

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 984**

51 Int. Cl.:

C25D 3/24 (2006.01)

C25D 21/06 (2006.01)

C25D 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2010 E 10177852 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2431500**

54 Título: **Regeneración de electrolitos de cinc-níquel alcalinos mediante la eliminación de iones cianuro con la ayuda de compuestos de amonio cuaternario solubles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 416 984 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 con la ayuda de compuestos de amonio cuaternario solubles

5 La invención se refiere al uso de compuestos de amonio cuaternario solubles para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel en el que se añaden compuestos de amonio cuaternario solubles al electrolito de cinc-níquel, por medio de lo cual se pueden eliminar los iones cianuro presentes en forma de un complejo de tetracianoníquel.

10 La deposición de recubrimientos de aleaciones de cinc-níquel con una proporción de níquel del 10 al 16% en peso proporciona una muy buena protección anticorrosiva sobre elementos de construcción fabricados con materiales de hierro y, por lo tanto, es de gran importancia para la protección anticorrosiva técnica. La deposición se puede llevar a cabo a partir de electrolitos débilmente ácidos o fuertemente alcalinos. Para el recubrimiento de elementos de construcción, en particular de accesorios para la fabricación de automóviles, se prefieren los electrolitos fuertemente alcalinos. Frente a los procedimientos débilmente ácidos, estos se caracterizan por una distribución bastante más uniforme del grosor de capa. Esta propiedad se manifiesta especialmente en geometrías tridimensionales complejas de los elementos de construcción que se han de recubrir. Para lograr una resistencia predeterminada a la corrosión se debe mantener un grosor de capa mínimo en el elemento de construcción. Este asciende habitualmente a 5 µm. Si un electrolito presenta una mala distribución de metal, esto significa que en las zonas de altas densidades de corriente ya se depositan capas con un grosor relativamente grande antes de que en las zonas de bajas densidades de corriente se alcance el grosor de capa mínimo exigido. Esto encarece el recubrimiento a causa de una aplicación excesiva de metal. Además, unos grosores de capa demasiado grandes también pueden causar problemas técnicos si, por ejemplo, ya no se puede mantener la precisión dimensional de las zonas funcionales del elemento de construcción.

25 Por los motivos antes mencionados se usan en la práctica predominantemente los electrolitos fuertemente alcalinos para la deposición de recubrimientos de aleaciones de cinc-níquel. El cinc es un metal anfótero y está presente en forma de ion cincato, $Zn[(OH)_4]^{2-}$. El níquel, por el contrario, no es anfótero y, por lo tanto, no se puede complejar con iones hidróxido. Así, los electrolitos de cinc-níquel alcalinos contienen agentes complejantes especiales para el níquel. Preferentemente se usan compuestos amino tales como trietanolamina, etilendiamina o compuestos homólogos de la etilendiamina, como, por ejemplo, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, etc.

30 Los electrolitos de aleación de cinc-níquel se hacen funcionar con ánodos insolubles. El uso de ánodos de cinc solubles no es posible puesto que el cinc es anfótero y, por lo tanto, se disuelve químicamente en una solución fuertemente alcalina. El uso de ánodos de cinc solubles produciría, por tanto, un fuerte aumento de cinc en el electrolito. En la práctica, este comportamiento anfótero se aprovecha para reponer el contenido de cinc en el electrolito. Para ello se disuelven trozos de cinc en el electrolito en un recipiente de disolución de cinc separado. Este electrolito enriquecido con cinc se va añadiendo después al electrolito de deposición en la medida en que se consume el cinc durante la deposición. La reposición se lleva a cabo generalmente mediante análisis automáticos continuos y bombas dosificadoras reguladas en base a estos.

40 Puesto que el níquel no es anfótero ni se disuelve en el electrolito fuertemente alcalino, es adecuado como material anódico para ánodos insolubles. En el ánodo de níquel se produce como reacción principal la formación de oxígeno. Además del níquel también son adecuados otros metales, tales como hierro, acero fino, cobalto o aleaciones de los metales mencionados. Una manera de aprovechar las propiedades favorables del níquel como material anódico y, por otra parte, de ahorrar costes consiste en el uso de ánodos de acero níquelados galvánicamente con capas de níquel de aproximadamente 30 µm. El níquel depositado se repone en forma de soluciones de reposición adecuadas que contienen sales de níquel altamente solubles en agua. Para ello se usan preferentemente soluciones de sulfato de níquel.

45 Lamentablemente, en la práctica no se puede evitar que en la superficie de los ánodos insolubles no tenga lugar solo selectivamente la formación de oxígeno. En parte también se produce una oxidación anódica de los componentes del baño, en particular de las aminas usadas como agentes complejantes. De este modo se generan iones cianuro como productos de reacción. En los electrolitos de la práctica se pueden ajustar valores de hasta 1.000 mg/l de cianuro hasta que se alcance un equilibrio entre la nueva formación y el arrastre. La formación de cianuros resulta desventajosa por varios motivos. Por el electrolito arrastrado junto con el producto recubierto los cianuros llegan a las aguas residuales, donde se han de desintoxicar costosamente. En la práctica, esto se realiza por oxidación, por ejemplo con hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico, peroxomonosulfato potásico o compuestos similares. Puesto que el electrolito arrastrado también contiene, además del cianuro, otras sustancias oxidables, se consume para la oxidación completa bastante más agente oxidante del que se podría hallar teóricamente a partir del contenido de cianuro.

50 Desde el punto de vista técnico, el contenido de cianuro en el electrolito de cinc-níquel resulta muy desventajoso. Así, el enriquecimiento de cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel puede ejercer un efecto negativo sobre la composición y la característica óptica de la deposición. En la zona de alta densidad de corriente se puede producir una deposición lechosa o velada. Ésta se puede corregir en parte aumentando la dosificación de abrillantadores. Esta medida, sin embargo, está relacionada con un mayor consumo de abrillantadores y con gastos adicionales durante la deposición.

55 Cuando la concentración de cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel alcanza valores de aproximadamente 1.000 mg/l, resulta aconsejable renovar parcialmente el electrolito. De este modo vuelven a aumentar los costes de la deposición. Además, durante estas renovaciones parciales del baño se generan grandes cantidades de electrolitos viejos que se han de eliminar costosamente.

Debido a los inconvenientes antes mencionados existe la demanda de medidas para evitar la formación de

iones cianuro en el electrolito o para eliminarlos.

5 Así, por ejemplo, en el documento EP1344850B1 se reivindica un procedimiento en el que el espacio catódico y el espacio anódico están separados por una membrana de intercambio iónico. De este modo se evita que los agentes complejantes puedan acceder al ánodo desde el espacio catódico. Asimismo se evita la formación de cianuro. Como ánodo se usa un ánodo de titanio platinado. El anolito es ácido y contiene ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico y/o ácido fosfónico.

10 En el documento EP1292724B1 se reivindica un procedimiento similar. En este caso, los espacios catódico y anódico también están separados por una membrana de intercambio iónico. Como anolito se usa una solución de hidróxido de sodio o de potasio. Como ánodo se selecciona un metal o un recubrimiento metálico del grupo formado por níquel, cobalto, hierro, cromo o aleaciones de ellos.

15 En ambos procedimientos se trata de evitar la formación de cianuros. El inconveniente de ambos procedimientos reside en que por la incorporación de las membranas de intercambio iónico se generan costes de inversión muy elevados. Adicionalmente se ha de instalar un dispositivo para una circulación separada del anolito. Además, la incorporación de membranas de intercambio iónico no se puede realizar de forma generalizada en los procedimientos para la deposición de cinc-níquel. Para aumentar la productividad y reducir los costes del recubrimiento se usan a menudo ánodos auxiliares para optimizar la distribución del grosor de capa cuando la carga de los bastidores es densa. Por motivos técnicos no es posible en este caso separar estos ánodos auxiliares por membranas de intercambio iónico. Por lo tanto, no se puede evitar por completo la formación de cianuro en esta aplicación.

20 El documento EP1702090B1 reivindica un procedimiento que prevé la separación de los espacios catódico y anódico mediante un material de poros abiertos. El separador se compone de politetrafluoroetileno o poliolefina, como polipropileno o polietileno. Los diámetros de los poros presentan dimensiones de 10 nm a 50 µm. A diferencia del uso de membranas de intercambio iónico, en las que el transporte de cargas a través de la membrana se efectúa por intercambio de cationes o de aniones, este solo se puede efectuar, cuando se usan separadores de poros abiertos, mediante el transporte de electrolito a través del separador. No es posible separar por completo el catolito del anolito. Por lo tanto, tampoco se puede evitar por completo que accedan aminas al ánodo y se oxiden allí. En este procedimiento, por tanto, no se puede excluir por completo la formación de cianuro. El inconveniente de este procedimiento reside asimismo en que cuando se usan separadores con un diámetro de poro muy pequeño (por ejemplo, 10 nm), el intercambio de electrolito y, con ello, el transporte de corriente se ven obstaculizados considerablemente. Se reivindica que cuando se usan los separadores, el aumento de la tensión del baño debe ascender a menos de 5 voltios. La tensión del baño resultante sería prácticamente el doble de la de un procedimiento que trabaja sin la separación de los espacios catódico y anódico. De este modo aumenta considerablemente el consumo de energía durante la deposición de las capas de cinc-níquel. La tensión del baño, que es 5 voltios mayor, provoca además un fuerte calentamiento del electrolito. Puesto que una condición previa para la deposición de una composición de aleación constante es mantener constante la temperatura del electrolito en el intervalo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$, se han de asumir costes considerables para enfriar el electrolito cuando se aplica una tensión tan elevada al baño. El uso de separadores con un diámetro de poro de 50 µm provoca un intercambio prácticamente libre del electrolito entre los espacios catódico y anódico y, por lo tanto, no puede evitar la formación de cianuros.

40 En el documento EP1717353B1 se reivindica un concepto similar. Los espacios anódico y catódico se separan mediante una membrana de filtración. El tamaño de los poros de la membrana de filtración se encuentra en el intervalo de 0,1 a 300 nm. Se asume conscientemente un cierto traspaso de electrolito del espacio catódico al anódico. Los electrolitos de cinc-níquel no trabajan de forma satisfactoria cuando se usan procedimientos de membrana según el documento EP1344850 o EP1292724 junto con determinados abrillantadores orgánicos. Estos abrillantadores requieren obviamente una activación anódica para desplegar toda su acción. Esta reacción está garantizada con el uso de membranas de filtración. Sin embargo, esto también hace que no se pueda evitar por completo la formación de cianuros. De la tabla 4 del documento EP1717353 se desprende que el uso de las membranas de filtración con una carga del baño de 50 Ah/l provoca una nueva formación de 63 mg/l de cianuro. Sin el uso de las membranas de filtración se produce, en condiciones por lo demás idénticas, una nueva formación de 647 mg/l de cianuro. Así, el uso de las membranas de filtración puede reducir la nueva formación de cianuro en aproximadamente un 90% pero no la puede evitar por completo.

50 Todos los procedimientos de membrana antes mencionados presentan además el inconveniente de que requieren mucho espacio en el tanque de un electrolito de cinc-níquel. Así, por razones de espacio, normalmente no es posible la incorporación posterior en una instalación existente.

55 El documento DE102008058086A1 reivindica un procedimiento para la deposición de capas funcionales a partir de baños de cinc o de aleaciones de cinc ácidos o alcalinos. El procedimiento comprende un paso que prevé la separación de los iones cianuro con la ayuda de intercambiadores iónicos. Según el documento DE102008058086A1 es adecuada para la separación de los iones cianuro cualquier resina de intercambio iónico que sea capaz de ligar iones cianuro. Como ejemplo para una resina de intercambio iónico de este tipo que puede fijar iones cianuro a los grupos anclados se citan, entre otros, intercambiadores aniónicos fuertemente básicos que poseen iones de amonio cuaternario como grupos funcionales. Se describe que la regeneración siguiente de tales intercambiadores aniónicos es difícil y que para una regeneración ni siquiera completa se han de usar soluciones de cloruro sódico concentradas.

60 Ante el trasfondo del estado de la técnica antes citado sigue existiendo la demanda de un agente que se pueda usar para la regeneración de baños de aleaciones de cinc y, en particular, de un agente que tras su uso para la regeneración se pueda eliminar de forma fácil y económica.

65 El objetivo que se propone la presente invención consiste, pues, en proporcionar un agente y un procedimiento simplificado para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel por eliminación de los iones cianuro.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los iones cianuro formados en un electrolito de cinc-níquel se

5 pueden precipitar en forma de un sedimento con contenido en cianuro cuando se añaden uno o varios compuestos de amonio cuaternario solubles al electrolito de cinc-níquel. Estudios más amplios han mostrado que los compuestos de amonio cuaternario solubles reaccionan selectivamente con los aniones tetracianoníquel presentes en el electrolito formando una pareja de iones y precipitan en forma de un producto poco soluble. El producto de reacción con contenido en cianuro se puede eliminar fácilmente del electrolito mediante, por ejemplo, filtración.

10 La presente invención resulta especialmente sorprendente en el contexto de la enseñanza del documento DE102008058086A1 antes mencionado, pues en él se describe que solo se unen al intercambiador iónico usado los iones cianuro. Esto se confirma en los ejemplos de realización, que describen la regeneración de un baño de aleación de cinc-níquel con un intercambiador iónico fuertemente básico. En ese caso no reacciona, como en la presente invención, un complejo de aniones tetracianoníquel con el intercambiador fuertemente básico sino únicamente los iones cianuro. Se describe explícitamente que la concentración de níquel en el electrolito permanece constante. Para la presente invención, en cambio, es crucial que reaccione un complejo de tetracianoníquel con el compuesto de amonio cuaternario, pues solo en este caso se puede obtener un producto poco soluble y fácil de separar.

15 Regeneración significa literalmente "restablecimiento". En el sentido de esta invención, el término "regeneración" designa el restablecimiento de un electrolito de cinc-níquel a su estado no perturbado mediante la eliminación de los iones cianuro que se hayan formado durante el funcionamiento del electrolito.

20 Para la regeneración del electrolito de cinc-níquel se puede usar de acuerdo con esta invención cualquier compuesto de amonio cuaternario soluble. Un compuesto de amonio cuaternario es "soluble" en el sentido de esta invención cuando presenta una solubilidad en el electrolito de cinc-níquel de al menos el doble de la cantidad molar en la que está presente la concentración de cianuro, calculado como complejo de tetracianoníquel. Para reducir al máximo la concentración de cianuro es posible usar el compuesto de amonio cuaternario soluble en un exceso con respecto a la concentración de cianuro. Por lo tanto, se prefiere que la solubilidad del compuesto de amonio cuaternario en el electrolito de cinc-níquel ascienda a una cantidad molar de 10 veces la cantidad molar del complejo de tetracianoníquel, calculada a partir de la concentración de cianuro.

25 Preferentemente, el compuesto de amonio cuaternario soluble corresponde a la fórmula general $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$, en la que R^1 a R^4 son iguales o diferentes y representan alquilo o alqueno C_{1-24} que, dado el caso, puede estar interrumpido una o varias veces por oxígeno o estar sustituido con hidroxilo o con un resto arilo, dado el caso sustituido con uno o varios átomos de halógeno o restos alquilo C_{1-8} , o R^1 a R^4 forman, por ciclación de tres restos, anillos heterocíclicos de 5 o 6 miembros, como, por ejemplo, piridina o tiazolina, que a su vez están sustituidos, dado el caso, una o varias veces con alquilo C_{1-4} o alqueno C_{1-4} que, dado el caso, llevan un resto arilo que a su vez puede estar sustituido con halógeno, amino o dimetilamino, y X^- representa hidróxido, sulfato, halogenuro tal como cloruro, bromuro o yoduro, en especial cloruro. Se prefieren especialmente los compuestos con restos orgánicos superiores, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario de fórmula general $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$ en la que $R^1 = C_{6-18}$ y $R^2, R^3, R^4 = C_{1-4}$.
35 A continuación se exponen los compuestos de amonio cuaternario especialmente adecuados. El listado se proporciona únicamente a modo de ejemplo.

- Cloruro de dodecil-trimetilamonio
- Cloruro de tetradecil-trimetilamonio
- Cloruro de hexadecil-trimetilamonio
- Cloruro de octadecil-trimetilamonio
- 40 Cloruro de bisoctil-dimetilamonio
- Cloruro de bis-decil-dimetilamonio
- Cloruro de bis-tetradecil-dimetilamonio
- Cloruro de bis-hexadecil-dimetilamonio
- Cloruro de bis-octadecil-dimetilamonio
- 45 Cloruro de metil-trioctilamonio
- Cloruro de metil-tripropilamonio
- Cloruro de trinonil-metilamonio
- Cloruro de tridecil-metilamonio
- Cloruro de tridodecil-metilamonio
- 50 Cloruro de tritetradecil-metilamonio
- Cloruro de trihexadecil-metilamonio
- Cloruro de tetrabutilamonio
- Cloruro de tetraoctilamonio
- Cloruro de bencil-trietilamonio

Cloruro de bencil-tripropilamonio

Cloruro de bencil-tributilamonio

5 Muchos de los compuestos de amonio cuaternario antes mencionados son productos comerciales. Para la preparación de los compuestos de amonio cuaternario se pueden usar, por ejemplo, trialkilaminas y halogenuros de alquilo, por ejemplo cloruro de alquilo, bromuro de alquilo o yoduro de alquilo. Los compuestos de amonio cuaternario así formados poseen como uso contraíón cloruro, bromuro o yoduro. Asimismo se pueden usar como agentes de alquilación sulfatos de dialquilo, como, por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. Los compuestos de amonio cuaternario se obtienen entonces en forma de sulfatos de alquilo, como, por ejemplo, sulfato de metilo o sulfato de etilo.

10 Los compuestos de amonio cuaternario se pueden usar para la precipitación de complejos de tetracianoníquel de acuerdo con la invención en la forma en que se generan en la alquilación de aminas terciarias. No obstante, se prefiere usar los compuestos de amonio en forma de sales de hidróxido o de sulfato. Para evitar el enriquecimiento de, por ejemplo, iones halogenuro en el electrolito de cinc-níquel se prefiere convertir los halogenuros de amonio cuaternario antes de su uso en hidróxidos de amonio cuaternario. La conversión se puede efectuar mediante reacciones conocidas para el experto. La conversión de sales de halogenuro en sales de hidróxido se puede realizar, por ejemplo, 15 por intercambio aniónico usando intercambiadores iónicos básicos, o por transformación doble con una solución alcohólica de hidróxido de sodio o de potasio. Los compuestos de amonio cuaternario también se encuentran en el mercado en forma de compuestos hidroxídicos. Estos se pueden neutralizar, si fuera necesario, con cualquier ácido para preparar compuestos de amonio cuaternario con un anión X^- cualquiera.

20 El electrolito de cinc-níquel que se regenera de acuerdo con la presente invención es un electrolito acuoso y presenta, recién preparado, típicamente una concentración de iones cinc comprendida en el intervalo de 5 a 15 g/l, preferentemente de 6 a 10 g/l, calculada como cinc, y una concentración de iones níquel comprendida en el intervalo de 0,6 a 3 g/l, preferentemente de 0,6 a 1 g/l, calculada como níquel. En el caso de los electrolitos que llevan un tiempo 25 prolongado en la producción es necesario, debido al contenido de cianuro, aumentar la concentración de níquel en el electrolito de forma equivalente a la contaminación de cianuro. Los compuestos de cinc y de níquel usados para la preparación del electrolito de cinc-níquel no están especialmente limitados. Se pueden usar, 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 asimismo un compuesto amino como agente complejante para el níquel. Este compuesto amino es, por ejemplo, trietanolamina o etilendiamina o compuestos homólogos de la etilendiamina, como, por ejemplo, dietilentriamina y tetraetilenpentamina. El agente complejante o las mezclas de estos 30 agentes complejantes normalmente se usa(n) en una concentración comprendida en el intervalo de 5 g/l a 100 g/l, preferentemente de 10 a 50 g/l, con especial preferencia de 20 g/l.

El electrolito de cinc-níquel es fuertemente básico. Para ajustar el pH se puede usar, por ejemplo, NaOH o KOH, prefiriéndose especialmente NaOH. Un baño de cinc-níquel contiene normalmente entre 80 y 160 g/l de hidróxido de sodio. Esto equivale a una solución aproximadamente 2-4 molar.

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

40 En el procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel de acuerdo con esta invención, el compuesto de amonio cuaternario se añade al electrolito de cinc-níquel preferentemente en forma de solución acuosa. No obstante, dependiendo de la disponibilidad técnica, también es posible usar una solución metanólica. La adición del compuesto de amonio cuaternario en forma sólida es igualmente posible. Preferentemente se extrae un volumen parcial del electrolito que se ha de tratar, al que se añade, en un recipiente de tratamiento, la cantidad previamente calculada del compuesto de amonio cuaternario como agente precipitante. La cantidad necesaria del compuesto de amonio 45 cuaternario resulta de la concentración de cianuro presente en el electrolito de cinc-níquel. Se requiere una adición de al menos 0,02 moles/l del compuesto de amonio cuaternario por 1 g/l de cianuro. Tras un tiempo de reacción de aproximadamente 0,5 a 24 horas se puede separar, preferentemente por filtración, el producto de reacción precipitado y el electrolito purificado se puede volver a introducir en el baño de producción. El volumen del electrolito parcial extraído se calcula de tal manera que no tenga que interrumpirse la producción con el baño de cinc-níquel.

50 En un baño de cinc-níquel alcalino normalmente se realiza una eliminación regular del carbonato mediante un fuerte enfriamiento y una cristalización del carbonato sódico. La eliminación de cianuro por formación de parejas de iones preferentemente se combina con esta separación de carbonato por congelación. La pareja de iones precipitada se puede separar junto con el lodo de carbonato sódico y conducir a la eliminación.

55 La ventaja de la regeneración de un electrolito de cinc-níquel por formación de parejas de iones entre los compuestos de amonio cuaternario y el anión tetracianoníquel frente a la purificación por aplicación de intercambiadores iónicos fuertemente básicos reside sobre todo en que no se necesita ninguna instalación compleja y cara de intercambiadores iónicos.

60 Cuando se usan compuestos de amonio cuaternario que no producen la precipitación de parejas de iones en forma cristalina sino que forman fases oleosas es posible separarlas mediante medidas habituales para la separación de fases, como las que se conocen en la galvanotecnia (por ejemplo, los separadores de aceite). También es posible eliminar las parejas de iones que no den lugar directamente a una forma separable mediante un tratamiento del electrolito con carbón activado.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención

La eliminación de cianuro se estudió en un electrolito de 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

- 5 A 600 ml del electrolito de cinc-níquel se añadieron a 20°C 6,2 g de hidróxido de tetrabutilamonio (en forma de solución acuosa al 40% en peso) y se agitó durante 2 horas. Después de un tiempo de reposo de otras 20 horas se filtró. En el filtrado se encontró un contenido residual de 42 mg/l de cianuro. Por lo tanto, la concentración de cianuro se redujo un 95%.
- 10 La determinación del cianuro se realizó con el ensayo de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange.
- En el filtrado se midieron 7,8 g/l de cinc y 1,1 g/l de níquel. La disminución del valor de níquel corresponde así casi al valor teórico (calculado 0,24 g de Ni, encontrado 0,21 g) del anión tetracianoníquel si se calcula con respecto a la cantidad absoluta eliminada de cianuro. De este modo queda demostrado que la separación del cianuro se realiza en forma del anión tetracianoníquel.
- 15 Ejemplo 2 de acuerdo con la invención
- En un segundo experimento se usó como compuesto de amonio cuaternario el cloruro de benciltrietilamonio. A 600 ml del electrolito de cinc-níquel se añadieron a 20°C 4,5 g de cloruro de benciltrietilamonio y se agitó durante 2 horas. Después de un tiempo de reposo de otras 20 horas se filtró. En el filtrado se encontró un contenido residual de 82 mg/l de cianuro. Por lo tanto, la concentración de cianuro se redujo un 90%.
- 20 En el filtrado se midieron, igual que en el ejemplo 1, 7,8 g/l de cinc y 1,1 g/l de níquel. La disminución del valor de níquel corresponde, dentro del margen de precisión del análisis, a la disminución en forma del anión tetracianoníquel.
- Ejemplo 3 de acuerdo con la invención
- En un tercer experimento se usó como compuesto de amonio cuaternario el cloruro de benciltributilamonio. A 600 ml del electrolito de cinc-níquel se añadieron a 20°C 2,9 g de cloruro de benciltributilamonio y se agitó durante 2 horas. Después de un tiempo de reposo de otras 20 horas se filtró. En el filtrado se encontró un contenido residual de 31 mg/l de cianuro. Por lo tanto, la concentración de cianuro se redujo un 96%. En el filtrado se midieron, igual que en los ejemplos 1 y 2, 7,8 g/l de cinc y 1,1 g/l de níquel. La disminución del valor de níquel corresponde, dentro del margen de precisión del análisis, a la disminución en forma del anión tetracianoníquel.
- 25 Experimentos de deposición
- 30 La deposición del electrolito de la práctica con 775 mg/l de cianuro se comprobó mediante un ensayo por celda de Hull según la norma DIN 50957. Las condiciones de ensayo eran:
- Chapa de ensayo: chapa de acero
- Corriente en la celda: 2 A
- Duración del experimento: 15 minutos
- 35 Temperatura del electrolito: 35°C
- Resultado: La chapa de ensayo mostraba, partiendo del borde de la zona de bajas densidades de corriente, una óptica semibrillante similar al acero fino hasta aproximadamente un 80% de la chapa de ensayo. El 20% restante de la chapa de ensayo era de color gris mate.
- 40 El experimento se repitió con la muestra obtenida después de la precipitación del anión tetracianoníquel por formación de parejas de iones según el ejemplo 1 de acuerdo con la invención. La deposición volvió a mostrar una óptica de acero fino semibrillante y uniforme en la zona de máxima densidad de corriente.
- La comprobación de las muestras de electrolito tratadas según los ejemplos 2 y 3 de acuerdo con la invención proporcionó un resultado idéntico al que se obtuvo con el ejemplo 1 de acuerdo con la reivindicación.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de amonio cuaternario soluble para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de amonio cuaternario soluble presenta la fórmula general $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$, en la que R^1 a R^4 son iguales o diferentes y representan alquilo o alqueniilo C_{1-24} que, dado el caso, puede estar interrumpido una o varias veces por oxígeno o estar sustituido con hidroxilo o con un resto arilo, dado el caso, sustituido con uno o varios átomos de halógeno o restos alquilo C_{1-8} , o R^1 a R^4 forman, por ciclación de tres restos, anillos heterocíclicos de 5 o 6 miembros, como, por ejemplo, piridina o tiazolina, que a su vez están sustituidos, dado el caso, una o varias veces con alquilo C_{1-4} o alqueniilo C_{1-4} que, dado el caso, llevan un resto arilo que a su vez puede estar sustituido con halógeno, amino o dimetilamino, y X^- representa cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, sulfato de metilo, sulfato de etilo, hidrogenosulfato, sulfato o hidróxido.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que R^1 es un grupo alquilo C_{6-18} y R^2 , R^3 , R^4 son independientemente un grupo alquilo C_{1-4} .
- 15 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X^- es cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, sulfato de metilo, sulfato de etilo, hidrogenosulfato, sulfato o hidróxido.
- 5 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el electrolito de cinc-níquel es un electrolito acuoso que comprende la siguiente composición:
 - una o varias sales de Zn(II) solubles en una cantidad de 5 a 15 g/l, calculada como cinc,
 - una o varias sales de Ni(II) solubles en una cantidad de 0,6 a 3 g/l, calculada como níquel, y
 - 20 uno o varios compuestos amino en una cantidad de 5 a 100 g/l,
 y en el que el electrolito de cinc-níquel presenta una concentración de iones hidróxido de aproximadamente 2 a 4 moles/l.
- 25 6. Procedimiento para la regeneración de un electrolito de cinc-níquel mediante la eliminación de iones cianuro, caracterizado por los pasos:
 - adición de un compuesto de amonio cuaternario soluble al electrolito de cinc-níquel y
 - eliminación del precipitado con contenido en cianuro.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el precipitado con contenido en cianuro se elimina por filtración.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que el compuesto de amonio cuaternario soluble presenta la fórmula general $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$, en la que R^1 a R^4 son iguales o diferentes y representan alquilo o alqueniilo C_{1-24} que, dado el caso, puede estar interrumpido una o varias veces por oxígeno o estar sustituido con hidroxilo o con un resto arilo, dado el caso, sustituido con uno o varios átomos de halógeno o restos alquilo C_{1-8} , o R^1 a R^4 forman, por ciclación de tres restos, anillos heterocíclicos de 5 o 6 miembros, como, por ejemplo, piridina o tiazolina, que a su vez están sustituidos, dado el caso, una o varias veces con alquilo C_{1-4} o alqueniilo C_{1-4} que, dado el caso, llevan un resto arilo que a su vez puede estar sustituido con halógeno, amino o dimetilamino, y X^- representa cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, sulfato de metilo, sulfato de etilo, hidrogenosulfato, sulfato o hidróxido.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que R^1 es un grupo alquilo C_{6-18} y R^2 , R^3 , R^4 son independientemente un grupo alquilo C_{1-4} .
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que X^- es cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, sulfato de metilo, sulfato de etilo, hidrogenosulfato, sulfato o hidróxido, siendo X^- preferentemente hidrogenosulfato, sulfato o hidróxido.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el electrolito de aleación de cinc-níquel es un electrolito acuoso que comprende la siguiente composición: una o varias sales de Zn(II) solubles en una cantidad de 5 a 15 g/l, calculada como cinc,
 - una o varias sales de Ni(II) solubles en una cantidad de 0,6 a 3 g/l, calculada como níquel, y
 - uno o varios compuestos amino en una cantidad de 5 a 100 g/l,
 - y en el que el electrolito de cinc-níquel presenta una concentración de iones hidróxido de aproximadamente 2 a 4 moles/l.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el electrolito de cinc-níquel así regenerado se usa para la deposición de aleaciones de cinc-níquel.