

267520



267520

Memoria Descriptiva

para

una patente de INVENCION, por veinte años,

a favor de

la r.s. Societe Industrielle d'Exploitation
des Moyens de Transport (SIMOTRA)
-sociedad francesa-

residente en

Paris (VIII^o) -Francia-

166, Rue du Faubourg Saint-Honoré

por:

"Perfeccionamientos en los procedimientos de
niquelado químico".

Prioridad: (Sol.pte.Francesa P.V. 829.605
(del día 10 Junio 1960.



26 752 0

Ya se conocen procedimientos de niquelado químico que consisten en provocar el depósito de níquel metálico por reacción en fase acuosa entre un hipofosfito alcalino y una sal de níquel sobre una materia que cataliza esta reacción. Se obtiene por este procedimiento depósitos regulares y uniformes sobre superficies aún irregulares, y se ha visto que este procedimiento ha desarrollado su aplicación en particular para el revestimiento con níquel de la superficie interior de cisternas destinadas a contener líquidos corrosivos. La puesta en práctica de esta aplicación ha conducido en el pasado a utilizar el cuerpo hueco a níquel por sí mismo como recipiente para el baño de niquelado químico, pudiendo mantenerse este baño en circulación continua con el fin de ser sometido a un proceso de regeneración a medida que se agota en reactivos, en agentes de adición y en calor y que aumente su acidez. A este efecto, ya se ha propuesto conducir la reacción precedente de manera continua en un cuerpo hueco que encierre una cantidad sensiblemente constante de un baño conteniendo concentraciones sensiblemente constantes de hipofosfito alcalino, de sal de níquel, así como de aditivos de dicha reacción, permaneciendo este baño igualmente a un pH comprendido entre 4,5 y 5,6 y a una temperatura sensiblemente constante de 95-98°C, tomándose una corriente de este baño continuamente por desbordamiento del cuerpo hueco y que experimenta sucesivamente un enfriamiento, la introducción de los reac-

5

10

15

20

25



267520

tivos necesarios para su regeneración, una filtración y un recalentamiento, antes de ser reintroducido en la cisterna. Se admitía hasta ahora, que este proceso era indispensable para evitar que la reacción entre el hipofosfito y la sal de níquel se produzca accidentalmente y de manera extemporánea en el momento de la introducción de los reactivos, por razón de la presencia a la temperatura más favorable de reacción, de fuertes concentraciones locales de estos reactivos, así como la presencia de partículas sólidas que representan el papel de gérmenes de iniciación para la reacción. Sin embargo, es bien evidente que este procedimiento de refrigeración y de recalentamiento es costoso, puesto que aún haciendo intervenir aparatos de intercambio térmico, es consumidor de energía calorífica improductiva.

El presente invento se basa en la sorprendente comprobación de que puede ser evitado el proceso de regeneración a baja temperatura precipitada, y que en consecuencia puede economizarse la mayor parte de la energía térmica habitualmente gastada para poner en práctica este procedimiento. A este efecto, el procedimiento según el invento consiste en reemplazar la introducción de los reactivos de regeneración en cubas de gran capacidad conteniendo volúmenes importantes de baño usado y enfriado, por un reajuste continuo aportado en una corriente de baño caliente, siendo la condición para que estos reajustes no provoquen la reacción indeseable precipitada, que es -



26 7520

tos reajustes se obtengan por inyección de cantidades de asignación mínimas de los reactivos en esta corriente de solución caliente.

5 Bien entendido, la corriente de solución caliente, en que se aportan estos reajustes de continuo, no necesita ser extraída por sí misma del cuerpo hueco sin interrupción durante toda la operación de níquelado de éste. Deberá estar bien entendido, que en todos los lugares, en que en la presente descripción se trate del reajuste continuo de la solución y la inyección ininterrumpida de los reactivos, se deseará de 10 signar por ello el tratamiento, al que se somete una corriente de solución caliente tomada de la cisterna, pero que esta corriente podrá por sí misma ser extraída sin interrupción de la cisterna o sólomente en ciertos momentos, en que el agotamiento del baño en el cuerpo hueco justifique tal reajuste. 15

El invento se propone, por lo tanto, un perfeccionamiento en los procedimientos conocidos de níquelado químico de un cuerpo hueco, residiendo este perfeccionamiento en que las concentraciones de reactivos y adjuvantes, así como el pH se mantienen sensiblemente constantes durante toda una 20 operación por medio de una serie de reajustes continuos obtenidos por inyecciones ininterrumpidas de cantidades de asignaciones mínimas de dichos reactivos y de una base en una corriente rápida e ininterrumpida de solución no refrigerada y no 25 filtrada tomada a intervalos regulares de la masa del baño



26 752 0

encerrada en el cuerpo hueco y reintroducida inmediatamente en esta última.

Aún cuando este proceso de reajuste según el invento presente ventajas económicas evidentes, puede considerarse facultativamente el combinar el circuito correspondiente a este reajuste con un circuito convencional que comprenda las operaciones de refrigeración-filtración-caldeo, estando bien entendido que para que esta asociación sea rentable, el volumen total del baño que pase en el curso de una operación de níquelado en el circuito según el invento sea por lo menos igual al que pase por el mismo baño en el circuito convencional. En efecto, es ventajoso que la cantidad de solución que pasa por el circuito según el invento, sea ampliamente más importante que la que pase por el circuito convencional. Para fijar la idea, puede indicarse que el volumen que pasa por el circuito convencional es al máximo igual al volumen tratado según el invento, y por lo menos la décima de este volumen.

Se comprueba según lo que precede que además de la ausencia de la doble operación de refrigeración y calentamiento, el circuito de reajuste según el invento permite eliminar la operación de filtración.

Esto es igualmente sorprendente puesto que se había considerado hasta el presente que la menor impureza sólida en suspensión en el baño amenazaba con provocar la descomposición brutal y extemporánea de este último. El invento se ha



267520

5 sa, por lo tanto, igualmente en el descubrimiento inesperado, que puede hacerse recircular y utilizarse varias veces repetidas, y efectivamente para toda una operación de niquelado, un baño que se enturbia poco hasta el punto de hacerse opaco, sin que esta descomposición extemporánea se produzca si se observan las condiciones de reajuste precisadas.

10 Se admitía igualmente hasta ahora que existía una relación óptima entre el volumen del baño y la superficie que era posible niquelar, químicamente por medio de baño, siendo esta relación de aproximadamente 10, cuando el volumen de baño se expresa en centímetros cúbicos, y la superficie a niquelar en centímetros cuadrados. En efecto, se ha comprobado que en la puesta en práctica del procedimiento de niquelado, que comprende el reajuste continuo según el invento, esta relación óptima era inoperante y que en realidad, hacía falta
15 que esta relación fuese mucho más elevada. El invento comprende, por lo tanto, la variante, según la cual la relación V/A del volumen del baño en cm^3 respecto a la superficie a niquelar en cm^2 sea de alrededor de 40.

20 Resulta de lo que precede que el baño extraído del cuerpo hueco y después reintroducido en éste después de reajuste, no experimenta al exterior del cuerpo hueco durante su circuito de reajuste ninguna aportación térmica. Teniendo en cuenta las pérdidas inevitables que el mismo sufre no obstante
25 en el curso de su circuito de reajuste, hay que considerar un



267520

medio para mantener el baño en el cuerpo hueco a la temperatura óptima de níquelado. Se consigue esto según el invento por un proceso que consiste en introducir la solución en el cuerpo hueco, bien sea que venga de una cuba de preparación, o bien que venga de ser reajustada, a la temperatura de reacción y en mantener este baño en el cuerpo hueco a una temperatura conveniente para la reacción, por aporte térmico transmitido al baño por intermedio de la masa del cuerpo hueco misma. Un medio cómodo a este efecto consiste en conservar la cisterna en un autoclave o una estufa, donde se la someta constantemente a la acción de un recalentamiento exterior.

Se comprenderá mejor el invento y su puesta en práctica haciendo referencia al dibujo adjunto, sobre el que se ha representado el esquema de principio de una instalación completa prevista para el níquelado de un cuerpo hueco, aquí una cisterna, por el procedimiento convencional, conjuntamente con la aplicación del proceso de reajuste según el invento.

La figura 1 representa este esquema y la figura 2 da una explicación de los diversos circuitos que forman este esquema.

Como se vé en el dibujo, la referencia 1 designa la cisterna a níquelar que descansa sobre rodillos 2 para poder girar alrededor de su eje y en un autoclave 3 alimentado con aire caliente por un dispositivo aerotérmico designado con la referencia 4.



26 7520

5 La instalación comprende una cuba de almacenaje de solución fría 5, una cuba de almacenaje de solución caliente 6, una cuba de solución pasivante 7, una cuba de almacenaje de agua 8, cubas de regeneración 9, cubas de almacenaje de reactivo de reajuste 10, cubas de almacenaje de reactivos para el tratamiento previo 11 de los filtros 12, un refrigerante 13 y un recalentador 14.

10 Los circuitos designados por referencias en números romanos corresponden a las operaciones siguientes:

- I - Reajuste continuo según el invento;
- II - Regeneración convencional;
- III - Pasivación;
- IV - Precalentamiento con filtración;
- V - Recalentamiento y rellenado;
- 15 VI - Pre-tratamiento.

20 El funcionamiento de la instalación es el siguiente; En primer lugar, puesta en su lugar la cisterna 1 sobre los rodillos 2 y en su estufa 3, se la somete a los tratamientos previos clásicos de desengrase, lavado, decapado y nuevo lavado, a temperatura habitual, los reactivos procedentes de las cubas 11, pudiendo ser inyectados en la cisterna por una rampa 15, y retornando a las cubas 11 por un conducto de evacuación 16. Mientras duran estos tratamientos previos, la cisterna gira sobre los rodillos 2.

25 Después de los tratamientos previos, se somete



26 752 0

5 el aparato al tratamiento clásico de pasivación por medio de ácido nítrico al 15% en volumen (40° Baumé) siguiendo el doble circuito III correspondiendo las diferentes porciones del circuito III a la pasivación del recalentador de las cubas de almacenaje, de los conductos y de la bomba, por la que se transporta la solución, para evitar que con ocasión del paso de la solución se deposite níquel sobre los diferentes elementos de los aparatos.

10 Se prepara un baño conocido de níquel de químico introduciendo los reactivos a saber, por ejemplo:

Hipofosfito de sodio	800 á 6.000 kg
Sulfato de níquel 7 H ₂ O	500 á 27.000 kg.
Acido láctico	1.400 á 3.400 litros
Acido propiónico	140 á 360 litros
Sosa	Cantidad suficiente

15 para llevar el pH (inicial) a 4,4 - 5,6

20 y completando el volumen a 50 m³, por medio de agua fría procedente de la cuba 8. Habiéndose preparado esta mezcla en la cuba 5, se la agita para asegurar la mezcla íntima; se la deja decantar y después se la filtra por el circuito IV a través de los filtros 12. Cuando el baño procede de una operación precedente, se agregan simplemente los reactivos de recomposición del baño a las proporciones convenientes en la cuba 5, y se hace pasar de nuevo el baño por el circuito IV a través

25 de los filtros 12.



26 752 0

Estando listo para funcionar en las condiciones habituales el conjunto de la instalación, se recalienta el baño primero hasta aproximadamente 80° C por paso por el circuito de recalentamiento V.

5 Esta operación tiene lugar a cualquier temperatura inicial del baño, es decir, bien sea que el baño sea nuevo y frío o que ya haya sido utilizado y se encuentre a temperatura vecina a 70°. Esta operación de recalentamiento por el circuito V conduce el baño a la cuba de almacenaje en caliente 6. De allí, el baño es enviado a la cisterna 1 por gravedad, y la estufa cerrada 3 es calentada por puesta en marcha bien sea de un generador autónomo de mazout, o por vapor a presión.

10 Ahora es cuando interviene el proceso de reajuste según el invento.

15 En lugar de someter el baño a la regeneración continua por el circuito II como es usual, es decir extraer el baño por desbordamiento por el conducto 16, después enviarle por la bomba 17 al refrigerante 13, de allí a las cubas de regeneración 9, después al filtro 12, para ser recalentado en el recalentador 14 y volver a la cisterna por el conducto 18, a extraerle simplemente por un conducto de rebosamiento 19 y volverle a enviar por la bomba 17 al conducto de reciclado 20, al conducto 19 que desemboca en un grupo de tres inyectores designados globalmente por 21 y alimentados respectivamente por las tres cubas de reactivo 10. La característica esencial del in-

20

25



7520

5
10
15
20
25

vento reside en el hecho de que todo el tiempo que una corriente de solución es extraída por el conducto 19 y reciclada por el conducto 20, los inyectores 21 introducen sin discontinuar, pero en muy pequeñas cantidades, los reactivos de reajuste en la solución caliente tal como sale de la cisterna y en que esta última recargada de reactivo, es reintroducida en la cisterna sin ser filtrada y después de un circuito muy corto, durante el cual su temperatura no ha variado prácticamente. La misión de la estufa 3 y del aerotermo 4 es, por lo tanto, la de simplemente compensar las eventuales pérdidas caloríficas inevitables en este circuito de reajuste.

La frecuencia y la duración de la puesta en marcha de la corriente de reajuste pueden elegirse a voluntad del operador. Así, evidentemente puede concebirse un proceso enteramente continuo, en el que la circulación comienza al principio de la operación de niquelado y termina con ella sin interrupción alguna. Sin embargo, es preferible instituir la corriente de reajuste sólo en los momentos, en que tal reajuste demuestre ser necesario; siendo nuevo el baño al comienzo de la operación, el niquelado tiene lugar normalmente y se prosigue durante cierto tiempo hasta que el agotamiento del baño en reactivos arriesgue con provocar una disminución demasiado marcada del régimen de niquelado. Es en este instante cuando se puede instituir la corriente de reajuste para recargar el baño con una cantidad de reactivos correspondiente a



267520

la cantidad que ha sido utilizada. Entonces se vuelve uno a encontrar ante la misma situación y la operación de reajuste puede ser repetida regularmente cada vez que el baño experimente un agotamiento determinado por anticipado.

5 conjuntamente con este reajuste continuo, puede someterse una porción del baño a una regeneración por el circuito clásico. Esta regeneración clásica se conduce con preferencia de manera análoga, por ejemplo, a la renovación del aire de una sala, en la que se extrae una fracción del volumen de la sala para someterla a una depuración, correspondiendo el total de las fracciones extraídas al volumen total de la sala.

10

 Como se ha indicado precedentemente, con preferencia el volumen de solución sometida a esta regeneración por el circuito clásico puede ir desde 0,1 a una vez como máximo del volumen de solución que vaya a ser sometida por sí misma al tratamiento de reajuste según el invento.

15

 Ahora se dará un ejemplo numérico más preciso del invento.

Ejemplo numérico.

20

Se prepara en la cuba 5 un baño de niquelado químico introduciendo en un volumen de agua de 45 m³ los reactivos siguientes:

25

Hipofosfito de sodio, H ₂ O	1.200 kg
Sulfato de níquel, 7 H ₂ O	1.100 kg
Acido láctico	1.700 l
Acido propiónico	110 l
Sosa	600 kg



26 752 0

Se agita la mezcla y después de disolución completa de los reactivos se ajusta el volumen del baño a 50 m^3 y su pH a 4,7.

5 Se filtra el baño y se le calienta a 97°C por circulación por el circuito IV.

Paralelamente se dispone en la estufa 3 una cisterna (1) de 60 m^3 de capacidad, representando 100 m^2 de superficie interior, que se desengrasa, lava, decapa y lava de nuevo interiormente. Una vez terminadas estas operaciones, se transvasa el baño de níquelado a 97°C a la cisterna por el circuito V y se calienta la estufa de manera que se mantenga el baño a la temperatura óptima de níquelado, o sea 98°C .

10 Se hace girar la cisterna sobre los rodillos 2 de manera que todas las porciones de superficie interior de la cisterna estén sucesivamente en contacto con el baño de níquelado, y se hace circular este baño continuamente a la dosis de $20 \text{ m}^3/\text{h}$ en un primer circuito llamado convencional II, donde es sucesivamente refrigerado a 75°C , filtrado y recalentado a 97°C antes de ser reintroducido a la cisterna.

20 Cuando, como consecuencia del níquelado de la cisterna, la concentración de los reactivos en el baño de níquelado se hace demasiado débil y cuando se aprecia efectivamente que el pH ha descendido a 4,5, se hace circular el baño continuamente con la dosis de $50 \text{ m}^3/\text{h}$, en un segundo circuito, llamado de reajuste I, donde son inyectadas cantidades comple-

25



26 7520

mentarias relativamente mínimas de reactivos que devuelven las concentraciones y el pH a los valores iniciales y les mantienen allí durante toda la operación de niquelado.

5 Una vez obtenido el espesor de niquelado deseado, se detiene la circulación del baño en los dos circuitos, el calentamiento de la estufa, la rotación de la cisterna y se procede al vaciado final de la cisterna.

10 Este método permite, en el caso particular del ejemplo elegido, depositar en una sola operación sobre la totalidad de la superficie interior de la cisterna un espesor uniforme de 80 micras en 5 horas de níquel químico sin que la estabilidad del baño o las propiedades del depósito sean afectadas por ello.



267520

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Perfeccionamientos en los procedimientos de niquelado químico, por reacción en fase acuosa entre un hipofosfito alcalino y una sal de níquel, sobre una superficie en una materia que cataliza a dicha reacción, y más especialmente a la aplicación de este procedimiento al caso en que dicha reacción es conducida de manera continua en un cuerpo hueco que encierre una cantidad sensiblemente constante de un baño que contenga concentraciones sensiblemente constantes de hipofosfito alcalino, en sal de níquel, así como de adyuvantes de dicha reacción, permaneciendo este baño igualmente a un pH comprendido entre 4,5 y 5,6 y a una temperatura sensiblemente constante, caracterizados porque las concentraciones de reactivos y adyuvantes, así como el pH, son mantenidos constantes durante toda una operación por medio de una serie de reajustes continuos, obtenidos por inyecciones de cantidades de complemento mínimas de dichos reactivos y de una base, en una corriente rápida e ininterrumpida de solución no refrigerada y no filtrada, tomada de la masa del baño encerrado en el cuerpo hueco y reintroducido inmediatamente en este último.

20 2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el circuito continuo de solución sometida al reajuste es combinado con un circuito conoci-

25



26 7520

do de refrigeración-filtración-calentamiento, siendo el volumen total que pasa en el curso de una operación al primer circuito por lo menos igual al que pasa en el mismo tiempo al segundo circuito.

5 3.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la relación de estos volúmenes varía entre 1/1 y 10/1, es decir que el volumen que pasa al circuito convencional es como máximo igual al volumen tratado y como mínimo a la décima.

10 4.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el baño previamente preparado o reajustado y llevado a temperatura de reacción es introducido en el cuerpo hueco a esta misma temperatura de reacción mantenida durante toda la operación por aportación térmica transmitida al baño por la masa del cuerpo hueco.

15 5.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la relación entre el volumen del baño contenido en el cuerpo hueco y la superficie de este a niquelar es al mínimo del orden de 40 (cm^3/cm^2).

20 6.- Perfeccionamientos en los procedimientos de niquelado químico.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

25 Se detalla e ilustra con los planos que a la misma se acompañan.



267520

La presente memoria descriptiva consta de 17
hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus ca-
ras.

Madrid, a 19 Mayo 1961.

Fig. 1

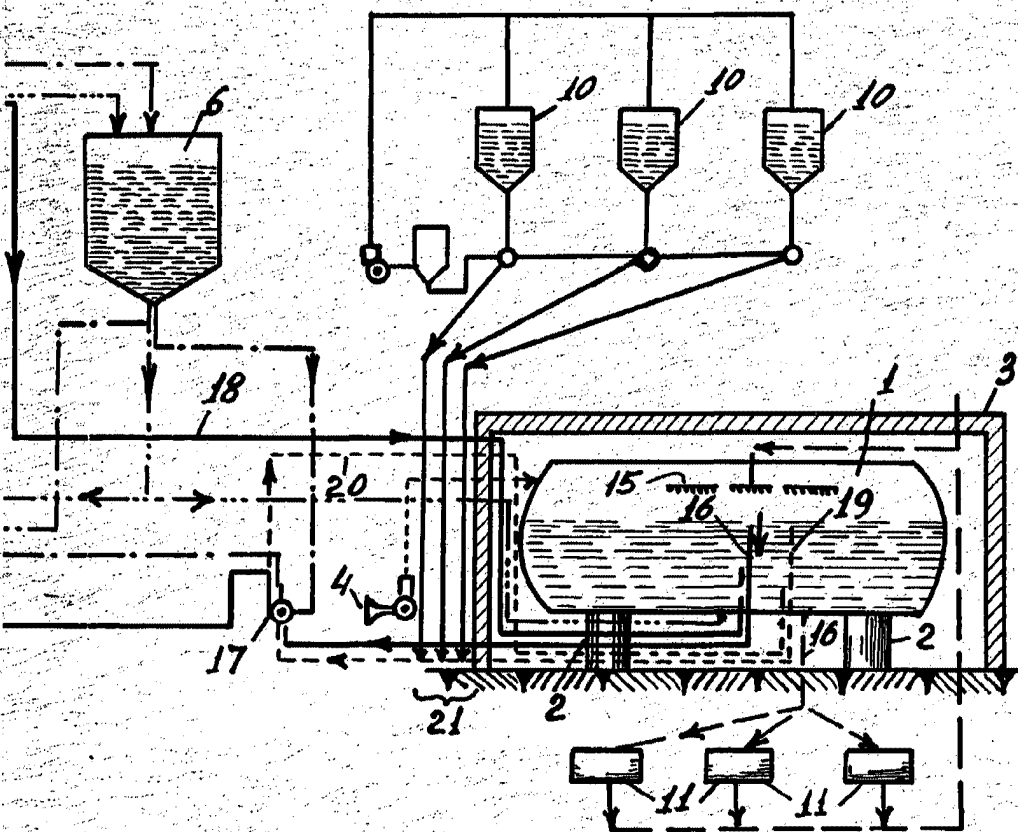


Fig. 2

- I
- II
- · - · - III
- IV
- · · · · V
- - - - VI