

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **229 164 A1**

4(51) C 25 D 21/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 D / 269 663 2

(22) 20.11.84

(44) 30.10.85

(71) VEB Werk für Signal- und Sicherungstechnik Berlin, 1193 Berlin, Elsenstraße 87/96, DD

(72) Blankenhagen, Peter, Dipl.-Chem.; Blankenhagen, Birgit, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zum Entfernen von Carbonaten aus galvanischen Bädern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herabsetzen des Carbonatgehaltes cyanidhaltiger galvanischer Elektrolyte, die bei der Herstellung hochwertiger galvanischer Schichten Verwendung finden. Ziel der Erfindung war, die Regenerierung solcher Elektrolyte sicherzustellen, wobei die Aufgabe stand, die Elektrolytzusammensetzung in bezug auf andere Bestandteile zu erhalten und keine Umweltbelastung durch im Ergebnis der Carbonatentfernung entstehende Giftstoffe zuzulassen. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, das in der Umsetzung des cyanidhaltigen Elektrolyten mit einem erdalkali- (Ca) oder Li-beladenen Kationenaustauscher und anschließendem Entfernen des ausgefällten, schwer löslichen Carbonates besteht.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zum Entfernen von Carbonaten aus galvanischen Bädern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung kann Anwendung finden in der Galvanisierungstechnik zum Entfernen von überschüssigen Carbonaten aus cyanidhaltigen galvanischen Elektrolyten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die anerkannt guten Eigenschaften und Ausbeuten der aus cyanidhaltigen galvanischen Elektrolyten abgeschiedenen Metallschichten hängen wesentlich von der Aufrechterhaltung einer gleichbleibend optimalen Badzusammensetzung ab. Badbestandteil ist unter anderem Carbonat, das sowohl durch Luftoxidation als auch durch anodische Oxidation während des Galvanisierungsprozesses entsteht. Nach einer von den Arbeitsbedingungen des galvanischen Prozesses abhängigen Zeit wird die obere Grenze des förderlichen Carbonatgehaltes überschritten und der Elektrolyt ist zur Abscheidung hochwertiger Niederschläge nicht mehr geeignet.

Es ist bekannt, das Entfernen des überschüssigen Carbonates durch Abkühlen des Elektrolyten auf Temperaturen um 273 K herbeizuführen. Dadurch ist es möglich, die Löslichkeit des Natriumcarbonats zu unterschreiten und dieses auszufällen. Die danach vom Niederschlag abgetrennte Flüssigkeit kann als galvanischer Elektrolyt weiterverwendet werden.

Bekannt ist auch die Verwendung von wasserlöslichen Lithium- und Erdalkalisalzen zur Fällung des im Elektrolyten vorhande-

nen Carbonats als wenig lösliches Lithiumcarbonat oder Erdalkalicarbonat.

Nachteilig wirkt sich hier das Einschleppen von Anionen aus, deren Anreicherung im Elektrolyten dessen Funktion beeinträchtigen kann.

Weiterhin ist bekannt (Z. Galvanotechnik, H. 3, 1984) die Verwendung von Lithium- und Erdalkalihydroxiden zur Fällung des im Elektrolyten vorhandenen Carbonates als schwerlösliches Lithium- oder Erdalkalicarbonat.

Nachteilig wirkt sich dabei das Einschleppen von Hydroxylionen aus, da auch der Hydroxidgehalt eines galvanischen Elektrolyten in einem optimalen Bereich liegen muß.

Aus dem DD-WP 10 283 ist bekannt, stark saure Kationenaustauscher in der Wasserstoffform für das Austreiben von Kohlendioxid aus cyanidhaltigen Elektrolyten zu verwenden. Dabei wird beim Vermischen des Elektrolyten mit dem zugesetzten Ionenaustauscherharz ein Teil der im Elektrolyten vorhandenen Alkaliionen gegen die Wasserstoffionen des Ionenaustauscherharzes ausgetauscht. Die Wasserstoffionen neutralisieren zuerst die enthaltenen Hydroxylionen und erniedrigen damit den pH-Wert der Lösung. Anschließend werden die schwachen Säuren, Blausäure und Kohlensäure, freigesetzt. Die Kohlensäure zerfällt in Wasser und Kohlendioxid, welches gasförmig aus der Lösung entweicht. Nachteilig bei diesem Verfahren sind das durch die freigesetzte Blausäure bedingte höhere Sicherheitsrisiko sowie der technische Aufwand zur Entgiftung der Abluft. Außerdem ist im Anschluß an die Behandlung zumindest die Korrektur des Hydroxidgehaltes und des Cyanidgehaltes vorzunehmen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgte das Ziel, durch die Entfernung von überschüssigem Carbonat aus cyanidhaltigen galvanischen Elektrolyten die Weiterverwendung der Elektrolyte zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, durch Gestaltung des Regenerierungsprozesses ein Verfahren zu finden, mit dem die Entfernung von Carbonat aus galvanischen Elektrolyten bei Aufrechterhaltung der Badzusammensetzung ohne Gefährdung durch freigesetzte Blausäure erreicht wird, trotzdem aber keine Anionen in den Elektrolyten eingetragen werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem ein in einem ersten Verfahrensschritt mit Erdalkali oder Lithium beladener Kationenaustauscher in einem zweiten Verfahrensschritt mit dem galvanischen Elektrolyten zusammengebracht wird, wobei ein Austausch der am Austauscher adsorbierten Ionen gegen Natriumionen aus dem Elektrolyten erfolgt und eine Fällung des schwer löslichen Erdalkali- oder Lithiumcarbonates erfolgt, welches in einem dritten Verfahrensschritt durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren vom Elektrolyten getrennt wird.

Je nach Carbongehalt des Elektrolyten läßt sich durch Dosierung der zuzusetzenden Ionenaustauschermenge ein vorher bestimmter Carbonatanteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernen. Zur Fällung der Carbonate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind prinzipiell alle Metalle geeignet, die schwerlösliche Carbonate bilden, jedoch keine Komplexverbindungen mit der Cyanidgruppe oder Reaktionen mit sonstigen Badbestandteilen eingehen. Sie müssen sich am Ionenaustauscher gegen Natrium austauschen lassen.

Aus ökonomischen Gründen empfiehlt sich von den Erdalkalimetallen dafür Calcium. Auch das Alkalimetall Lithium ist verwendbar, wobei jedoch das Lithiumcarbonat eine höhere Löslichkeit aufweist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung werden zum Ausfällen des Carbonates Ionenaustauscherharze benutzt, die bereits durch die Verwendung in einer Wasseraufbereitungsanlage mit Calcium und Magnesium beladen sind und somit ein ökonomisches Fällungsmittel für die Fällung des Carbonates nach dem erfindungsgemäßen Verfahren darstellen. Allerdings muß in diesem Falle vorher die mögliche Einschleppung sonstiger Wasserbestandteile in den Elektrolyten kontrolliert und berücksichtigt werden.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

0,5 l eines cyanidhaltigen Kupferelektrolyten wurden bei Zimmertemperatur mit 0,1 l eines mit Calcium beladenen, stark sauren Kationenaustauschers umgesetzt. Dazu wurde der Elektrolyt im Kreislauf durch eine mit Austauscherharz gefüllte Säule geleitet und anschließend eine Stunde stehengelassen.

Zur Charakterisierung des Umsatzes wurden die Hauptbestandteile des Bades vor- und nachher quantitativ bestimmt.

	Cu-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cu-Elektrolyt (vor der Behandlung)	65 g/l	17 g/l	105 g/l
Cu-Elektrolyt (nach der Behandlung)	63,5 g/l	16,5 g/l	89 g/l

Es wurde kein im Austauscherharz gebundenes Kupfer festgestellt.

Beispiel 2:

0,5 l des cyanidischen Kupferelektrolyten wurden bei Zimmertemperatur mit 0,1 l eines mit Calcium beladenen, stark sauren Kationenaustauschers umgesetzt. Dazu wurden Elektrolyt und Austauscherharz in ein Becherglas gefüllt, eine Stunde gerührt und dekantiert.

	Cu-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cu-Elektrolyt (vor der Behandlung)	65 g/l	17 g/l	105 g/l
Cu-Elektrolyt (nach der Behandlung)	63,5 g/l	16,5 g/l	90,5 g/l

Es wurde kein im Austauscherharz gebundenes Kupfer festgestellt.

Beispiel 3:

0,5 l eines cyanidhaltigen Cadmumelektrolyten wurden analog Beispiel 1 behandelt.

	Cd-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cd-Elektrolyt (vor der Behandlung)	16 g/l	83 g/l	98 g/l
Cd-Elektrolyt (nach der Behandlung)	15,5 g/l	80,5 g/l	81,5 g/l

Es wurde im Austauscherharz kein gebundenes Cadmium festgestellt.

Beispiel 4:

0,5 l des cyanidhaltigen Cadmumelektrolyten wurde analog Beispiel 2 behandelt.

	Cd-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cd-Elektrolyt (vor der Behandlung)	16 g/l	83 g/l	98 g/l
Cd-Elektrolyt (nach der Behandlung)	15,5 g/l	80,5 g/l	82,5 g/l

Es wurde kein im Austauscherharz gebundenes Cadmium festgestellt.

Beispiel 5:

0,5 l eines cyanidhaltigen Zinkelektrolyten wurden analog Beispiel 2 behandelt.

	Zn-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Zn-Elektrolyt (vor der Behandlung)	34 g/l	102 g/l	80 g/l
Zn-Elektrolyt (nach der Behandlung)	32,5 g/l	97,5 g/l	68 g/l

Beispiel 6:

0,5 l des cyanidhaltigen Kupferelektrolyten wurden mit 0,1 l eines in einer Wasserdesionisierungsanlage mit Calcium und Magnesium beladenen, stark sauren Kationenaustauschers analog Beispiel 1 umgesetzt.

	Cu-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cu-Elektrolyt (vor der Behandlung)	65 g/l	17 g/l	105 g/l
Cu-Elektrolyt (nach der Behandlung)	63,5 g/l	16,5 g/l	88,5 g/l

Beispiel 7:

0,5 l des cyanidischen Cadmiumelektrolyten werden mit 0,1 l eines in einer Wasserdesionisierungsanlage mit Calcium und Magnesium beladenen, stark sauren Kationenaustauschers analog Beispiel 2 umgesetzt.

	Cd-Gehalt	NaCN-Gehalt	Na ₂ CO ₃ -Gehalt
Cd-Elektrolyt (vor der Behandlung)	16 g/l	83 g/l	98 g/l
Cd-Elektrolyt (nach der Behandlung)	15,5 g/l	80,5 g/l	82,5 g/l

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Herabsetzen des Carbonatgehaltes cyanidhaltiger galvanischer Elektrolyte, vorzugsweise solcher zum Verkupfern, Verkadmen, Verzinken oder Vermessingen, gekennzeichnet dadurch, daß ein Kationenaustauscher mit einem Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium, oder mit Lithium beladen wird, der beladene Kationenaustauscher mit dem zu behandelnden Elektrolyten umgesetzt wird und das schwer lösliche, ausgefällte Erdalkali- oder Lithiumsalz durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren vom Elektrolyten getrennt wird.
2. Verfahren zum Herabsetzen des Carbonatgehaltes cyanidhaltiger galvanischer Elektrolyte nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Kationenaustauscher als Anfallprodukt bei der Wasseraufbereitung mit Erdalkalimetallen beladen wird.