

# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) EP 1 243 673 A1

(12)

#### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: **25.09.2002 Patentblatt 2002/39** 

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C25D 21/14** 

(21) Anmeldenummer: 01107350.9

(22) Anmeldetag: 24.03.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: ENTHONE INC.
West Haven, Connecticut 06516 (US)

(72) Erfinder:

- Weel, Josephus Henricus Maria 5046 KJ Tilburg (NL)
- Hendriks, Jan Jaques Marie
   5491 DA Sint Oedenrode (NL)
- (74) Vertreter: Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte Kaiser-Friedrich-Ring 70 40547 Düsseldorf (DE)

#### (54) Wartung eines Elektrolyten

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten, wobei die lonenkonzentration und lonenzusammensetzung des Elektrolyten mittels eines lonenaustauscher eingestellt wird. In vorteilhafter Weise enthält der lonenaustauscher Gegenionen, die im Elektrolyten enthalten sind und für die Badqualität relevant sind. Beim Austauschprozeß werden diese Gegenionen gegen lonen aus dem Elektrolyten ausgetauscht, welche die Badqualität negativ beeinflussen. Dadurch wird die Zusammenset-

zung des Elektrolyten und die jeweilige lonenkonzentration in vorteilhafter Weise eingestellt. Dadurch kann beispielsweise der pH-Wert eines Elektrolyten und seine Dichte weitestgehend konstant gehalten werden, was die Laufzeit des Elektrolyten erheblich verlängert. Bei Gewährleistung konstanter Zusammensetzung ist diese nicht mehr beschränkt. Dadurch bedingt ist die außerordentlich hohe Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

#### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten.

[0002] Die Kontrolle und Wartung von Elektrolyten ist eine zwingende Grundvoraussetzung, um die einwandfreie Arbeitsweise der Elektrolyten zu sichern. Dabei ist insbesondere die Einhaltung von Grenzwerten, der vorgeschriebenen Dichte, der Zusammensetzung, des pH-Werts und der Temperatur zu beachten. Daher ist insbesondere die Ionenzusammensetzung von entscheidender Bedeutung. Auch ist der Elektrolyt frei von Verunreinigungen zu halten, um ein einwandfreies Arbeiten zu gewährleisten. So ist man bestrebt, Niederschläge und andere im wesentlichen unlösliche Verunreinigungen zu vermeiden.

**[0003]** So ist auch bei der Abscheidung von Gold die Wartung und Pflege der Elektrolyten von entscheidender Bedeutung. Bei der Abscheidung von Gold werden als Elektrolyten zumeist cyanidische Systeme verwendet, wobei das Gold aus anionischen Komplexen ausgeschieden wird. Die Stabilität cyanidischer Goldkomplexe ist hoch, so daß eine Abscheidung auch im sauren pH-Bereich möglich und vorteilhaft ist.

[0004] Bei Verwendung saurer Goldelektrolyten werden überwiegend unlösliche Anoden eingesetzt. Die Ergänzung des Elektrolyten mit einem Goldsalz ist daher notwendig. Derartige Goldsalze enthalten überwiegend Kalium als Kationen. Desweiteren ist es üblich, daß das Spülwasser zwecks Kostenreduktion zurück ins Platierungsbad geführt wird. Daher steigt im Laufe des Badbetriebs die Konzentration an Kaliumionen und die des dazugehörigen Gegenions stetig an. Dies führt zu einem starken Anstieg der Dichte des Bades, was eine Verkürzung der Badlaufzeit zur Folge hat

[0005] Ferner ergibt sich bei Verwendung unlöslicher Anoden das Problem, daß größere pH-Wert Verschiebungen während des Betriebs auftreten. Dies ist auch dadurch bedingt, daß die Kathodeneffizienz für die Goldreduktion unterhalb von 100% liegt, was dazu führt, daß auch Wasserstoffionen reduziert werden. Dies führt zu einem Anstieg des pH-Werts. Der pH-Wert darf bei derartigen metallabscheidenden Elektrolyten jedoch nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken, da durch den pH-Wert das Abscheidungsverhalten stark beeinflußt wird. Um den Anstieg des pH-Werts zu kompensieren, wird dem Elektrolyten üblicherweise eine Säure hinzugefügt. Dies kann z.B. Schwefelsäure oder aber auch eine organische Säure sein.

[0006] Durch die Zugabe der Säuren zwecks pH-Wertkorrektur kann es zur Niederschlagsbildung kommen, da die Kaliumionen mit den jeweiligen lonen der Säuren Niederschläge bilden können und z.B. Kaliumsulfat ausfällt. Derartige Niederschläge sind unerwünscht und nachteilig, da der Elektrolyt sauber und insbesondere frei von eventuellen Schwebeteilchen zu halten ist.

[0007] Daher ist die Kontrolle und Wartung des Elektrolyten insbesondere bei Goldbädern von besonderer

Bedeutung und bislang sehr aufwendig. Neben der Kontrolle des Goldgehalts muß eine Überwachung der Konzentration etwaiger Legierungsmetalle erfolgen, die Konzentration an freien Kaliumcyanid und Kaliumcarbonat muß kontrolliert werden, des weiteren muß die Dichte und der pH-Wert überwacht werden und Ausschleppverluste müssen ergänzt werden. Trotz dieser aufwendigen Kontrollen haben die bekannten Bäder aufgrund der oben beschriebenen Umstände nur eine begrenzte Lebensdauer.

[0008] Daher liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein einfaches Verfahren zur Wartung eines Elektrolyten bereitzustellen, mittels dem die Lebensdauer des Elektrolyten durch Konstanthaltung der lonenkonzentration und der lonenzusammensetzung im Elektrolyten verlängert werden kann.

**[0009]** Gelöst wird diese Aufgabe durch den Einsatz von wenigstens einem lonenaustauscher, mittels dem die lonenkonzentration und lonenzusammensetzung des Elektrolyten eingestellt wird.

[0010] Mit der vorliegenden Erfindung wird vorgeschlagen, die lonenzusammensetzung und die lonenkonzentration im Elektrolyten mittels eines Ionenaustauschers einzustellen. Der Elektrolyt wird über den lonenaustauscher geleitet und beim Austauschprozeß werden die Gegenionen in der Matrix des Ionenaustauschers gegen Ionen aus dem Elektrolyten ausgetauscht. Dadurch ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß die Ionenzusammensetzung des Elektrolyten und die jeweilige lonenkonzentration in vorteilhafter Weise reguliert werden kann. Insbesondere vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der Tatsache, daß durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Ionenaustauschers Ionen, welche die Badqualität negativ beeinflussen, gegen Ionen, welche notwendig sind, um die Badqualität konstant zu halten, ausgetauscht werden können. Dadurch kann die Zusammensetzung des Elektrolyten und die jeweilige Ionenkonzentration in vorteilhafter Weise eingestellt werden. Dabei enthält der Ionenaustauscher vorzugsweise Gegenionen, die im Elektrolyten enthalten sind und welche für die Badqualität relevant sind. Dabei kann der lonenaustauscher in vorteilhafter Weise nach Gebrauch regeneriert werden.

[0011] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Problem im Stand der Technik in überraschender Weise überkommen, daß die Badzusammensetzung durch Zusätze aufwendig eingestellt werden muß, was beispielsweise bei Goldbädern die oben beschriebene Gefahr von Niederschlägen birgt. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein außerordentlich vorteilhaftes Verfahren zur Pflege und Wartung von Elektrolyten vorgeschlagen, da herkömmliche, die Lebenszeit eines Elektrolytbades negativ beeinflussende Maßnahmen überflüssig werden und ferner Chemikalien eingespart werden können. Dies führt zu einer geringeren Belastung der Umwelt. Ferner ist das erfindungsgemäße Verfahren weniger aufwendig, da Prozesse die sonst getrennt

20

reguliert wurden, durch einen Verfahrensschritt, nämlich durch Leitung der Elektrolytflüssigkeit über den lonenaustauscher, geregelt werden. Auch werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Meß- und Kontrollschritte eingespart, da die Badzusammensetzung nicht mehr aufwendig überwacht werden muß. Dadurch können Arbeitsschritte und somit Kosten eingespart werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner die Laufzeit eines Elektrolyten nicht länger begrenzt, da seine Zusammensetzung im wesentlichen konstant gehalten werden kann. Durch die konstante Zusammensetzung und somit konstante Qualität des Elektrolyten kommt es zu weniger Qualitätsmängeln bei den abgeschiedenen Überzügen. Des weiteren ist das erfindungsgemäße Merkmal, einen lonenaustauscher zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten zu einzusetzen, auch durch die Regenerierbarkeit des Ionenaustauschers vorteilhaft, da das Verfahren dadurch einen geringen Materialaufwand birgt und somit kostengünstig ist.

[0012] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere auch saure Goldelektrolyten gewartet werden. Wie eingangs beschrieben, besteht bei diesen Goldelektrolyten der Nachteil, daß sich Kaliumionen anreichern und der pH-Wert des Elektrolyten steigt. Insbesondere bei sauren Goldelektrolyten ist die genaue Einhaltung des pH-Werts, also die Wasserstoffionenkonzentration, entscheidend. In vorteilhafter Weise ermöglicht es die vorliegende Erfindung durch den Einsatz eines Ionenaustauschers auf eine übermäßige Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren zwecks pH-Wert Korrektur zu verzichten, da mittels des lonenaustauschers dieser korrigiert werden kann. Da auf diese weitestgehend verzichtet werden kann, kommt es auch nicht zu unerwünschten Niederschlägen, welche die Badqualität negativ beeinflussen. Dabei kann in außerordentlich vorteilhafter Weise das mit der vorliegenden Erfindung genutzte Prinzip des Ionenaustauschers, eine lonenart gegen eine andere leicht auszutauschen, eingesetzt werden, um die Badqualität negativ beeinflussende Ionen aus dem Elektrolyten, wie beispielsweise Kaliumionen bei sauren Goldbädern, gegen die Badqualität positiv beeinflussende Gegenionen des Ionenaustauschers, wie z.B. Wasserstoffionen bei sauren Goldbädern, auszutauschen.

[0013] Dabei kann zur Kontrolle ein Kationenaustauscher verwendet werden. Dabei hat sich für die Wartung und Pflege eines sauren Goldelektrolyten die Verwendung eines sauren Kationenaustauschers ausgezeichnet. Dabei können die im Elektrolyten enthaltenen Kationen gegen Wasserstoffionen des Kationenaustauschers ausgetauscht werden. Dabei werden bei der Pflege von Goldbädern vorzugsweise die für den Betrieb des Bades nachteiligen Kaliumionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht, die notwendig sind, um einen Anstieg des pH-Werts zu verhindern. Dadurch werden auf unkomplizierte Weise die wesentlichen Nachteile bei dem Betrieb eines Elektrolytbades, insbeson-

dere eines sauren Goldelektrolyten, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens überkommen. Durch den lonenaustauscher werden überflüssige Kaliumionen, welche zu einem Dichteanstieg des Bades führen und somit eine Verkürzung der Lebensdauer eines Bades bewirken, aus dem Elektrolyten entfernt. Sie können gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, welche in vorteilhafter Weise die bei der Elektrolyse reduzierten Wasserstoffionen ersetzten. Dadurch wird einem unerwünschten pH-Anstieg entgegengewirkt. Daher kann auf die Zugabe größerer Mengen von anorganischen oder organischen Säuren weitestgehend verzichtet werden. Dies verhindert ferner den ansonsten stattfindenden Ausfall von Kaliumsalzen, je nach verwendeter Säure, von z.B. Kaliumsulfat.

[0014] In vorteilhafter Weise kann der Ionenaustauscher regeneriert werden. Nach Beladung bzw. Austausch der an den Ankergruppen der Ionenaustauschermatrix lokalisierten lonen, wie beispielsweise Wasserstoffionen im Falle der Pflege eines sauren Elektrolyten, gegen die jeweiligen Kationen aus dem Elektrolyten, sind die Plätze des Ionenaustauschers mit dem jeweiligen Kation belegt. Da der Ionenaustausch ein reversibler Vorgang ist, kann man durch Behandlung mit Säure und Wasser den Ionenaustauscher in den ursprünglichen, mit Wasserstoffionen beladenen Zustand überführen, indem die Kationen aus dem Elektrolyten von der Matrix des Ionenaustauschers eluiert werden. Durch diese außerordentlich vorteilhafte Eigenschaft besitzt der lonenaustauscher eine lange Lebensdauer und kann im wesentlichen fast unbegrenzt verwendet werden. Dies führt zu einer wünschenswerten Kostensenkung beispielsweise bei dem Betrieb eines Goldbades. [0015] Beim Zersetzen der Grundchemikalien ergibt sich ferner zwangsläufig ein Dichteanstieg im Elektrolyten. Die Dichte eines Elektrolyten ergibt sich durch die Salz-, Alkali- oder Säurekonzentration. In vorteilhafter Weise ist mittels des Ionenaustauschers auch die Dichte des Elektrolyten in gewissen Grenzen einstellbar, was zu einer vorteilhaften Verlängerung der Laufzeit des Elektrolyten führt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein nachteiliger Dichteanstieg verhindert werden, da beispielsweise im Falle von sauren Goldelektrolyten, überflüssige Kaliumionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden und ferner kann durch das erfindungsgemäße Verfahren auf die Zugabe von organischen oder anorganischen Säuren weitestgehend verzichtet werden, welche dazu beitragen, die Dichte des Bades zu erhöhen.

[0016] Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Zusammensetzung des Elektrolytbades konstant gehalten werden, wodurch die Lebensdauer des Elektrolytbades nicht beschränkt ist. Dabei können kontinuierlich bestimmte Mengen mittels Fördereinrichtungen dem Elektrolytbad entnommen werden und über den jeweiligen lonenaustauscher geleitet werden. Die durchgelaufene im Falle der Pflege eines sauren Goldbades von Kaliumionen befreite und mit einer im wesentlichen

45

äquivalenten Menge an Wasserstoffionen angereicherte Elektrolytflüssigkeit kann dem Elektrolytbad wieder zugeführt werden. Um die mit Kaliumionen beladene lonenaustauschermatrix zu regenerieren, müssen Spülschritte angeschlossen werden, welche die gebundenen lonen des Elektrolyten eluieren und die Matrix wiederum mit Wasserstoffionen beladen. In vorteilhafter Weise wird die Säule zwecks Elution der gebundenen lonen aus dem Elektrolyten abwechselnd mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen. Im Anschluß daran ist die Säule wieder gebrauchsfertig. Die jeweiligen Maßnahmen und Schritte sind an den jeweils verwendeten lonenaustauscher anzupassen.

[0017] Aufgrund der hohen Metallkosten wird Gold generell aus Standspülungen, verworfenen Elektrolyten und fehlerhaften Werkstücken zurückgewonnen. Da beim Reinigungsprozeß über den lonenaustauscher Goldionen in der Matrix des Ionenaustauschers gebunden werden können, kann das Eluat mit eventuell vorhandenen Goldionen anderen Spüllösungen o.ä. zugeführt werden, welche einer Goldrückgewinnung zugeführt werden. Die Goldrückgewinnung kann z.B. über stark basische Anionenaustauscherharze oder Elektrolysezellen erfolgen. Durch die Zuführung des Eluats in die anderen Goldrückgewinnungsprozeße wird gewährleistet, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Gold verschleppt wird.

[0018] In vorteilhafter Weise ist das Verfahren an die unterschiedlichsten Elektrolyten anpassbar und findet somit ein weites Anwendungsfeld. Der Einsatz ist nicht auf die hier insbesondere beschriebene Wartung und Pflege von sauren Goldbädern beschränkt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Wartung von jedem beliebigen Elektrolyten eingesetzt werden, da der erfindungsgemäße Kerngedanke besagt, daß mittels eines lonenaustauschers die lonenzusammensetzung eines Elektrolyten einstellbar ist, indem unerwünschte Ionen, welche die Qualität des Elektrolyten negativ beeinflussen gegen lonen ausgetauscht werden, welche im Elektrolyten verbraucht werden, jedoch zur Erhaltung der Badqualität konstant gehalten werden müssen. Dabei ist insbesondere die Einstellung des pH-Werts zu nennen, worauf sich jedoch der Erfindungsgedanke ausdrücklich nicht beschränkt. Aufgrund der Tatsache, daß sich mit dem Verfahren einfach, wirtschaftlich und unkompliziert die Elektrolytzusammensetzung und insbesondere der pH-Wert eines Elektrolyten einstellen läßt, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Konstanthaltung der Zusammensetzung und der lonenkonzentration auch von beispielsweise alkalischen Elektrolyten gut geeignet. Es müssen nur die entsprechenden Parameter angepasst werden, wie z.B. der einzusetzende lonenaustauscher, welcher z.B. ein basischer Anionenaustauscher sein kann, die Spülschritte sowie die Regeneration etc..

**[0019]** Diese Parameter können jedoch unkompliziert angepasst werden und ergeben sich für den Fachmann naheliegend aus der Kombination von den jeweiligen

aus dem Elektrolyten zu entfernenden lonen, den gewünschten lonen und den in Abhängigkeit von den zu tauschenden lonen einzusetzenden lonenaustauscher mit den entsprechenden Gegenionen. Ferner unterliegen die jeweiligen Matrizes unterschiedlichen Anforderungen für die Regeneration und den Betrieb, die aber vom jeweiligen Hersteller des einzusetzenden lonenaustauschers angegeben werden.

[0020] In vorteilhafter Weise ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, weitere Einstellungen im Feinbereich vornehmen zu können. So können geringe pH-Wert Abweichungen, welche nicht mittels des Ionenaustauschers regulierbar sind, durch den lonenaustauscher ergänzende Maßnahmen reguliert werden. Gemäß einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden über Meßvorrichtungen die jeweiligen relevanten Parameter des Elektrolyten gemessen, mit den Sollwerten verglichen und die jeweiligen Maßnahmen automatisch eingeleitet. So kann in Abhängigkeit von den Meßwerten die Durchlaufgeschwindigkeit der Elektrolytflüssigkeit über den lonenaustauscher erhöht werden, eine pH-Wert Feineinstellung, sofern nicht über den lonenaustauscher gewünscht, mittels einer anorganischen oder organischen Säure vorgenommen werden und ferner eventuelle Ausschleppverluste ergänzt werden. Ferner können Meßeinrichtungen die Menge an Schwebeteilchen bestimmen und sofern notwendig eine Filtrierung über Filteranlagen einleiten. Dabei können auch andere Parameter berücksichtigt werden.

[0021] Ferner wird mit der Erfindung eine Vorrichtung zu Wartung und Pflege eines Elektrolyten, insbesondere eines sauren Goldelektrolyten, vorgeschlagen, welche Meßeinrichtungen, welche die jeweiligen relevanten Parameter des zu wartenden Elektrolyten in Form eines Ist-Werts messen, aufweist, sowie Speichereinrichtungen, welche die Sollwerte der jeweiligen relevanten Parameter des zu wartenden Elektrolyten speichern, sowie wenigstens eine Berechnungseinheit, welche die gemessenen Ist-Werte mit den gespeicherten Sollwerten vergleicht und eine Steuereinheit, welche die Maßnahmen steuert, um den Ist-Wert des Elektrolyten dem Sollwert anzupassen; des weiteren einen lonenaustauscher, welcher die die Badqualität negativ beeinflussende Ionen aus dem Elektrolyten gegen seine eigenen Gegenionen austauscht, die auch im Elektrolyten enthalten sind und für eine gute Elektrolytqualität erforderlich sind, sowie Fördereinrichtungen, welche die Elektrolytflüssigkeit zum lonenaustauscher sowie zurück ins Elektrolytbad führen und ferner Spüleinrichtungen, welche den mit Elektrolytionen beladenen lonenaustauscher regenerieren. Aber auch weniger komplexe Vorrichtungen, die konstante Betriebsparameter aufweisen und auf Meß-, Speicher- und Berechnungseinheiten verzichten können, sind erfindungsgemäß umfasst.

**[0022]** Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens konnte anhand von Laborversuchen nachgewiesen werden. Hier sollen exemplarisch die Ergebnis-

55

20

40

45

se für die Wartung eines sauren Goldelektrolyten aufgeführt werden. Diese Versuchsbeschreibung dient ausschließlich der näheren Erläuterung und ist nicht beschränkend. Als Goldbad wurde dabei eine wäßrige Elektrolytlösung verwendet, die als wesentliche Bestandteile Zitronensäure/Kaliumzitrat, einen Kobalt(II) Zitratkomplex, Ameisensäure/Kaliumformiat, sowie einen Goldkomplex (Kaliumgoldcyanid), enthielt. Dabei wies der Elektrolyt einen pH-Wert von 5,0 auf, sowie Kalium in einer Konzentration von 75g/l. Für die Versuche wurden 500ml der Elektrolytlösung über eine Säule mit 75g Austauscherharz geleitet, wobei das Harz derart gewählt war, daß es Wasserstoffionen gegen Kaliumionen austauschen kann. Die Elektrolytlösung wurde über die Säule geleitet und aufgefangen. Dabei zeigte sich, daß durch den Durchfluß des Elektrolyten durch die Matrix des Ionenaustauschers die Kaliumkonzentration von 75g/l auf 59g/l gesunken war und ein pH-Wert von 4,7 gemessen wurde. Diese Ergebnisse belegen exemplarisch die Wirksamkeit des Verfahrens. Dabei wurde die Stabilität des Goldzyanidkomplexes nicht nachteilig beeinflußt. Ferner zeigten anschließende Untersuchungen, daß keine nennenswerten anderen lonen in der Matrix des lonenaustauschers zurückgehalten wurden. Dies zeigt die Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens, was insbesondere vor dem Hintergrund vorteilhaft ist, daß keine lonen aus dem Elektrolyten entfernt werden, die, wie beispielsweise Goldionen, mit hohen Kostenaufwand ersetzt werden müßten, wodurch das Verfahren auch für den industriellen Einsatz geeignet ist.

[0023] Das lonenaustauscherharz wurde im Anschluß mit 5%iger Schwefelsäure regeneriert. Die mehrfache Wiederholung des Versuches ergab dieselben Ergebnisse, so daß gezeigt werden konnte, daß das Verfahren konstant mit gutem Ergebnis funktioniert und auch der lonenaustauscher aufgrund seiner Regenerierbarkeit keinen wesentlichen Alterungserscheinungen unterliegt.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Wartung eines Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß mittels wenigstens einem lonenaustauscher die lonenkonzentration und die lonenzusammensetzung des Elektrolyten eingestellt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenaustauscher als Gegenionen solche Ionen aufweist, die Bestandteil des Elektrolyten sind.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert mittels des lonenaustauschers konstant gehalten wird.

- 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kontrolle der lonenkonzentration und der lonenzusammensetzung eines Elektrolyten ein Kationenaustauscher verwendet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kontrolle der lonenkonzentration und der lonenzusammensetzung eines Elektrolyten ein saurer Kationenaustauscher verwendet wird.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kationen im Elektrolyten gegen Wasserstoffionen des Kationenaustauschers ausgetauscht werden.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumionen im Elektrolyten gegen Wasserstoffionen des Kationaustauschers ausgetauscht werden.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der lonenaustauscher regeneriert wird.
- 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte des Elektroyten wenigstens teilweise mittels des Ionenaustauschers reguliert wird.
- 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt mittels Fördereinrichtungen über den lonenaustauscher geleitet wird und im Anschluß dem Bad wieder zugeführt wird.
- 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Eluate Rückgewinnungsprozessen zugeführt werden.
- 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der einzusetzende lonenaustauscher sowie die damit verbundenen Parameter wie Regenerationsschritte o.ä. an den zu wartenden Elektrolyten angepaßt werden.
- 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der zu reinigende Elektrolyt in einem kontinuierlichen Kreislaufprozeß über den lonenaustauscher geleitet wird, wodurch eine konstante Aufbereitung des Elektrolyten erzielt wird.
- 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Fördergeschwindigkeit und somit die Menge des

aufzuarbeitenden Elektrolyten wählbar ist.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Meßvorrichtungen die wichtigen Ist-Werte des Elektrolyten mit den jeweiligen Sollwerten vergleichen und die Geschwindigkeit und Durchflußrate des Elektrolyten über den Ionenaustauscher anpassen.

16. Vorrichtung zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten, gekennzeichnet durch einen lonenaustauscher, welcher lonen aus dem Elektrolyten gegen seine Gegenionen austauscht.

17. Vorrichtung zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie Auffangmittel aufweist, welche den regenerierten Elektrolyten auffangen, wobei dieser über Leitungsmittel dem Elektrolytbad wieder zuge- 20 führt wird.

18. Vorrichtung zur Wartung und Pflege eines Elektrolyten nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch

- Meßeinrichtungen, welche die jeweiligen relevanten Parameter des zu wartenden Elektrolyten in Form eines Ist-Werts messen,
- Speichereinrichtungen, welche die Sollwerte der jeweiligen relevanten Parameter des zu wartenden Elektrolyten speichern,
- wenigstens eine Berechnungseinheit, welche die gemessenen Ist-Werte mit den gespeicherten Sollwerten vergleicht,
- eine Steuereinheit, welche die Maßnahmen steuert, um den Ist-Wert des Elektrolyten dem Sollwert anzupassen,
- einen lonenaustauscher.
- Fördereinrichtungen, welche die Elektrolytflüssigkeit zum Ionenaustauscher und zurück ins Elektrolytbad führen,
- Spüleinrichtungen, welche den lonenaustauscher regenerieren.

15

25

35

45

50

55



### EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 7350

CALLEST CONTRACTOR CON	EINSCHLÄGIGE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Ci.7)
Х	US 3 637 473 A (GRE 25. Januar 1972 (19	ENSPAN LAWRENCE ET AL) 72-01-25)	1,3,4, 8-10, 12-18	C25D21/14
In Annual Control of the Control of	* Abbildung 1 * * Spalte 1, Zeile 4 * Spalte 2, Zeile 9 3, Zeile 32 * * Spalte 4, Zeile 1 * Spalte 5, Zeile 6 Zeile 22 * * Ansprüche 1,2,5,6	-12,22-36,49 - Spalte 4-33 * -10,20 - Spalte 6,		
X A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 008, no. 011 ( 18. Januar 1984 (19 & JP 58 177499 A (S 18. Oktober 1983 (1	C-205), 84-01-18) ANNOU TOKIN KK),	1,2,4-7,9,16	
	* Zusammenfassung *			
X	PATENT ABSTRACTS OF vol. 010, no. 214 ( 25. Juli 1986 (1986 & JP 61 052400 A (N 15. März 1986 (1986	C-362), -07-25) IPPON MINING CO LTD),	1,2,4-7,9,16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	* Zusammenfassung *	/	3	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt		
***************************************	Recherchenort	Abschlußdatum der Flecherche		Prúte:
	DEN HAAG	24. August 2001	Zec	h, N
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund sischriftliche Offenbarung schenilleratur	E alteres Patento nach dem Anm prit einer D : in der Anmeldi porie L aus anderen G	tokument, das jedo leldedatum veröffer ung angeführtes Do ründen angeführtes	ntlicht worden ist okument s Dokument

EPO FORM 1503 03 82 (F04003)



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 7350

	EINSCHLÄGIGE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Kategorie X	PATENT ABSTRACTS OF vol. 013, no. 021 (018. Januar 1989 (198	JAPAN C-560), 39-01-18) IPPON MINING CO LTD), (1988-09-16)		
K	orliegende Recherchenbericht wur Recherchenort DEN HAAG ATEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht	E ålferes Patentdo et nach dem Anmo	ugrunde liegende l okument, das jedo eldedatum veröffer	itlicht worden ist
Y : von and A : tecl O : nicl	besonderer Bedeutung in Verbindung besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröflentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund Mischriftliche Offenbarung schenflieratur	mit einer D : in der Anmeldu jorie L : aus anderen Gr	ng angeführtes Do ünden angeführtes	kument

#### ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 10 7350

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Veröffentlichun
US 3637473	А	25-01-1972	CA 921424 A CH 550254 A DE 2032868 A FR 2050461 A GB 1304425 A JP 49005493 B NL 7009893 A	20-02-197 14-06-197 14-01-197 02-04-197 24-01-197 07-02-197 05-01-197
JP 58177499	А	18-10-1983	KEINE	1 2724 1446 JOHN 1966 1966 6661 JOHN 1966 1966 1966 1966 1866 1866 1866 1866
JP 61052400	Α	15-03-1986	KEINE	
JP 63223200	А	16-09-1988	KEINE	m anne vers agent vann samm (heer ) jour vers geen geen gebruik gebruik van de gebruik gebruik van de gebruik v

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr.12/82