos industrialmente, están compuestos por pequeñas esferas porosas de plástico. Los materiales de base usados con mayor frecuencia son poliacrilato o poliestireno altamente reticulado. En la presente invención se utiliza preferiblemente poliestireno reticulado, por ejemplo un copolímero de estireno-divinilbenceno. El diámetro de las esferas asciende habitualmente a 0,3 - 1,3 mm. El volumen de poros de las esferas de estos intercambiadores de aniones comerciales asciende a aproximadamente el 50%, que está lleno de agua.

En la presente invención se utiliza la resina de intercambio aniónico preferiblemente en forma de hidróxido. Esto significa que el contraión del grupo amonio cuaternario de la resina de intercambio aniónico que se usa para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel según esta invención, es preferiblemente un hidróxido. Durante el intercambio se intercambian los iones cianuro por iones hidróxido. Por consiguiente, dado que los iones hidróxido son de todas maneras un componente de un baño de cinc-níquel alcalino, no se produce ninguna variación de los componentes del baño por el intercambio. Sin embargo, en principio también es posible usar la resina de intercambio aniónico en una forma de sal, por ejemplo forma de cloruro o de sulfato.

El electrolito de cinc-níquel que se regenera según la presente invención es un electrolito acuoso y tiene en la nueva mezcla básica una concentración de iones cinc en el intervalo de desde 5 hasta 15 g/l, preferiblemente de 6 a 10 g/l, calculada como cinc, y una concentración de iones níquel en el intervalo de desde 0,6 hasta 3 g/l, preferiblemente de 0,6 a 1 g/l, calculada como níquel. En electrolitos que ya se utilizan desde hace tiempo en la producción, es necesario en función del contenido en cianuro, aumentar la concentración de níquel de manera equivalente a la contaminación con cianuro en el electrolito. Los compuestos de cinc y de níquel usados para la producción del electrolito de cinc-níquel no están especialmente limitados. Pueden usarse por ejemplo sulfato de níquel, cloruro de níquel, sulfamato de níquel o metanosulfonato de níquel. Se prefiere especialmente el uso de sulfato de níquel. Los

electrolitos de cinc-níquel contienen además un compuesto de amina como agente complejante para níquel. Este compuesto de amina es por ejemplo trietanolamina o etilendiamina o compuestos homólogos de la etilendiamina, tales como por ejemplo dietilentriamina y tetraetilenpentamina. El agente complejante o mezclas de estos agentes complejantes se utiliza(n) en una concentración en el intervalo de desde 5 g/l hasta 100 g/l, preferiblemente de 10 a 50 g/l, aún más preferiblemente 20 g/l.

El electrolito de cinc-níquel es muy básico y presenta un valor de pH de 14. Para ajustar el valor de pH puede usarse por ejemplo NaOH o KOH, se prefiere especialmente NaOH. Un baño de cinc-níquel contiene habitualmente de 80 a 160 g/l de hidróxido de sodio. Esto corresponde a disolución aproximadamente 2-4 molar.

El electrolito de cinc-níquel puede contener además diferentes aditivos, que se utilizan habitualmente para la deposición de aleaciones de cinc-níquel. Éstos son por ejemplo compuestos aromáticos o heteroaromáticos como abrillantadores, tales como carboxilato de bencilpiridinio o ácido piridinio-N-propano-3-sulfónico.

En el procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel según esta invención se hace pasar el electrolito de cinc-níquel a través de una resina de intercambio aniónico muy básica. Preferiblemente la resina de intercambio aniónico muy básica se encuentra en una columna, tal como se conoce por el estado de la técnica del intercambio iónico. La columna se dota de un conducto de alimentación para el baño cargado y un desagüe para el baño depurado. En estos conductos de alimentación y de evacuación están previstas válvulas adicionales, para que la resina pueda lavarse a contracorriente con agua y puedan alimentarse agentes de regeneración para regenerar la resina. Las dimensiones de la columna deben dimensionarse de tal manera que pueda alcanzarse una velocidad de flujo lineal en la eliminación de cianuro de aproximadamente 3-5 m/h. La regeneración del baño de cinc-níquel tiene lugar preferiblemente de manera continua durante el funcionamiento del electrolito, es decir durante la deposición de revestimientos de aleación de cinc-níquel. En el procedimiento de esta invención se conduce preferiblemente una corriente parcial del electrolito de cinc-níquel a través de una columna llena con resina de intercambio aniónico. El eluato que sale de la columna y que está esencialmente libre de cianuro se recircula al baño de níquel-cinc.

Mediante el procedimiento de la presente invención es posible una eliminación selectiva del complejo de tetraciano-níquel. Por tanto, no es necesario comenzar la regeneración a una determinada concentración de cianuro. Por tanto, la circulación del baño de cinc-níquel podría iniciarse inmediatamente con la nueva mezcla básica, es decir ya a una concentración de cianuro de 0 mg/l, con lo que se garantiza que los iones cianuro pueden eliminarse de manera continua tras comenzar el funcionamiento.

El anión de tetracianato de níquel se une de manera muy firme a la resina de intercambio aniónico y ya no puede regenerarse mediante las técnicas habituales de regeneración con disolución de sosa cáustica o disolución de cloruro de sodio. Es posible una desorción, cuando se destruye el complejo mediante el tratamiento de la resina cargada con ácido sulfúrico diluido. Sin embargo, con esta medida hay que realizar un gran esfuerzo desde el punto de vista de la tecnología de la instalación, para impedir un desprendimiento de vapores de ácido cianhídrico. El gas de escape de la instalación debe purificarse mediante un lavador de aire, que está lleno de agua de lavado alcalina (por ejemplo sosa cáustica diluida). Igualmente, el ácido sulfúrico diluido, que sale como eluato de la columna de intercambio iónico, debe neutralizarse con sosa cáustica para impedir una fuga de vapores de ácido cianhídrico. Estas disoluciones que contienen cianuro deben tratarse entonces con agentes oxidantes, tales como hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno o agentes oxidantes similares, para la eliminación completa de los cianuros. Mediante esta utilización de productos químicos se generan costes adicionales. Por tanto, es ventajoso que la resina cargada con cianuros no se regenere, sino que se quemé en condiciones controladas en una instalación de incineración de residuos peligrosos. De este modo se impide de manera fiable una fuga de cianuros al entorno.

## Ejemplos

Ejemplo según la invención 1

Se investigó la eliminación de cianuro en un electrolito para la práctica con los siguientes valores analíticos:

Zn: 7,8 g/l  
Ni: 1,45 g/l  
NaOH: 98,5 g/l  
Cianuro: 775 mg/l

Se llenó una columna de cromatografía con 100 ml de resina de intercambio iónico K 6362 de la empresa Lanxess en forma de cloruro. A continuación se alimentaron a la columna 500 ml de baño de cinc-níquel Slotoloy ZN 80 con la composición mencionada anteriormente y se dejó que fluyera a través de la resina con una velocidad de flujo de 20 ml/min. Se recogió el eluato en fracciones de 100 ml. Para el análisis se usaron sólo las fracciones 3-5. La determinación del cianuro tuvo lugar con el ensayo de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange. En el eluato se encontraron los siguientes valores:

Zn: 7,5 g/l  
Ni: 0,96 g/l  
NaOH: 100,8 g/l  
Cianuro: 11 mg/l

En el contexto de la precisión analítica, la concentración de cinc en la muestra original y en el eluato tras el intercambio iónico debe considerarse invariable. La reducción de la concentración de cianuro asciende a 764 mg/l. Por consiguiente se eliminó el cianuro en un 98,6%.

5

Ejemplo según la invención 2

En un segundo ensayo se convirtió la resina de intercambio iónico según las instrucciones del fabricante con sosa cáustica al 4% de la forma de cloruro (forma de suministro) a la forma de OH y se repitió el ensayo de intercambio con la misma muestra de baño descrita anteriormente. A este respecto se encontraron en el eluato los siguientes valores:

10

Zn: 7,8 g/l  
Ni: 0,98 g/l  
NaOH: 101,6 g/l  
Cianuro: 9,5 mg/l

Los resultados muestran que la eliminación del cianuro con el intercambiador de aniones Lewatit K 6362 es posible de la misma manera en forma de cloruro como en forma de hidróxido.

15

Ensayos de deposición

Se comprobó la deposición del electrolito para la práctica con 775 mg/l de cianuro en un ensayo por celda de Hull según la norma DIN 50957. Las condiciones de ensayo eran:

20

Chapa de ensayo: chapa de acero  
Corriente de la celda: 2 A  
Duración del ensayo: 15 minutos  
Temperatura del electrolito: 35°C

Resultado: la chapa de ensayo mostraba, empezando en el canto de la zona de densidad de corriente reducida hasta aproximadamente el 80% de la chapa de ensayo, un aspecto semibrillante, similar al acero fino. El 20% restante de la chapa de ensayo era gris mate.

25

Se repitió el ensayo con la muestra tras el paso por el intercambiador de iones. A este respecto, la deposición mostró de nuevo en la zona de mayor densidad de corriente un aspecto de acero fino semibrillante uniforme.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una resina de intercambio aniónico muy básica para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro en forma del complejo de tetraciano-níquel, siendo el electrolito de cinc-níquel un electrolito acuoso, que comprende la siguiente composición:
- una o varias sales de Zn(II) solubles en una cantidad de 5-15 g/l calculada como cinc,
- 10 una o varias sales de Ni(II) solubles en una cantidad de 0,6-3 g/l calculada como níquel, y
- uno o varios compuestos de amina en una cantidad de 5 - 100 g/l,
- y presentando el electrolito de cinc-níquel un valor de pH de 14.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, utilizándose la resina de intercambio aniónico en forma de hidróxido.
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, siendo el material de base de la resina de intercambio aniónico un poliestireno reticulado.
- 20 4. Procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro en forma del complejo de tetraciano-níquel, caracterizado porque el electrolito de cinc-níquel se hace pasar sobre una resina de intercambio aniónico muy básica, siendo el electrolito de cinc-níquel un electrolito acuoso, que comprende la siguiente composición:
- 25 una o varias sales de Zn(II) solubles en una cantidad de 5-15 g/l calculada como cinc,
- una o varias sales de Ni(II) solubles en una cantidad de 0,6-3 g/l calculada como níquel, y
- 30 uno o varios compuestos de amina en una cantidad de 5 - 100 g/l,
- y presentando el electrolito de cinc-níquel un valor de pH de 14.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la resina de intercambio aniónico se utiliza en forma de hidróxido.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, en el que como material de base de la resina de intercambio aniónico se usa un poliestireno reticulado.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4-6, en el que el electrolito de cinc-níquel así regenerado se utiliza para la deposición de aleaciones de cinc-níquel.