



(11) **EP 2 431 500 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.03.2012 Patentblatt 2012/12

(51) Int Cl.:
C25D 3/24 *(2006.01)* **C25D 21/06** *(2006.01)*
C25D 21/18 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **10177852.0**

(22) Anmeldetag: **21.09.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

(71) Anmelder: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG**
73312 Geislingen/Steige (DE)

(72) Erfinder:
• **Krauß, Dipl.-Ing. Ralph**
73560, Böbingen (DE)
• **Jordan, Dr. Manfred**
73084, Salach (DE)

(74) Vertreter: **HOFFMANN EITLE**
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastraße 4
81925 München (DE)

(54) **Regeneration alkalischer Zinknickelelektrolyte durch Entfernen von Cyanidionen mit Hilfe von löslichen quartären Ammoniumverbindungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von löslichen quartären Ammoniumverbindungen zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten durch Entfernen von Cyanidionen. Ferner beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regeneration eines

Zinknickelelektrolyten, bei dem dem Zinknickelelektrolyten lösliche quartäre Ammoniumverbindungen zugesetzt werden, wodurch sich die Cyanidionen, die als Tetracyanonickelkomplex vorliegen, entfernen lassen.

EP 2 431 500 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von löslichen quartären Ammoniumverbindungen zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten durch Entfernung von Cyanidionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten, bei dem dem Zinknickelelektrolyten lösliche quartäre Ammoniumverbindungen zugesetzt werden, wodurch sich die Cyanidionen, die als Tetracyanonickelkomplex vorliegen, entfernen lassen.

[0002] Die Abscheidung von Zinknickellegierungsüberzügen mit einem Anteil von 10-16 Gew. % Nickel bewirkt einen sehr guten Korrosionsschutz auf Bauteilen aus Eisenwerkstoffen und hat daher eine hohe Bedeutung für den technischen Korrosionsschutz. Die Abscheidung kann dabei aus schwach sauren oder aus stark alkalischen Elektrolyten erfolgen. Für die Beschichtung von Bauteilen, insbesondere Zubehörfür für die Automobilfertigung, werden die stark alkalischen Elektrolyte bevorzugt. Diese zeichnen sich gegenüber den schwach sauren Verfahren durch eine wesentlich gleichmäßigere Schichtdickenverteilung aus. Diese Eigenschaft macht sich insbesondere bei komplexen dreidimensionalen Geometrien der zu beschichtenden Bauteile bemerkbar. Zum Erreichen einer vorbestimmten Korrosionsbeständigkeit muss eine Mindestschichtdicke am Bauteil eingehalten werden. Diese beträgt üblicherweise 5 µm. Weist ein Elektrolyt eine schlechte Metallverteilung auf, so bedeutet dies, dass in Bereichen hoher Stromdichten bereits relativ hohe Schichtdicken abgeschieden werden, bevor in Bereichen niedriger Stromdichten die geforderte Mindestschichtdicke erreicht wird. Dieses führt zu einer Verteuerung der Beschichtung durch übermäßigen Metallauftrag. Außerdem können zu hohe Schichtdicken auch zu technischen Problemen führen, wenn z.B. die Maßhaltigkeit funktioneller Bereiche des Bauteiles nicht mehr eingehalten werden kann.

[0003] Aus den vorgenannten Gründen werden in der Praxis überwiegend die stark alkalischen Elektrolyte zur Abscheidung von Zinknickellegierungsüberzügen eingesetzt. Zink ist ein amphoterer Metall und liegt darin als Zinkation, $Zn[(OH)_4]^{2-}$, vor. Nickel ist dagegen nicht amphoter und kann daher nicht durch Hydroxidionen komplexiert werden. Alkalische Zinknickelelektrolyte enthalten daher spezielle Komplexbildner für Nickel. Bevorzugt werden Aminverbindungen wie Triethanolamin, Ethylendiamin oder homologe Verbindungen des Ethylendiamins, wie z.B. Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin usw. eingesetzt.

[0004] Zinknickellegierungselektrolyte werden mit unlöslichen Anoden betrieben. Der Einsatz löslicher Zinkanoden ist nicht möglich, da Zink amphoter ist und sich daher in stark alkalischer Lösung chemisch auflöst. Der Einsatz löslicher Zinkanoden würde daher zu einem starken Zinkanstieg im Elektrolyten führen. In der Praxis nutzt man dieses amphotere Verhalten zur Ergänzung des Zinkgehaltes im Elektrolyten. Dazu werden in einem

separaten Zinklösebehälter Zinkstücke im Elektrolyten aufgelöst. Dieser mit Zink angereicherte Elektrolyt wird dann dem Abscheideelektrolyten in dem Maße nachdosiert, wie das Zink bei der Abscheidung verbraucht wird. Die Ergänzung erfolgt in der Regel durch kontinuierliche, automatische Analysen und auf deren Basis angesteuerte Dosierpumpen.

[0005] Da Nickel nicht amphoter ist und sich im stark alkalischen Elektrolyten nicht auflöst, eignet es sich als Anodenmaterial für unlösliche Anoden. An der Nickelanode erfolgt als Hauptreaktion die Bildung von Sauerstoff. Außer Nickel sind auch andere Metalle wie Eisen, Edelstahl, Kobalt oder Legierungen der genannten Metalle geeignet. Eine Möglichkeit, um die günstigen Eigenschaften von Nickel als Anodenmaterial zu nutzen, andererseits aber Kosten einzusparen, besteht im Einsatz galvanisch vernickelter Stahlanoden mit Nickelaufträgen von ca. 30 µm. Das abgeschiedene Nickel wird in Form geeigneter Ergänzungslösungen, die Nickelsalze mit hoher Wasserlöslichkeit enthalten, ergänzt. Bevorzugt werden dazu Nickelsulfatlösungen eingesetzt.

[0006] Es lässt sich in der Praxis leider nicht vermeiden, dass an der Oberfläche der unlöslichen Anoden nicht nur selektiv die Sauerstoffentwicklung erfolgt. Es tritt zum Teil auch eine anodische Oxidation der Badinhaltsstoffe, insbesondere der als Komplexbildner eingesetzten Amine ein. Es entstehen dadurch als Reaktionsprodukte Cyanidionen. In Praxiselektrolyten können sich Werte von bis zu 1000 mg/l Cyanid einstellen, bis ein Gleichgewicht aus Neubildung und Ausschleppung erreicht wird. Die Bildung von Cyaniden ist aus mehreren Gründen nachteilig. Durch den mit der beschichteten Ware ausgeschleppten Elektrolyten gelangen die Cyanide ins Abwasser und müssen dort aufwändig entgiftet werden. Dieses geschieht in der Praxis durch Oxidation, z.B. mit Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat oder ähnlichen Verbindungen. Da der ausgeschleppte Elektrolyt neben dem Cyanid noch weitere oxidierbare Substanzen enthält, wird zur vollständigen Oxidation wesentlich mehr Oxidationsmittel verbraucht als sich theoretisch aus dem Cyanidgehalt ermitteln ließe.

[0007] Aus technischer Sicht ist der Cyanidgehalt im Zinknickelelektrolyten sehr nachteilig. So kann sich die Anreicherung von Cyanid in einem Zinknickellegierungselektrolyten negativ auf die Zusammensetzung und das optische Erscheinungsbild der Abscheidung auswirken. Im hohen Stromdichtebereich kann es zu einer milchigverschleierte Abscheidung kommen. Diese lässt sich zum Teil durch höhere Dosierung von Glanzbildnern wieder korrigieren. Diese Maßnahme ist aber mit einem erhöhten Verbrauch an Glanzbildnern und dadurch Mehrkosten bei der Abscheidung verbunden.

[0008] Wenn die Cyanidkonzentration in einem Zinknickellegierungselektrolyten Werte von ca. 1000 mg/l erreicht, ist es empfehlenswert, den Elektrolyten teilweise zu erneuern. Dadurch steigen wiederum die Abscheidungskosten an. Außerdem fallen bei solchen teil-

weisen Baderneuerungen große Mengen an Altelektrolyten an, die aufwändig entsorgt werden müssen.

[0009] Auf Grund der oben genannten Nachteile besteht somit ein Bedarf an Maßnahmen zur Verhinderung der Bildung von Cyanidionen im Elektrolyten bzw. deren Entfernung.

[0010] So wird beispielsweise in der EP 1 344 850 B1 ein Verfahren beansprucht, bei dem der Kathodenraum und der Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt werden. Dadurch wird verhindert, dass die Komplexbildner aus dem Kathodenraum an die Anode gelangen können. Eine Cyanidbildung wird dadurch verhindert. Als Anode wird eine platiniierte Titananode eingesetzt. Der Anolyt ist sauer und enthält Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure und/oder Phosphorsäure.

[0011] Ein ähnliches Verfahren wird in EP 1 292 724 B1 beansprucht. Hier werden ebenfalls Kathoden- und Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt. Als Anolyt wird eine Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung eingesetzt. Als Anode wird ein Metall oder ein Metallüberzug aus der Gruppe, die aus Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom oder Legierungen davon besteht, ausgewählt.

[0012] Bei beiden Verfahren soll die Bildung von Cyaniden verhindert werden, Nachteilig ist bei beiden Verfahren, dass durch den Einbau der Ionenaustauschermembranen sehr hohe Investitionskosten entstehen. zusätzlich muss noch eine Vorrichtung für eine getrennte Kreislaufführung des Anolyten installiert werden. Der Einbau von Ionenaustauschermembranen ist bei Verfahren zur Zinknickelabscheidung außerdem nicht generell realisierbar. Zur Erhöhung der Produktivität und somit zur Senkung der Beschichtungskosten werden oftmals Hilfsanoden eingesetzt, um bei dichter Behängung der Gestelle die Schichtdickenverteilung zu optimieren. Aus technischen Gründen ist es hier nicht möglich, diese Hilfsanoden durch Ionenaustauschermembranen abzutrennen. Eine Cyanidbildung kann bei dieser Anwendung daher nicht vollständig vermieden werden.

[0013] EP 1 702 090 B1 beansprucht ein Verfahren, welches die Abtrennung des Kathoden- und Anodenraumes durch ein offenporiges Material vorsieht. Der Separator besteht aus Polytetrafluorethylen oder Polyolefin, wie Polypropylen oder Polyethylen. Die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 µm auf. Im Unterschied zum Einsatz von Ionenaustauschermembranen, wo der Ladungstransport durch die Membran durch den Austausch von Kationen oder Anionen erfolgt, kann er bei Einsatz von offenporigen Separatoren nur durch den Elektrolyttransport durch den Separator erfolgen. Eine vollständige Abtrennung des Katholyten vom Anolyten ist nicht möglich. Es kann daher auch nicht vollständig verhindert werden, dass Amine an die Anode gelangen und dort oxidiert werden. Eine Cyanidbildung ist bei diesem Verfahren daher nicht vollständig auszuschließen. Nachteilig ist bei diesem Verfahren außerdem, dass bei Einsatz von Separatoren mit sehr kleinem

Porendurchmesser (z.B. 10 nm) der Elektrolytaustausch und somit der Stromtransport sehr stark behindert ist. Es wird beansprucht, dass der Anstieg der Badspannung bei Verwendung der Separatoren weniger als 5 Volt betragen soll. Die daraus resultierende Badspannung wäre gegenüber einem Verfahren, welches ohne Abtrennung von Kathoden- und Anodenraum arbeitet, nahezu verdoppelt. Dadurch ist ein wesentlich höherer Energieverbrauch bei der Abscheidung der Zinknickelschichten gegeben. Die um 5 Volt höhere Badspannung bewirkt außerdem eine starke Erwärmung des Elektrolyten. Da eine Voraussetzung zur Abscheidung einer konstanten Legierungszusammensetzung die Konstanzhaltung der Elektrolyttemperatur im Bereich von $\pm 2^\circ\text{C}$ ist, so ist bei Anliegen einer so hohen Badspannung ein erheblicher Aufwand für die Kühlung des Elektrolyten aufzubringen. Der Einsatz von Separatoren mit einem Porendurchmesser von 50 µm bewirkt einen nahezu ungehinderten Elektrolytaustausch zwischen Kathoden- und Anodenraum und kann somit die Bildung von Cyaniden nicht verhindern.

[0014] Ein ähnliches Konzept wird in der EP 1 717 353 B1 beansprucht. Der Anoden- und Kathodenraum werden dort durch eine Filtrationsmembran abgetrennt. Die Größe der Poren der Filtrationsmembran liegt im Bereich von 0,1 bis 300 nm. Ein gewisser Übertritt von Elektrolyt aus dem Kathoden- in den Anodenraum wird dabei bewusst in Kauf genommen. Bei Verwendung bestimmter organischer Glanzbildner arbeiten Zinknickelelektrolyte nicht zufriedenstellend, wenn Membranverfahren entsprechend EP 1 344 850 oder EP 1 292 724 verwendet werden. Diese Glanzbildner benötigen offensichtlich eine anodische Aktivierung, um ihre volle Wirkung zu erzeugen. Diese Reaktion ist bei Einsatz von Filtrationsmembranen gewährleistet. Allerdings bedingt das auch, dass die Bildung von Cyaniden nicht vollständig vermieden werden kann. Der Tabelle 4 der EP 1 717 353 kann entnommen werden, dass bei Einsatz der Filtrationsmembranen bei einer Badbelastung von 50 Ah/l eine Neubildung von 63 mg/l Cyanid erfolgt. Ohne Einsatz von Filtrationsmembranen erfolgt unter sonst gleichen Bedingungen eine Neubildung von 647 mg/l Cyanid. Der Einsatz der Filtrationsmembranen kann die Neubildung von Cyanid somit um ca. 90% verringern, aber nicht vollständig verhindern.

[0015] Alle vorstehend genannten Membranverfahren haben zudem den Nachteil, dass sie einen erheblichen Platzbedarf in einem Badbehälter eines Zinknickelelektrolyten haben. Ein nachträglicher Einbau in eine bestehende Anlage ist daher aus Platzgründen meistens nicht möglich.

[0016] DE 10 2008 058 086 A1 beansprucht ein Verfahren zur Abscheidung funktionaler Schichten aus sauren oder alkalischen zink- oder Zinklegierungsbädern. Das Verfahren beinhaltet einen Schritt, der die Abtrennung von Cyanidionen mit Hilfe von Ionenaustauschern vorsieht. Gemäß der DE 10 2008 058 086 A1 ist für die Abtrennung der Cyanidionen jedes Ionenaustauscher-

harz geeignet, das in der Lage ist, Cyanidionen zu binden. Als Beispiel für ein solches Ionenaustauscherharz, das Cyanidionen an die Ankergruppen anlagern kann, werden u.a. stark basische Anionenaustauscher genannt, die als funktionelle Gruppen quartäre Ammoniumionen besitzen. Es wird beschrieben, dass die anschließende Regeneration solcher Anionenaustauscher schwierig ist und für eine noch nicht einmal vollständige Regeneration konzentrierte Natriumchloridlösungen eingesetzt werden müssen.

[0017] Vor dem Hintergrund des oben zitierten Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an einem Mittel, das zur Regeneration von zinklegierungsbädern verwendet werden kann, und insbesondere an einem Mittel, das sich nach seiner Verwendung zur Regeneration einfach und kostengünstig entsorgen lässt.

[0018] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht daher in der Bereitstellung eines Mittels und eines vereinfachten Verfahrens zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten durch Entfernen der Cyanidionen.

[0019] Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass sich Cyanidionen, die sich in einem Zinknickelelektrolyten gebildet haben, in Form eines Cyanid-haltigen Niederschlags selektiv ausfällen lassen, wenn eine oder mehrere lösliche quartäre Ammoniumverbindungen zu dem Zinknickelelektrolyten zugegeben werden. Weiterführende Studien haben gezeigt, dass die löslichen quartären Ammoniumverbindungen im Sinne einer Ionenaustauscherbildung mit den in dem Elektrolyten vorliegenden Tetracyanonickelanionen selektiv reagieren und als schwerlösliches Produkt ausfallen. Das Cyanid-haltige Reaktionsprodukt lässt sich einfach durch beispielsweise Filtration aus dem Elektrolyten entfernen.

[0020] Die vorliegende Erfindung ist insbesondere vor dem Hintergrund der Lehre der oben erwähnten DE 10 2008 058 086 A1 überraschend, denn dort wird beschrieben, dass alleine die Cyanidionen an den eingesetzten Ionenaustauscher binden. Dies wird durch die Ausführungsbeispiele, die die Regenerierung eines Zink-Nickel-Legierungsbades mit einem stark basischen Ionenaustauscher beschreiben, bestätigt. Hier reagiert nicht, wie in der vorliegenden Erfindung, ein Tetracyanonickelanion-Komplex mit dem stark basischen Ionenaustauscher, sondern nur die Cyanidionen. Es wird explizit beschrieben, dass die Nickelkonzentration in dem Elektrolyten konstant bleibt. Für die vorliegende Erfindung hingegen ist es entscheidend, dass ein Tetracyanonickelkomplex mit der quartären Ammoniumverbindung reagiert, denn nur in diesem Fall kann ein schwerlösliches Produkt, das einfach abtrennbar ist, erhalten werden.

[0021] Regeneration bedeutet wörtlich "Wiederherstellung". Im Sinne dieser Erfindung bezeichnet der Begriff "Regeneration" die Wiederherstellung eines zinknickelelektrolyten in seinen störungsfreien Zustand durch die Entfernung von Cyanidionen, die sich während des Betriebs des Elektrolyten gebildet haben.

[0022] Für die Regeneration des Zinknickelelektroly-

ten kann gemäß dieser Erfindung jegliche lösliche quartäre Ammoniumverbindung verwendet werden. Eine quartäre Ammoniumverbindung ist im Sinne dieser Erfindung "löslich", wenn sie eine Löslichkeit im Zinknickelelektrolyten von mindestens der doppelt molaren Menge aufweist, in der die Cyanidkonzentration, berechnet als Tetracyanonickelkomplex, vorliegt. Um die Cyanidkonzentration möglichst weit abzusenken, ist es möglich, die lösliche quartäre Ammoniumverbindung in einem Überschuss zur Cyanidkonzentration anzuwenden. Bevorzugt ist es daher, wenn die Löslichkeit der quartären Ammoniumverbindung im zinknickelelektrolyten die 10-fache molare Menge der bezogen auf die Cyanidkonzentration berechneten molaren Menge an Tetracyanonickelkomplex beträgt.

[0023] Vorzugsweise entspricht die lösliche quartäre Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$, wobei R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und für C_{1-24} -Alkyl oder -Alkenyl stehen, das ggf. ein- oder mehrfach durch Sauerstoff unterbrochen sein kann oder mit Hydroxyl oder mit einem ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen oder C_{1-6} -Alkylresten substituierten Arylrest substituiert sein kann, oder R^1 bis R^4 durch Ringschluss von drei Resten 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ringe, wie z.B. Pyridin oder Thiazolin, bilden, die ihrerseits ggf. ein- oder mehrfach mit C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkenyl substituiert sind, die ggf. einen Arylrest tragen, der seinerseits mit Halogen, Amino oder Dimethylamino substituiert sein kann, und X^- für Hydroxid, Sulfat, Halogenid, wie Chlorid, Bromid oder Iodid, insbesondere Chlorid, steht. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen mit höheren organischen Resten, beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$, wobei $R^1 = C_{6-18}$ und $R^2, R^3, R^4 = C_{1-4}$. Besonders geeignete quartäre Ammoniumverbindungen sind nachfolgend aufgeführt. Die Auflistung ist nur beispielhaft.

Dodecyl-trimethylammoniumchlorid
Tetradecyl- trimethylammoniumchlorid
Hexadecyl- trimethylammoniumchlorid
Octadecyl- trimethylammoniumchlorid
Bis-octyl-dimethylammoniumchlorid
Bis-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid
Bis-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid
Bis-hexadecyl-dimethylammoniumchlorid
Bis-octadecyl-dimethylammoniumchlorid
Methyl-trioctylammoniumchlorid
Methyl-tripropylammoniumchlorid
Trinonyl-methylammoniumchlorid
Tridecyl-methylammoniumchlorid
Tridodecyl-methylammoniumchlorid
Tritetradecyl-methylammoniumchlorid
Trihexadecyl-methylammoniumchlorid
Tetrabutylammoniumchlorid
Tetraoctylammoniumchlorid
Benzyl-triethylammoniumchlorid
Benzyl-tripropylammoniumchlorid
Benzyl-tributylammoniumchlorid

[0024] Viele der oben genannten quartären Ammoniumverbindungen sind kommerzielle Produkte. Zur Herstellung quartärer Ammoniumverbindungen können beispielsweise Trialkylamine und Alkylhalogenide, z.B. Alkylchlorid, Alkylbromid oder Alkyljodid, eingesetzt werden. Die so gebildeten quartären Ammoniumverbindungen besitzen dabei als Gegenion Chlorid, Bromid oder Iodid. Weiterhin sind als Alkylierungsmittel auch Dialkylsulfate wie z.B. Dimethylsulfat oder Diethylsulfat einsetzbar. Man erhält dann die quartären Ammoniumverbindungen als Alkylsulfate, wie z.B. Methylsulfat oder Ethylsulfat.

[0025] Die quartären Ammoniumverbindungen können in der Form, wie sie bei der Alkylierung von tertiären Aminen anfallen, für die erfindungsgemäße Ausfällung von Tetracyanonickelkomplexen verwendet werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Ammoniumverbindungen als Hydroxid- oder Sulfatsalze einzusetzen. Um eine Anreicherung von z.B. Halogenionen im Zinknickelelektrolyten zu verhindern, ist es bevorzugt, quartäre Ammoniumhalogenide vor ihrer Verwendung in quartäre Ammoniumhydroxide umzuwandeln. Die Umwandlung kann durch dem Fachmann bekannte Reaktionen erfolgen. Beispielsweise kann die Umwandlung von Halogenidsalzen in Hydroxidsalze durch Anionenaustausch unter Verwendung basischer Ionenaustauscher oder durch doppelte Umsetzung mit einer alkoholischen Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxid erfolgen. Quartäre Ammoniumverbindungen sind auch in Form ihrer Hydroxidverbindungen handelsüblich. Diese können, falls erforderlich, mit jeder Säure neutralisiert werden, um quartäre Ammoniumverbindungen mit beliebigem Anion X^- darzustellen.

[0026] Der Zinknickelelektrolyt, der gemäß der vorliegenden Erfindung regeneriert wird, ist ein wässriger Elektrolyt und hat im Neuansatz typischerweise eine Zinkionenkonzentration im Bereich von 5 bis 15 g/l, bevorzugt 6 bis 10 g/l berechnet als Zink, und eine Nickelionenkonzentration im Bereich von 0,6 bis 3 g/l, bevorzugt 0,6 bis 1 g/l, berechnet als Nickel. Bei Elektrolyten, die schon längere Zeit in der Produktion im Einsatz sind, ist es bedingt durch den Cyanidgehalt erforderlich, die Nickelkonzentration äquivalent zur Cyanidverunreinigung im Elektrolyten zu erhöhen. Die für die Herstellung des Zinknickelelektrolyten verwendeten Zink- und Nickelverbindungen sind nicht speziell beschränkt. Verwendbar sind beispielsweise Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelsulfamat oder Nickelmethansulfonat. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Nickelsulfat. Ferner enthalten die Zinknickelelektrolyten eine Aminverbindung als Komplexbildner für Nickel. Diese Aminverbindung ist beispielsweise Triethanolamin oder Ethylendiamin oder homologe Verbindungen des Ethylendiamins, wie z.B. Diethylentriamin und Tetraethylenpentamin. Der Komplexbildner oder Mischungen dieser Komplexbildner wird/werden gewöhnlich in einer Konzentration im Bereich von 5 g/l bis 100 g/l eingesetzt, bevorzugt 10 bis 50 g/l, noch bevorzugter 20 g/l.

[0027] Der Zinknickelelektrolyt ist stark basisch. Zur Einstellung des pH-Wertes kann beispielsweise NaOH oder KOH verwendet werden, besonders bevorzugt ist NaOH. Gewöhnlich enthält ein Zinknickelbad 80 bis 160 g/l Natriumhydroxid. Dies entspricht einer etwa 2-4 molaren Lösung.

[0028] Der Zinknickelelektrolyt kann außerdem verschiedene Zusätze, die üblicherweise zur Abscheidung von Zinknickellegierungen eingesetzt werden, enthalten. Dies sind beispielsweise aromatische oder heteroaromatische Verbindungen als Glanzbildner, wie Benzylpyridiniumcarboxylat oder Pyridinium-N-propan-3-sulfonsäure.

[0029] Bei dem Verfahren zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten gemäß dieser Erfindung wird dem Zinknickelelektrolyten die quartäre Ammoniumverbindung vorzugsweise als wässrige Lösung zugesetzt. Je nach technischer Verfügbarkeit ist aber auch der Einsatz einer methanolischen Lösung möglich. Die Zugabe der quartären Ammoniumverbindung in fester Form ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird ein Teilvolumen des zu behandelnden Elektrolyten entnommen und in einem Behandlungsbehälter mit der zuvor berechneten Menge an quartärer Ammoniumverbindung als Fällungsmittel versetzt. Die erforderliche Menge an quartärer Ammoniumverbindung ergibt sich aus der Cyanidkonzentration im Zinknickelelektrolyten. Pro 1 g/l Cyanid ist eine Zugabe von mindestens 0,02 mol/l an quartärer Ammoniumverbindung erforderlich. Nach einer Reaktionszeit von etwa 0,5 - 24 Stunden kann das ausgefallene Reaktionsprodukt abgetrennt werden, vorzugsweise durch Filtration, und der gereinigte Elektrolyt wieder dem Produktionsbad zugeführt werden. Das Volumen des entnommenen Teilelektrolyten wird so berechnet, dass die Produktion mit dem Zinknickelbad nicht unterbrochen werden muss.

[0030] Bei einem alkalischen Zinknickelbad wird gewöhnlich eine regelmäßige Carbonatentfernung durch starkes Abkühlen und Kristallisieren des Natriumcarbonats durchgeführt. Vorzugsweise wird die Cyanidentfernung durch Ionenpaarbildung mit dieser Carbonatausfrierung verbunden. Das ausgefallene Ionenpaar kann so zusammen mit dem Natriumcarbonatschlamm abgetrennt und einer Entsorgung zugeführt werden.

[0031] Der Vorteil der Regenerierung eines Zinknickelelektrolyten durch Ionenpaarbildung zwischen quartären Ammoniumverbindungen und dem Tetracyanonickelanion gegenüber der Reinigung durch Anwendung stark basischer Ionenaustauscher liegt vor allem darin, dass keine aufwändige und teure Ionenaustauscheranlage benötigt wird.

[0032] Bei Verwendung quartärer Ammoniumverbindungen, die zu keinen Ausfällungen von Ionenpaaren in kristalliner Form führen, sondern ölige Phasen ausgebildet werden, ist eine Trennung durch übliche Maßnahmen zur Phasentrennung, wie sie in der Galvanotechnik bekannt sind (z.B. Ölabscheider), möglich. Weiterhin ist es auch möglich, Ionenpaare, die sich nicht direkt in abscheidbarer Form ausbilden, durch eine Behandlung des

Elektrolyten mit Aktivkohle zu entfernen.

BEISPIELE

Erfindungsgemäßes Beispiel 1

[0033] Die Entfernung von Cyanid wurde an einem Praxiselektrolyten mit den folgenden Analysenwerten untersucht:

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

[0034] zu 600 ml des Zinknickelelektrolyten wurden bei 20 °C 6,2 g Tetrabutylammoniumhydroxid (als 40 Gew.-%ige wässrige Lösung) gegeben und 2 Stunden gerührt. Nach einer Standzeit von weiteren 20 Stunden wurde abfiltriert. Im Filtrat wurde ein Restgehalt von 42 mg/l Cyanid gefunden. Die Cyanidkonzentration wurde somit um 95% reduziert.

[0035] Die Bestimmung des Cyanids erfolgte mit dem Küvetten-Test LCK 319 für leicht freisetzbare Cyanide der Fa. Dr. Lange.

[0036] Im Filtrat wurde 7,8 g/l Zink und 1,1 g/l Nickel gemessen. Die Abnahme des Nickelwertes entspricht somit fast dem theoretischen Wert (berechnet 0,24 g Ni, gefunden 0,21 g) des Tetracyanonickelanions, wenn es auf die absolut entfernte Menge von Cyanid berechnet wird. Damit ist gezeigt, dass die Abtrennung des Cyanids in Form des Tetracyanonickelanions erfolgt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

[0037] In einem zweiten Versuch wurde als quartäre Ammoniumverbindung das Benzyltriethylammoniumchlorid verwendet. Zu 600 ml des Zinknickelelektrolyten wurden bei 20 °C 4,5 g Benzyltriethylammoniumchlorid gegeben und 2 Stunden gerührt. Nach einer Standzeit von weiteren 20 Stunden wurde abfiltriert. Im Filtrat wurde ein Restgehalt von 82 mg/l Cyanid gefunden. Die Cyanidkonzentration wurde somit um 90% reduziert.

[0038] Im Filtrat wurden wie im Beispiel 1 7,8 g/l Zink und 1,1 g/l Nickel gemessen. Die Abnahme des Nickelwertes entspricht im Rahmen der Analysengenauigkeit der Abnahme als Tetracyanonickelanion.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3

[0039] In einem dritten Versuch wurde als quartäre Ammoniumverbindung das Benzyltributylammoniumchlorid verwendet. Zu 600 ml des Zinknickelelektrolyten wurden bei 20 °C 2,9 g Benzyltributylammoniumchlorid gegeben und 2 Stunden gerührt. Nach einer Standzeit von weiteren 20 Stunden wurde abfiltriert. Im Filtrat wurde ein Restgehalt von 31 mg/l Cyanid gefunden. Die Cyanidkonzentration wurde somit um 96% reduziert. Im Fil-

trat wurden wie im Beispiel 1 und 2 7,8 g/l Zink und 1,1 g/l Nickel gemessen. Die Abnahme des Nickelwertes entspricht im Rahmen der Analysengenauigkeit der Abnahme als Tetracyanonickelanion.

Abscheidungsversuche

[0040] Die Abscheidung des Praxiselektrolyten mit 775 mg/l Cyanid wurde in einem Hüllzellentest nach DIN 50957 überprüft. Die Versuchsbedingungen waren:

Testblech: Stahlblech

Zellstrom: 2 A

Versuchsdauer: 15 Minuten

Elektrolyttemperatur: 35 °C

[0041] Ergebnis: Das Testblech zeigte beginnend von der Kante des niedrigen Stromdichtebereiches bis auf etwa 80% des Testbleches eine halbgänzende, edelstahlähnliche Optik. Die restlichen 20% des Testbleches waren mattgrau.

[0042] Der Versuch wurde mit der Probe nach der Fällung des Tetracyanonickelanions durch Ionenpaarbildung entsprechend dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 wiederholt. Die Abscheidung zeigte dabei im höchsten Stromdichtebereich wieder eine gleichmäßige halbgänzende Edelstahloptik.

[0043] Die Überprüfung der behandelten Elektrolytproben nach den erfindungsgemäßen Beispielen 2 und 3 ergab ein identisches Ergebnis wie aus dem erfindungsgemäßen Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Verwendung einer löslichen quartären Ammoniumverbindung zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten durch Entfernen von Cyanidionen.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die lösliche quartäre Ammoniumverbindung die allgemeine Formel $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$ aufweist, worin R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und für C_{1-24} -Alkyl oder -Alkenyl stehen, das ggf. ein- oder mehrfach durch Sauerstoff unterbrochen sein kann oder mit Hydroxyl oder mit einem ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen oder C_{1-8} -Alkylresten substituierten Arylrest substituiert sein kann, oder R^1 bis R^4 durch Ringschluss von drei Resten 5- oder 6- gliedrige heterocyclische Ringe, wie z.B. Pyridin oder Thiazolin, bilden, die ihrerseits ggf. ein- oder mehrfach mit C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkenyl substituiert sind, die ggf. einen Arylrest tragen, der seinerseits mit Halogen, Amino oder Dimethylamino substituiert sein kann, und X^- für Chlorid, Bromid, Iodid, Methansulfonat,

Methylsulfat, Ethylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat oder Hydroxid steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, wobei R¹ eine C₆₋₁₈-Alkylgruppe ist und R², R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander eine C₁₋₄-Alkylgruppe sind. 5
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei X - Chlorid, Bromid, Iodid, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat oder Hydroxid ist. 10
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Zinknickelelektrolyt ein wässriger Elektrolyt ist, der folgende Zusammensetzung umfasst: 15

ein oder mehrere lösliche Zn(II)-salze in einer Menge von 5-15 g/l berechnet als Zink, ein oder mehrere lösliche Ni(II)-salze in einer Menge von 0,6-3 g/l berechnet als Nickel, und eine oder mehrere Aminverbindungen in einer Menge von 5 - 100 g/l, und wobei der Zinknickelelektrolyt eine Hydroxidionenkonzentration von ca. 2-4 mol/l aufweist. 20 25
6. Verfahren zur Regeneration eines Zinknickelelektrolyten durch Entfernen von Cyanidionen, **gekennzeichnet durch** die Schritte: 30
 - Zugabe einer löslichen quartären Ammoniumverbindung zu dem Zinknickelelektrolyten und
 - Entfernen des Cyanid-haltigen Niederschlags. 35
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei der Cyanid-haltige Niederschlag durch Filtration entfernt wird. 40
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei die lösliche quartäre Ammoniumverbindung die allgemeine Formel [R¹R²R³R⁴N]⁺X⁻ aufweist, worin R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und für C₁₋₂₄-Alkyl oder -Alkenyl stehen, das ggf. ein- oder mehrfach durch Sauerstoff unterbrochen sein kann oder mit Hydroxyl oder mit einem ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen oder C₁₋₈-Alkylresten substituierten Arylrest substituiert sein kann, oder R¹ bis R⁴ durch Ringschluss von drei Resten 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ringe, wie z.B. Pyridin oder Thiazolin, bilden, die ihrerseits ggf. ein- oder mehrfach mit C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkenyl substituiert sind, die ggf. einen Arylrest tragen, der seinerseits mit Halogen, Amino oder Dimethylamino substituiert sein kann, und X⁻ für Chlorid, Bromid, Iodid, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat oder Hydroxid steht. 45 50 55
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei R¹ eine C₆₋₁₈-Alkylgruppe ist und R², R³, R⁴ jeweils unab-

hängig voneinander eine C₁₋₄-Alkylgruppe sind.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei X - Chlorid, Bromid, Iodid, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat oder Hydroxid ist. Bevorzugt ist X- Hydrogensulfat, Sulfat oder Hydroxid.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, wobei der Zinknickellegierungselektrolyt ein wässriger Elektrolyt ist, der folgende Zusammensetzung umfasst: ein oder mehrere lösliche Zn(II)-Salze in einer Menge von 5-15 g/l berechnet als Zink, ein oder mehrere lösliche Ni(II)-Salze in einer Menge von 0,6-3 g/l berechnet als Nickel, und eine oder mehrere Aminverbindungen in einer Menge von 5-100 g/l, und wobei der Zinknickelelektrolyt eine Hydroxidionenkonzentration von ca. 2-4 mol/l aufweist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11, wobei der so regenerierte Zinknickelelektrolyt zur Abscheidung von Zinknickellegierungen eingesetzt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 17 7852

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WANG K: "CONVERSION OF CYANIDE-CONTAINING TO CYANIDE-FREE SILVER ELECTROPLATING SOLUTION USING AMMONIUM THIOSULFATE". CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (C A S), US, Bd. 109, Nr. 18, 1. Oktober 1988 (1988-10-01), Seite 623, XP000018711, ISSN: 0009-2258 * Zusammenfassung *	1-12	INV. C25D3/24 C25D21/06 C25D21/18
A	GB 1 603 446 A (OXY METAL INDUSTRIES CORP) 25. November 1981 (1981-11-25) * Ansprüche 1,5 * * Seite 1, Zeilen 17-25 * * Seite 2, Zeilen 8-25 *	1-12	
A	US 2 436 316 A (LUM JOHN C ET AL) 17. Februar 1948 (1948-02-17) * Spalte 4, Zeilen 18-58 *	1-12	
A	DE 10 2008 058086 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 27. Mai 2010 (2010-05-27) * Zusammenfassung * * Absätze [0019] - [0026] * * Seiten 9,10; Tabellen 8,9 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 2010	Prüfer Haering, Christian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 17 7852

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

08-12-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1603446 A	25-11-1981	AU 519624 B2	17-12-1981
		AU 3572678 A	08-11-1979
		CA 1119997 A1	16-03-1982
		DE 2819161 A1	16-11-1978
		FR 2389688 A1	01-12-1978
		JP 1086557 C	26-02-1982
		JP 53137833 A	01-12-1978
		JP 56028997 B	06-07-1981
		NL 7804809 A	07-11-1978
US 2436316 A	17-02-1948	KEINE	
DE 102008058086 A1	27-05-2010	WO 2010057675 A2	27-05-2010

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1344850 B1 **[0010]**
- EP 1292724 B1 **[0011]**
- EP 1702090 B1 **[0013]**
- EP 1717353 B1 **[0014]**
- EP 1344850 A **[0014]**
- EP 1292724 A **[0014]**
- EP 1717353 A **[0014]**
- DE 102008058086 A1 **[0016] [0020]**