

327047

P. 32.139



A 89.854

US.458.194 WGF (LJR)

327047

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 23 de Mayo de 1966 con el núm.327.047

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL DYNAMICS CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en One Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR UN ELECTROLITO ACUOSO GASTADO RESULTANTE DEL DECAPADO ELECTROLITICO DE SUPERFICIES METALICAS"

La presente invención se refiere a procedimientos para regenerar un electrolito acuoso gastado que resulta del decapado electrolítico de superficies metálicas.

Se ha sugerido decapar metales, particularmente metales ferrosos, empleando electrolitos que son disoluciones acuosas de una sal de una base nitrogenada o de un hidróxido de metal alcalino con un ácido orgánico, siendo el ácido orgánico tal que una molécula del ácido puede

327047



unirse a un ión metálico simultáneamente a través de dos o más posiciones, de modo que pueden formarse anillos múltiples, o, en otras palabras, que puede reaccionar con iones metálicos para formar complejos solubles, conociéndose convencionalmente tales ácidos como agentes formadores de quelatos. Estas disoluciones electrolíticas de sales tienen un valor de pH de aproximadamente 3 a 7 cuando se emplea una base nitrogenada formadora de sales, y un valor de pH de aproximadamente 3 a 6 cuando se emplea un hidróxido de metal alcalino formador de sales. Cuando se emplea una base nitrogenada formadora de sales, un valor de pH preferido es 5, mientras que cuando se emplea un hidróxido de metal alcalino formador de sales, un valor de pH preferido es 4. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen el ácido glucónico, el ácido tartárico, el ácido diglicólico, y especialmente el ácido glicólico y el ácido cítrico. Es particularmente preferido el ácido cítrico. La expresión "base nitrogenada", tal y como se ha empleado anteriormente, incluye el hidróxido de amonio y las aminas orgánicas que dan una reacción alcalina en disolución acuosa y forman sales con los ácidos. Ejemplos de aminas orgánicas son las alcohol aminas, tales como las etanol aminas, y las alcohol aminas, tales como la etilamina y la trietilamina. Como base nitrogenada, es particularmente ventajoso el hidróxido de amonio. Los hidróxidos de metales alcalinos particularmente efectivos son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

En las disoluciones electrolíticas pueden emplearse otros componentes, según se desee. Estos incluyen agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos

327047



iónicos, inhibidores de corrosión, sales inorgánicas iónicas fuertemente electrolíticas, y sustancias similares. La concentración del componente ácido en el electrolito ha de ser al menos de aproximadamente 5 por ciento, y puede ser hasta de aproximadamente 50 por ciento, prefiriéndose un tanto por ciento de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 por ciento estando expresado el tanto por ciento en gramos de componente ácido por litro de las disoluciones, o en cualesquiera unidades que correspondan a la misma relación. Cuando se emplea ácido cítrico, se ha comprobado que es especialmente adecuado un 28 por ciento de componente ácido. Tal disolución puede prepararse disolviendo 280 gramos de ácido cítrico en agua, ajustando simultáneamente el volumen de la disolución a un litro, y el valor de pH al valor deseado por adición de agua y la base apropiada.

Después de un cierto tiempo de empleo de las disoluciones electrolíticas anteriores para decapar metales, el electrolito está en un estado gastado, que significa que se ha reducido la eficacia de las disoluciones de sales a causa del decapado electrolítico. Este estado gastado se debe en gran parte al hecho de que la capa o costra de óxido que está sobre la superficie metálica ha reaccionado con el componente ácido del electrolito, y como resultado de la acción secuestrante o de formación de quelatos que tiene lugar entre el componente metálico no deseable de la costra de óxido y el componente ácido, se ha formado un complejo. No se pretende que el término "gastado" empleado en la Memoria incluya meramente un electrolito que se ha hecho totalmente inútil para el procedimiento de

327047



decapado electrolítico, sino que mas bien incluye un electrolito cuya efectividad se ha hecho inferior a la óptima durante el decapado electrolítico. Este decapado electrolítico puede comprender sumergir una pieza metálica en un electrolito y poner en contacto indirectamente la pieza metálica con una corriente alterna mientras está sumergido, comprendiendo el electrolito una disolución acuosa de una sal de un ácido formador de quelatos y un hidróxido de metal alcalino o una base nitrogenada, conteniendo el electrolito aproximadamente de 5 a 50 por ciento de componente ácido y teniendo un valor de pH de aproximadamente 3 a 7 cuando la base es una base nitrogenada, y un valor del pH de aproximadamente 3 a 6 cuando la base es un hidróxido de metal alcalino.

Es muy deseable desarrollar un procedimiento eficaz para tratar, bien continuamente o discontinuamente, las anteriores disoluciones de decapado desgastadas, para eliminar el metal quelatado del componente ácido y producir electrolito nuevo que después podría volver a emplearse en el procedimiento de decapado electrolítico. El componente ácido del electrolito es caro, y por lo tanto, en muchos casos, en ausencia de un procedimiento de regeneración eficiente, sólo las consideraciones económicas decidirán la tolerancia de cantidades limitadas de costra de óxido con preferencia a su separación. Además, aparte de las consideraciones económicas, un procedimiento de regeneración eficiente es muy ventajoso, ya que permite un procedimiento continuo de decapado electrolítico, sin interrupción del procedimiento por necesidad de electrolito nuevo. Con un procedimiento de regeneración eficiente, pue

327047



de hacerse salir continuamente del depósito de decapado un electrolito gastado, someterlo a una regeneración y hacer volver el electrolito resultante al depósito de de capado para volver a emplearlo en el procedimiento de de  
5 capado electrolítico.

Una ventaja más en la regeneración de electro  
lito gastado es la eliminación de cualquier ácido libre de la corriente residual, es decir, la eliminación del problema de evacuar disoluciones ácidas de desecho, que  
10 se encuentra normalmente en los actuales procedimientos de decapado.

Para poner en práctica la presente invención ha habido que vencer dificultades sustanciales, tanto des  
de un punto de vista técnico como económico, y especial-  
15 mente el tratamiento de grandes cantidades de tal electro  
lito gastado se ha mostrado poco práctico. Como ejemplo, el tratamiento de una disolución gastada de citrato de amonio con cloruro de bario dio como resultado un citrato de bario sólido, que al ser acidificado con ácido sulfúri  
20 co dio sulfato de bario sólido y una disolución de un áci  
do cítrico contaminado. En otro intento de recuperación, el tratamiento de una disolución gastada de citrato aci-  
dificada con ferrocianuro de potasio dejó en el electro-  
lito cantidades sustanciales de hierro.

25 Se ha sugerido también una precipitación de sulfuro de hierro. En este procedimiento, el hierro del complejo del ácido se precipitó a partir del líquido gas-  
tado en forma de sulfuro ferroso por adición de sulfuro de amonio. No obstante, la disolución regenerada estaba  
30 muy contaminada con azufre libre, iones de sulfuro y simi

327047



lares, y se mostró inadecuada para emplearla de nuevo en el procedimiento de decapado electrolítico descrito. En otro procedimiento se añadió ácido bencenofosfínico a una disolución gastada de citrato de amonio. Aquí, sin embargo, el precipitado de bencenofosfinato de hierro de  
5       mostró ser suficientemente soluble en la solución que contenía el ión citrato para desistir de añadir ácido bencenofosfínico.

10       Un procedimiento adicional estudiado fué el tratamiento de una disolución gastada de citrato de amonio con amoníaco gaseoso a presión, para separar por precipitación el hidróxido de hierro. Sin embargo, las condiciones extremas de reacción hicieron poco práctico este procedimiento.

15       La presente invención tiene por objeto resolver el problema de regenerar electrolitos de decapado gastados con un procedimiento simple y barato, para obtener el electrolito regenerado en un estado sustancialmente puro, y para obtener una producción elevada para su nuevo  
20       empleo en el decapado electrolítico de metales.

El problema anterior ha sido resuelto según la invención con un procedimiento para regenerar un electrolito acuoso gastado que resulta del decapado electrolítico de superficies metálicas, siendo dicho electrolito  
25       acuoso una disolución de una sal de un ácido formador de quelatos, y teniendo un valor de pH de aproximadamente 3 a 7, que comprende las operaciones de poner en contacto el electrolito acuoso gastado con un hidróxido soluble en agua, en cantidad suficiente para elevar el valor del pH  
30       del electrolito acuoso gastado hasta al menos 10,5 aproxi

327047



madamente, separar cualquier sólido precipitado y poner en contacto la disolución resultante con al menos una resina cambiadora de cationes de un tipo tal que el valor del pH de la disolución se reduce a por lo menos 7.

5 Si se desea, antes del tratamiento con el hidróxido metálico soluble en agua, puede filtrarse la disolución gastada para separar cualquier costra de óxido insoluble u otros materiales en suspensión.

10 Una ventaja de esta invención es que elimina la necesidad de añadir electrolito nuevo para compensar las pérdidas, permitiendo así un trabajo continuo de decapado. Una ventaja adicional de la presente invención consiste en que elimina el problema de evacuar disoluciones ácidas de desecho, que se encuentra normalmente en los procedimientos de decapado de la técnica anterior.

15 La invención se comprenderá de un modo más claro con ayuda de la siguiente descripción detallada, que se referirá al diagrama de flujo del dibujo anexo.

20 El tratamiento con la base metálica soluble en agua da como resultado la precipitación del metal que se ha combinado con el componente ácido de electrolito. Una parte sustancial de dicho precipitado comprende generalmente hidróxido férrico y/o ferroso, especialmente cuando se somete a decapado un fleje de acero. Para conseguir una precipitación efectiva de dicho metal, es esencial que el valor del pH de la disolución gastada sea al menos 10,5.

25 Los sólidos precipitados se separan después de las aguas madres por cualquier medio adecuado, como por ejemplo por filtración, decantación y similares, se lavan y los líquidos de lavado se combinan con las aguas madres.

327047



Es ventajoso calentar las aguas madres antes de la separación de los sólidos precipitados, por un lado para eliminar por completo de las aguas madres cualquier ingrediente formador de sales volátiles, como por ejemplo amoníaco desprendido bajo las condiciones básicas, y que podría estar presente cuando se regenera un electrolito gastado derivado de una sal de amonio, y, por otro lado, para coagular el precipitado y asegurar la completa precipitación de dicho metal.

Después de la separación de los sólidos precipitados, el valor del pH de las aguas madres se ajusta a cualquier valor de pH deseado por tratamiento de las aguas madres con una resina cambiadora de cationes, como por ejemplo haciendo pasar las aguas madres a través de una o más columnas de resinas cambiadoras de cationes. Así se obtiene electrolito nuevo en un estado sustancialmente puro, que puede hacerse volver al depósito de decapado.

Si se desea, y después del tratamiento con la resina cambiadora de cationes, la concentración y el valor de pH del electrolito pueden ajustarse por evaporación, adición de agua, y/o base, y/o ácido. Al regenerar sales de bases nitrogenadas, y en particular cualquier sal de amonio, es necesario añadir al electrolito regenerado hidróxido de amonio, después de su tratamiento con la resina cambiadora de cationes, para proporcionar el ión de amonio y alcanzar el valor deseado de pH, ya que cualquier cantidad de ión de amonio originalmente presente en la disolución de decapado gastada se elimina en forma de amoníaco durante el tratamiento por calor que sigue al tratamiento con el hidróxido metálico soluble en agua.

327047



Ejemplos de los hidróxidos metálicos solubles en agua empleados en la operación de precipitación son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. En la regeneración de una disolución de citrato de sodio o de potasio, en la operación de precipitación se emplea el hidróxido de metal alcalino correspondiente. En la regeneración de la disolución de citrato de amonio se emplea normalmente hidróxido de sodio.

La resina cambiadora de cationes tiene un papel dominante en el procedimiento de regeneración, ya que, por medio de dichas resinas cambiadoras de cationes, los cationes de las aguas madres se cambian por iones de hidrógeno, dependiendo el valor resultante del pH de las aguas madres, después del tratamiento con la resina cambiadora de cationes, de una selección adecuada de la resina cambiadora de cationes.

En la regeneración de una sal cualquiera de una base nitrogenada, y especialmente una sal de hidróxido de amonio, son apropiadas las resinas cambiadoras de cationes convencionales fuertes, del tipo de ácido sulfónico. Pueden emplearse resinas cambiadoras de cationes débiles y moderadamente débiles, por ejemplo las del tipo de ácido carboxílico con un valor de pKa de aproximadamente 6 (una estructura reticulada del tipo de ácido polimetacrílico), o de un valor de pKa de aproximadamente 5 (una estructura reticulada de ácido poliacrílico), pero han de emplearse en combinación con una resina cambiadora de cationes fuerte, ya que una resina catiónica débil o moderadamente débil reduce el pH solamente a un valor ligeramente ácido, y no hasta el valor de pH de aproximadamente 1 a 2 que se

327047



requiere para la conversión del componente ácido en el ácido libre, necesaria para la completa separación de los iones alcalinos u otros cationes. La adición de la base nitrogenada en forma de hidróxido de amonio proporciona el ión de amonio y el valor deseado del pH, produciendo así el electrolito que puede volver a utilizarse.

En el caso de regenerar d. soluciones acuosas de la sal de un hidróxido de metal alcalino, son ejemplos de resinas cambiadoras de iones las siguientes: una resina cambiadora de cationes fuerte del tipo de ácido sulfónico, o una combinación de una resina cambiadora de cationes débil o moderadamente débil, con un valor de pKa igual a aproximadamente 5 ó 6, respectivamente, y una resina cambiadora de cationes fuerte; con ambos tipos, el cambio de iones se detiene cuando el valor del pH se ha reducido al valor deseado para su empleo en la operación de decapado, es decir, dentro del intervalo de valores de pH de aproximadamente 3 a 6.

Las resinas cambiadoras de cationes empleadas en el procedimiento pueden regenerarse, o sea devolverse al estado ácido deseado, por tratamiento con disoluciones ácidas diluídas, por ejemplo disoluciones diluídas de ácido sulfúrico. Las resinas cambiadoras de cationes fuertes requieren normalmente, para su regeneración, cantidades de ácido mayores que las estequiométricas. Las resinas cambiadoras de cationes que son débiles o moderadamente débiles requieren una regeneración con ácidos en cantidades casi estequiométricas. En los casos en que se emplea una mesina cambiadora de cationes fuerte en combinación con una resina cambiadora de cationes débil o moderadamente

327047



débil, y si se regenera en primer lugar la resina cambiadora de cationes fuerte, el efluente, que entonces contiene la sal neutra y el ácido en exceso, puede emplearse para regenerar parcialmente la resina cambiadora de cationes débil o moderadamente débil. Como la regeneración de las resinas débiles o moderadamente débiles es casi estequiométrica, el efluente residual será entonces una disolución salina esencialmente neutra, por ejemplo una disolución de sulfato de sodio si se empleó ácido sulfúrico para regenerar las resinas. Así puede eliminarse el ácido libre en la corriente residual. Esta es una importante ventaja de la invención.

Haciendo ahora referencia al diagrama de flujo, se observará que una disolución gastada de citrato, procedente de un baño de decapado electrolítico en el que se emplea como electrolito una disolución de citrato de amonio con un valor de pH de aproximadamente 5, se transfiere desde el depósito de decapado electrolítico (zona 1) a un depósito de almacenamiento (zona 2). Después se separa por filtración cualquier material insoluble u otro material en suspensión, y el filtrado se trata con hidróxido de sodio suficiente para elevar el valor del pH de la disolución a al menos aproximadamente 10,5, para causar la precipitación sustancialmente completa del metal en forma de quelato o de complejo. Después se calientan la disolución y el precipitado (zona 3) para asegurar la precipitación completa. Generalmente, un valor deseable de la temperatura es de aproximadamente 38°C, aunque ésta puede disminuirse o aumentarse según la velocidad de precipitación deseada. A continuación se separa el precipitado de las aguas

327047



5 madres por filtración, y, si se desea, el metal formador de complejos se recupera del precipitado por tratamiento subsiguiente. El filtrado (zona 4) consta de una disolución acuosa altamente básica que contiene iones de sodio y iones de citrato.

10 Para efectuar la conversión del filtrado (zona 4) en una disolución de citrato de amonio que tiene un valor de pH situado en el intervalo de aproximadamente 3 a 7, el filtrado se hace pasar a través de una columna de resina cambiadora de cationes apropiada, en la que los iones de sodio del filtrado se cambian por iones de hidrógeno, produciéndose así una disolución de ácido cítrico (zona 5), siendo de aproximadamente 1 a 2 el valor del pH de la disolución resultante. La concentración y el valor del pH de la disolución de ácido cítrico (zona 5) se ajusta después al valor deseado por evaporación de agua o adición de agua y/o ácido cítrico juntamente con la adición de hidróxido de amonio. La disolución de citrato de amonio regenerada (zona 6) se hace volver después al depósito de decapado electrolítico (zona 1) para emplearla de nuevo en el procedimiento de decapado electrolítico.

Los ejemplos siguientes ilustran realizaciones de la invención, pero estos ejemplos no limitan la invención en modo alguno.

25 Ejemplo 1

Cincuenta mililitros de una disolución electrolítica gastada resultante del decapado electrolítico de fleje de acero con una disolución de citrato de amonio de



327047



5 pasar a través de una columna de plexiglás de 5l milímetros que contenía una resina catiónica débil con un valor de pKa de 6,0. El efluente, que tenía un valor de pH de 5,5, se trató subsiguientemente con una resina cambiadora de cationes fuerte, y después se concentró por evaporación hasta el volumen original de la disolución de citrato gastada, para producir una disolución de citrato de sodio con un valor de pH de 4,6, adecuada para su empleo como electrolito en el procedimiento de decapado electro-  
10 lítico.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de mayo de 1965, bajo el número 458.194, se acoge a los beneficios del artículo 5l del vigente Estatuto sobre Propiedad industrial.

N O T A

=====

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para recuperar un electrolito acuoso gastado resultante del decapado electrolítico de superficies metálicas, siendo dicho electrolito acuoso una disolución de una sal de un ácido formador de

327047



quelatos, y teniendo un valor de pH de alrededor de 3 a 7, caracterizado por las operaciones de poner en contacto el electrólito acuoso gastado con un hidróxido soluble en agua suficiente para elevar el valor de pH del -  
5 electrólito acuoso gastado a por lo menos alrededor de 10,5, separar cualesquiera sólidos precipitados y poner en contacto la solución resultante con por lo menos una resina de cambio de cationes tal que el valor del pH de la solución se reduce a, por lo menos, 7.

10 2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la operación adicional de calentar la solución resultante para eliminar cualesquiera ingredientes formadores de sales volátiles y reducir el valor de pH de la disolución a alrededor de 1 a 2  
15 por medio de la resina de cambio de cationes para convertir el componente ácido en ácido libre y por lo tanto -- elevar el valor de pH de la disolución a alrededor de 3 a 7 añadiendo una base nitrogenada.

20 3.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicha base nitrogenada es hidróxido amónico.

25 4.- El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que el hidróxido soluble en agua para poner en contacto con el electrólito acuoso gastado es un hidróxido metálico alcalino.

30 5.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el valor de pH se reduce a alrededor de 4,6 por el tratamiento con dicha resina de cambio de cationes.

327047



6.- El procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 4, caracterizado por el hecho de que el hi-  
dróxido metálico alcalino es hidróxido sódico.

5 7.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 4, caracterizado por el hecho de que el hi-  
dróxido metálico alcalino es hidróxido potásico.

8.- El procedimiento de acuerdo con cualquie  
ra de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por la --  
operación adicional de coagular los sólidos precipitados  
10 antes de separar los sólidos precipitados.

9.- El procedimiento de acuerdo con cualquie  
ra de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el he  
cho de que cualquier material insoluble se elimina de la  
disolución acuosa de electrolito gastada antes del trata-  
15 miento de la disolución con dicho hidróxido soluble en  
agua.

10.- El procedimiento de acuerdo con las rei  
vindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el  
electrólito acuoso gastado se deriva del decapado electro  
20 lítico de superficies metálicas con citrato amónico, citra  
to sódico o citrato potásico.

11.- Un procedimiento para recuperar un elec-  
trolito acuoso gastado resultante del decapado electrolí-  
tico de superficies metálicas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

327047



antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

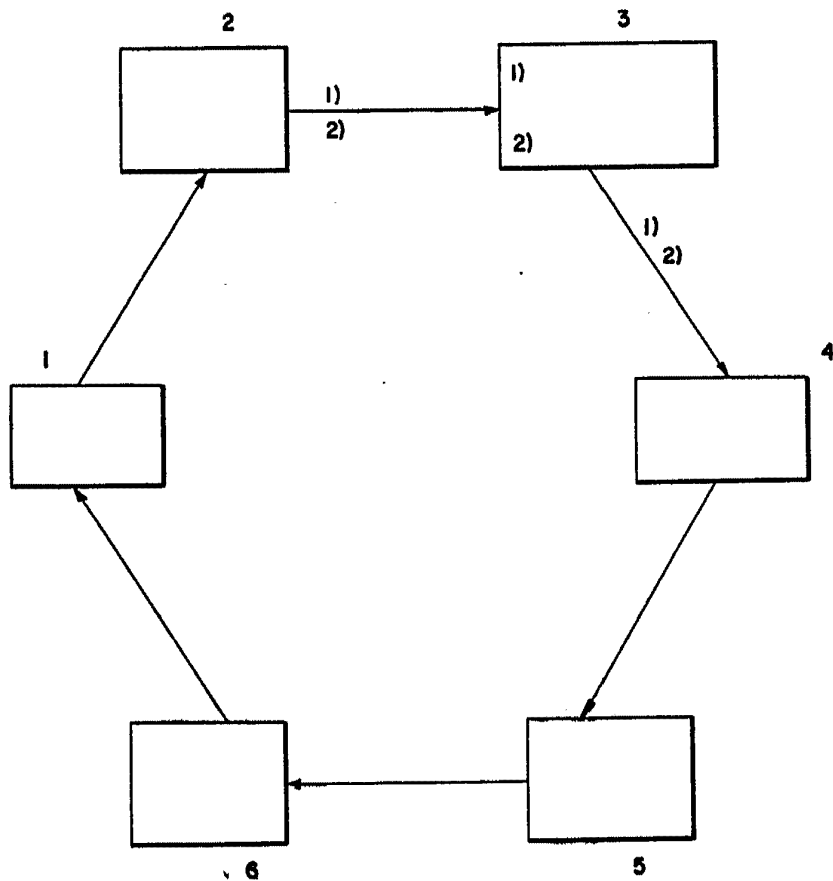
MMP. *MMP*

327047

12 32139



327047



*Arke*