

DE/PL-0264 75B
EX-FR-II

nº 437.948

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

Société d'Etude pour la Régénération de
l'Acide Chlorhydrique SEPRAS

CONCEDIDA
15 DIC. 1976
Société civile Française, domiciliada en
16, Avenue Roche, 75008-Paris, Francia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE SO-
LUCIONES DE DECAPADO"

Inventores: Jean Bureau, André Bonnamy née
Couture, Jean Royon y Jean-Claude
Catonne

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº
74 18478 de fecha 28 mayo 1974.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl.:	C23G/C01G

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La invención tiene por objeto unos medios, es decir un procedimiento y una instalación para la regeneración de soluciones de decapado usadas, del tipo de las que son a base de ácido clorhídrico o HCl y que contienen cloruros de hierro, -

10. Algunas industrias, y en particular las industrias de la galvanización, son grandes consumidoras de ácido clorhídrico cuyas soluciones sirven para el decapado de sustratos de hierro. Ahora bien, por una parte, el ácido clorhídrico es un material oneroso y, por otra parte, la eliminación de las soluciones de decapado usadas empobrecidas en HCl y enriquecidas en cloruros de hierro presenta problemas considerables a los industriales, debido al carácter polucionante de estas soluciones. - - - - -

15. La invención tiene pues por objeto proporcionar un procedimiento y una instalación apropiadas para permitir la regeneración de las soluciones de decapado usadas y evitar así los mencionados inconvenientes. - - - - -

20. El procedimiento según la invención está caracterizado porque unas partes diferentes de una solución de decapado usada del tipo en cuestión son, respectivamente y simultáneamente, empobrecidas en hierro por depósito electrolítico sobre

- un cátodo y enriquecidas en ácido clorhídrico, siendo estos dos procesos respectivamente realizados en el interior de un compartimiento catódico y de un compartimiento intermedio separados el uno del otro por una membrana aniónselectiva y formando parte de una célula de electrodialisis cuyo compartimiento anódico está separado del compartimiento intermedio por una membrana cationselectiva y está lleno con un anolito de características tales que el rendimiento feródico global de oxidación del agua sea próximo a 1, realizándose el depósito electrolítico del hierro en el compartimiento catódico, así como las traídas de los iones cloruro y de los iones hidrógeno al compartimiento intermedio, provenientes respectivamente del compartimiento catódico, a consecuencia de la eliminación del hierro, y del compartimiento anódico, a consecuencia de la oxidación del agua, gracias al mantenimiento de una densidad de corriente catódica comprendida entre 0,1 y 20 A/dm^2 , preferentemente entre 5 y 12 A/dm^2 , de una densidad de corriente anódica correspondiente a la reacción de oxidación del agua y de una densidad de corriente sobre las membranas tal que la perm-selectividad de estas últimas sea próxima a 1, siendo el conjunto tal que en cualquier momento la composición equivalente de la solución regenerada sea igual a la composición equivalente de la solución usada no tratada. - - - - -

- v
25. Según un primer modo de realización ventajoso del mencionado procedimiento, la alimentación con solución de decapado usada de los compartimientos catódico e intermedio se efectúa en paralelo, siendo la proporción de solución dirigida al compartimiento catódico función de la capacidad de tratamiento

de este último. - - - - -

5.

Según un segundo modo de realización ventajoso del mencionado procedimiento, la alimentación de los compartimientos catódico e intermedio se efectúa en paralelo y la solución que sale del compartimiento catódico es reciclada a través del compartimiento intermedio. - - - - -

10.

Según un tercer modo de realización ventajoso del mencionado procedimiento, los compartimientos catódico e intermedio están alimentados en serie, atravesando la solución a tratar sucesivamente dichos compartimientos, el uno después del otro. - - - - -

15.

La instalación según la invención está caracterizada porque comprende un número impar de compartimientos, es decir por lo menos un compartimiento catódico y un compartimiento anódico que contienen unos electrodos conectados respectivamente a los bornes convenientes de una fuente de tensión continua, estando dichos compartimientos separados el uno del otro por un compartimiento intermedio con respecto al cual están delimitados, respectivamente, por una membrana anionselectiva y una membrana cationselectiva, estando los medios de alimentación de la instalación con solución de decapado usada dispuestos de forma tal que la alimentación de los compartimientos catódico e intermedio puede ser efectuada; - - - - -

20.

- o bien en paralelo con regulación de las proporciones y posibilidad de reciclado a través del compartimiento intermedio de la solución que sale del compartimiento catódico. - - - - -

25.

5. - o bien en serie, atravesando la solución, sucesivamente, los compartimientos catódicos e intermedio, - - - - - estando el compartimiento anódico preferentemente provisto, por una parte, de medios de protección contra la introducción de proyecciones y, por otra parte, de medios de barrido gaseoso del anolito, - - - - -

10. La invención prevé, aparte de estas mencionadas disposiciones, otras características que se utilizan preferentemente al mismo tiempo y de las que se hablará más explícitamente a continuación. - - - - -

15. La invención podrá, de todas maneras, comprenderse mejor con la ayuda de la descripción que sigue y que se refiere a unos modos de realización ventajosos expuestos con referencia a los planos anexos en los cuales las figuras 1 y 2 muestran esquemáticamente dos modos de realización de la instalación según la invención. - - - - -

20. Proponiéndose, por consiguiente, regenerar una solución usada de decapado a base de ácido clorhídrico, que proviene por ejemplo de una cuba de decapado, se actúa como sigue o de forma análoga. - - - - -

25. Unas partes diferentes de la solución de decapado usada, es decir enriquecida en cloruros de hierro y empobrecida en HCl, son respectivamente y simultáneamente empobrecidas en hierro por depósito electrolítico sobre un cátodo y enriquecidas en HCl, estando estos dos procesos realizados, respectiva-

mente, en un compartimiento catódico y en un compartimiento intermedio separados el uno del otro por una membrana anionselectiva y formando parte de una célula de electrodiálisis que, en su forma más simple, comprende también un compartimiento anódico, separado del compartimiento intermedio por una membrana cationselectiva, es decir impermeable a los aniones y permeable a los cationes, siendo verdaderamente la inversa de la mencionada membrana anionselectiva. - - - -

5.

El compartimiento anódico está lleno de un anolito con características tales ^{que} el rendimiento ferádico global de oxidación del agua sea próximo a 1. Un anolito de este tipo está ventajosamente constituido por una solución de ácido clorhídrico en función de su unión que debe permitir un rendimiento ferádico global de oxidación del agua lo más próximo posible a 1, siendo la concentración de dicha solución la que corresponde a la proximidad del máximo de conductividad. - - - -

10.

15.

Para fijar las ideas, se señala que un anolito de este tipo está constituido ventajosamente por ácido sulfúrico 2M.-

La solución regenerada, es decir enriquecida en HCl y empobrecida en hierro, es reciclada a la cuba de decapado. -

20.

El depósito electrolítico de hierro en el compartimiento catódico, así como las traídas de aniones cloruro y de iones hidrógeno al compartimiento intermedio, provenientes respectivamente del compartimiento catódico, a consecuencia de la eliminación del hierro, y del compartimiento anódico, a consecuencia de la oxidación del agua, se realizan gracias al

25.

mantenimiento: - - - - -

- de una densidad de corriente catódica comprendida entre 0,1 y 20 A/dm², preferentemente entre 5 y 12 A/dm², - - - -

5.

- de una densidad de corriente anódica correspondiente a la reacción de oxidación del agua y, - - - - -

- de una densidad de corriente sobre las membranas tal que la perm-selectividad, es decir el número de transporte de un ión dado al interior de la membrana correspondiente, sea lo más próximo posible a 1, - - - - -

10.

El conjunto es tal que, en cualquier momento, la composición equivalente en iones cloruro (es decir la relación entre la masa de cloruros expresada en g/l y su masa atómicas), de la solución extraída de la instalación es igual a la composición equivalente de la solución a regenerar antes de su introducción en la instalación, - - - - -

15.

Para alcanzar las mencionadas densidades de corrientes, se actúa sobre la tensión en los bornes, sobre la superficie de los electrodos y de las membranas, sobre la temperatura de las soluciones que llenan los compartimientos (esta temperatura es mantenida por debajo de 50°C) y sobre las condiciones hidrodinámicas de estas soluciones, - - - - -

20.

Se nota que con las membranas que imponen sus condiciones de partida, es con respecto a estas últimas, y más precisamente con respecto a una superficie dada de membrana, que se fija la intensidad máxima de corriente, lo que con-

25.

diciendo los valores de las superficies a dar a los electrodos para obtener las densidades de corriente buscadas. --

La alimentación de los compartimientos catódico e intermedio con solución de decapado usada puede efectuarse:

- 5. - o bien en paralelo, siendo la proporción de solución dirigida hacia el compartimiento catódico función de la capacidad de tratamiento de este último, y pudiendo la solución que sale del compartimiento catódico, además, ser reciclada a través del compartimiento intermedio, - - - - -
- 10. - o bien en serie, atravesando la solución, sucesivamente, los compartimientos catódico e intermedio, - - - - -

Antes de proporcionar otras precisiones en cuanto al procedimiento según la invención, se describen, con referencia a las figuras, dos modos de realización ventajosos de la instalación según la invención; los dos modos de realización difieren el uno del otro en el plano de los medios de la alimentación, - - - - -

- 15. En principio, se señala que la instalación comprende un número impar de compartimientos, es decir por lo menos un compartimiento catódico y por lo menos un compartimiento anódico que contienen unos electrodos conectados respectivamente a los bornes convenientes de una fuente de tensión continua, estando estos dos compartimientos separados el uno del otro por un compartimiento intermedio con respecto al cual están delimitados, respectivamente, por una membrana anion-
- 20.
- 25.

selectiva y una membrana cationselectiva, - - - - -

5. En el caso de los dos modos de realización representados, la instalación comprende cinco compartimientos, a saber dos compartimientos catódicos C_1 y C_2 , dos compartimientos intermedios I_1 e I_2 y un compartimiento anódico A , practicados en el interior de una caba 1 (realizada en un material aislante, indeformable y resistente a las temperaturas de funcionamiento, por ejemplo de cloruro de polivinilo) por la colocación, como se ha mostrado, de dos membranas anionselectivas M_A y dos membranas cationselectivas M_C . Los electrodos están referenciados por E_C , en lo que concierne a los cátodos, y por E_A en lo que concierne al ánodo, - - - - -

10. Preferentemente, se dispone para que el espesor de los compartimientos intermedios y del compartimiento anódico sea lo menor posible a fin de limitar la caída óhmica en la instalación, - - - - -

15. Las membranas son de tipo homogéneo o heterogéneo, tratado o no; están eventualmente reforzadas con un soporte no conductor; las mismas deben ser capaces de intercambiar el ion cloruro, en lo que concierne a las membranas anión selectivas M_A , y el ion H^+ en lo que concierne a las membranas cationselectivas M_C , siendo su perm-selectividad lo más próxima posible a 1 y su resistencia eléctrica lo más pequeña posible, - - - - -

20. Las membranas M_A pueden ser elegidas del tipo amonio cuaternario y las membranas M_C del tipo sulfónico, - - - - -

A título de ejemplo, se señala que las membranas conocidas con la marca de fábricas NEPTON de la sociedad IONICS INC. dan buenos resultados. - - - - -

Los electrodos se eligen con características tales: - -

5. - que, en lo que concierne al ánodo, el rendimiento farádico global de la oxidación corresponda a la oxidación del agua con un rendimiento próximo a 1; - - - - -

- que, en lo que concierne al cátodo, éste presente la menor sobretensión posible de hidrógeno y de hierro. - - - - -

10. Para la constitución del ánodo se puede recurrir al titanio platinado, y para la del cátodo al hierro desplegado. -

En este plano, de la alimentación de solución a tratar, que los dos modos de realización difieren el uno del otro como se ha dicho más arriba. - - - - -

15. En el caso del modo de realización de la fig. 1 la alimentación de los compartimientos catódico e intermedio se realiza en paralelo. - - - - -

20. Es por una canalización 2 que es conducida, según la flecha F_1 , por ejemplo recurriendo a una bomba 3, la solución a regenerar extraída de la cuba de solución de decapado no mostrada; se puede prever también asegurar la conducción de la solución por gravedad disponiendo convenientemente la instalación. La canalización 2 está unida a los compartimientos C_1 , I_1 , C_2 , I_2 por unas canalizaciones 4, 5, 6 y 7. - - - -

Para regular la proporción admitida en los compartimientos catódicos, proporción que está determinada por su capacidad de tratamiento, se disponen unas válvulas regulables 8 y 9 sobre las canalizaciones 4 y 7. - - - - -

5.

Una variante consiste en proveer entre los compartimientos C_1 y I_1 por una parte, y C_2 e I_2 por otra parte, unos puentes 10 y 11 respectivamente provistos de válvulas regulables 12 y 13. Estos puentes desempeñan la función de las canalizaciones 4 y 7 cuando éstas no existen o cuando las válvulas 8 y 9 están cerradas. - - - - -

10.

Los compartimientos C_1 , I_1 , C_2 , I_2 están unidos por unas canalizaciones 14, 15, 16 y 17 a una canalización colectora 18 que devuelve la solución tratada, según la flecha F_2 , a la cuba de decapado no mostrada. Se ha designado en 19 la bomba prevista para conducir la solución. Es posible, en ciertos casos, suprimir, como se ha dicho más arriba, la una o la otra de las bombas 3 y 19. - - - - -

15.

20.

Como se ha mostrado, las canalizaciones 14 y 17 pueden estar unidas a los compartimientos I_1 e I_2 gracias a las canalizaciones 20 y 21, permitiendo así el reciclado por los compartimientos I_1 e I_2 de la solución que ha atravesado los compartimientos C_1 y C_2 . Para poder, o bien unir las canalizaciones 14 y 17 directamente a la cuba de decapado, o bien unir las a los compartimientos I_1 e I_2 , se prevén en la canalización 18 unas válvulas 23 y 25 y en las canalizaciones 20 y 21 unas válvulas respectivamente 22 y 24. - - - - -

25.

En el caso del modo de realización de la figura 2, los compartimientos C_1 y C_2 están alimentados, por ejemplo por su parte inferior, con solución a regenerar traída por unas canalizaciones respectivamente 26 y 27 según las flechas F_3 , siendo la solución regenerada extraída de los compartimientos I_1 e I_2 según la flecha F_4 por unas canalizaciones 28 y 29 que desembocan, por ejemplo, también en su parte inferior como se ha mostrado. Las canalizaciones 26, 27, 28 y 29 comunican con la cuba de solución de decapado no representada, estando previstos unos medios, no mostrados, capaces de asegurar la conducción de las soluciones; por ejemplo, se concibe que una bomba volumétrica pueda asegurar la transferencia de la solución entre la cuba de decapado y la instalación de tratamiento, pudiendo el retorno de las soluciones tratadas realizarse por gravedad; el caudena inverso es también posible. - - - -

A medida que la solución usada llega a la parte inferior de los compartimientos C_1 y C_2 , la solución regenerada es extraída de la parte inferior de los compartimientos I_1 e I_2 , estando asegurada la conducción entre, respectivamente, los compartimientos C_1 e I_1 y C_2 e I_2 gracias a unas uniones P_1 y P_2 constituidas o bien por unos sifones, o bien por canalizaciones provistas de bombas. - - - - -

El caudal de conducción entre los compartimientos catódicos e intermedios está regulado de forma tal que en los compartimientos intermedios, la concentración de iones hierro sea inferior a un umbral que se fija de antemano. - - - - -

Se concibe que el caudal de conducción condicione el

caudal con el cual la solución a regenerar es admitida en los compartimientos catódicos. - - - - -

5.
10.
En la práctica, se dispone todo generalmente para que la concentración en FeCl_2 en los compartimientos I_1 e I_2 sea inferior a 2 moles FeCl_2 , para una concentración total en cloruros de 5 N. Dado que la intensidad de la corriente que atraviesa la célula depende de la concentración total de iones Cl^- así como de la relación $\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ es suficiente, para seguir la evolución de la concentración de cloruros hierro en los compartimientos I_1 e I_2 , seguir la evolución de la mencionada intensidad colocando un amperímetro de serie sobre el circuito de electrólisis. - - - - -

15.
20.
25.
El compartimiento anódico de las instalaciones según la invención está ventajosamente puesto al abrigo de cualquier contaminación por proyección, que provenga en particular de los otros compartimientos, gracias a una tapa 30 y está además provisto de medios de barrido gaseoso --por ejemplo de un tubo 31 equipado con una batería 32 de introducción de gas, por ejemplo aire con una ligera sobrepresión, en el seno del anolito y un conducto 33 conectado a una bomba no representada, que retorna el gas de barboteo que contiene en particular cloro y oxígeno a la cuba de decapado, lo que presenta la ventaja de aumentar el potencial de óxido-reducción de la solución de decapado. Gracias a una canalización 34, es posible introducir agua en el compartimiento anódico. - - - - -

Los electrodos están conectados a los bornes de una fuente de tensión continua que proporciona una corriente continua

que puede ser ondulada y capaz de proporcionar una diferencia potencial suficiente, y en todo caso superior a 1,7 voltios.

5. Recordándose esto, véanse las reacciones electroquímicas que se producen en los diversos compartimientos, ya que el objeto de la invención es el de empobrecer en hierro y enriquecer en ácido clorhídrico una solución de decapado usada cargada de cloruros de hierro. - - - - -

10. Es en el interior de los compartimientos catódicos, en los cuales se introduce la solución a tratar, que ésta es desembarazada de una parte del hierro que contiene. - - - - -

En estos compartimientos, bajo la influencia del campo eléctrico creado por los electrodos y de la corriente electro-lítica, se produce la sucesión de reacciones siguiente:



15. lo que se traduce en un aumento progresivo del pH y, cuando el pH alcanza 2:



siendo la relación $\frac{H^+ \text{ descargado}}{Fe^{2+} \text{ descargado}}$ muy superior a 1, tanto que el pH es inferior a 2 en este compartimento. - - - - -

20. Se produce por consiguiente un desprendimiento de hidrógeno y después un depósito de hierro electrolítico sobre el cátodo. - - - - -

En el compartimiento anódico que contiene, como anólito, por ejemplo ácido sulfúrico 2 N, es la oxidación del agua la que se produce y por tanto el balance se escribe:



5.

Bajo la influencia de las condiciones descritas más arriba: - - - - -

10.

- los iones H^+ producidos en el compartimiento anódico son transportados en dirección al cátodo, atraviesan la membrana cationselectiva que separa el compartimiento anódico del compartimiento intermedio en el cual son retenidos, puesto que no pueden franquear la membrana anionselectiva que separa dicho compartimiento intermedio del compartimiento catódico y, - - - - -

15.

- los iones Cl^- presentes en el compartimiento catódico son transportados hacia el ánodo, por tanto a través de la membrana anionselectiva hacia el compartimiento intermedio donde son retenidos puesto que no pueden franquear la membrana cationselectiva que les separa del compartimiento anódico.

Todo ello se traduce por consiguiente por: - - - - -

20.

- en el compartimiento catódico, un desprendimiento de hidrógeno, un depósito de hierro sobre el electrodo y un empobrecimiento en iones cloro que pasan al compartimiento intermedio, - - - - -

- en el compartimiento anódico, una oxidación del agua, es

decir un desprendimiento de oxígeno y un transporte de iones H^+ que pasan al compartimiento intermedio, debiendo este compartimiento anódico por consiguiente ser reabastecido con agua, - - - - -

5. - la formación de HCl en el compartimiento intermedio por la aportación de Cl^- y de H^+ que provienen, respectivamente, de los compartimientos catódico y anódico. - - - - -

10. En otros términos, es un empobrecimiento en hierro que se produce en C_1 y C_2 y un enriquecimiento en HCl que se produce en I_1 e I_2 . - - - - -

15. El balance de la operación se traduce por tanto en la obtención de una solución regenerada en HCl y empobrecida en hierro --siendo regulable el grado de regeneración--, y por la fabricación de hierro electrolítico, de hidrógeno y de oxígeno que son subproductos cuyo valor no es despreciable.-

El hierro electrolítico así recuperado puede presentar propiedades particularmente catalíticas interesantes utilizables en la industria, siendo debidas estas propiedades a su textura fisicoquímica. - - - - -

20. El procedimiento según la invención es, preferentemente continuo. - - - - -

25. Durante la fase de puesta en marcha no hay, en general, circulación de la solución tratada, debiendo esta fase de puesta en marcha permitir alcanzar, en los compartimientos catódicos, un pH suficiente para el depósito del hierro. - -

5. Una variante consiste en llenar, antes de la puesta en marcha, el compartimiento catódico con una solución de cloruro ferroso, por ejemplo preparada a este fin o recuperada como producto de cristalización de un bulto abandonado, siendo llevada esta solución a pH=2 por ejemplo por la solución de decapado o por la adición de HCl; en este caso la fase de puesta en marcha se realiza con circulación inmediata. - - - - -

10. En la puesta en marcha de la operación, se pueden llenar por consiguiente los diferentes compartimientos con la solución no tratada. - - - - -

La experiencia ha probado que conviene actuar sobre los diferentes parámetros del procedimiento de acuerdo con la intervención para luchar contra ciertos fenómenos parásitos, a saber: - - - - -

15. - descomposición del agua contenida en las membranas,
- difusión de los iones a través de las membranas. - -

20. En lo que concierne, en principio, a la descomposición del agua contenida en las membranas, fenómeno que no es molesto para las membranas anionselectivas (no teniendo cambio el flujo de iones H^+ que sale de estas membranas hacia los compartimientos intermedios) pero que perturba profundamente la migración de los iones cloruro a través de las membranas anionselectivas, puede ser evitado manteniendo la densidad de corriente sobre las membranas por debajo de un valor límite, que
25. es determinado cuando la perm-selectividad de las membranas

5. no está próxima a la unidad, es decir cuando el valor de la perm-selectividad es por ejemplo del orden de 85%. El momento en que este valor límite es alcanzado es marcado con la ayuda de un amperímetro; desde que el fenómeno se produce, se disminuye en un valor suficiente la tensión en los bornes. - - - -

10. Con referencia a la difusión de los diferentes iones a través de las membranas, la misma es inducida por un gradiente de potencial químico que se establece cuando, en función del tiempo, los compartimientos intermedios se enriquecen en HCl. Este fenómeno es nefasto para la concentración por electrodiálisis. En efecto, si es mínimo para los iones cloruro, resulta cada vez más molesto para los iones hidrógeno, que atraviesan entonces las membranas aniónicas por difusión y su flujo disminuye la participación de los iones cloruro en el transporte de corriente en las membranas cuando la relación de las concentraciones en ácido entre los compartimientos C_1 e I_1 , por una parte, y C_2 e I_2 por otra parte, resulta demasiado débil. - - - - -

20. Para luchar contra este fenómeno, se puede aumentar el caudal relativo de alimentación del compartimiento catódico.

Para ilustrar lo que precede, se da a continuación un ejemplo numérico relativo a una instalación dada y a un modo de realización dado del procedimiento. - - - - -

Ejemplo

25. La instalación utilizada corresponde a la de la figura

7 sin canalizaciones 4 y 7, estando asegurada la alimentación de los compartimientos C_1 y C_2 por las uniones 10 y 11. No hay canalizaciones de reciclado 20 y 21. - - - - -

5. Esta instalación comprende cinco compartimientos del tipo mostrado en la figura, delimitados en el interior de una caba de cloruro de polivinilo, siendo las dimensiones de estos compartimientos las siguientes: - - - - -

- C_1 y C_2 : $50 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} = 2,10^4 \text{ cm}^3$, por tanto un volumen total $2 \times 20 \text{ l} = 40 \text{ litros}$

10. - I_1 e I_2 : $50 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} = 10,10^3 \text{ cm}^3$, por tanto un volumen total $2 \times 10 \text{ l} = 20 \text{ litros}$,

- A : $50 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} = 20 \text{ litros}$,

siendo el volumen total por consiguiente de 80 litros. - - -

15. El barboteo del anolito está asegurado por aire a una presión de 200 g/cm^2 , estando el compartimiento A recubierto por una campana de cloruro de polivinilo. - - - - -

Los cátodos son de acero laminado desplegado de una superficie de 2000 cm^2 , siendo las dimensiones $50 \times 40 \times 0,1 \text{ cm}$.

La superficie catódica es por tanto de: - - - - -

20.
$$20 \text{ dm}^2 \times 4 = 80 \text{ dm}^2$$

El ánodo es de plomo desplegado y presenta una superficie de 2000 cm^2 , siendo las dimensiones: - - - - -

$$50 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$$

La superficie anódica es por tanto de: - - - - -

$$20 \text{ cm}^2 \times 2 = 40 \text{ cm}^2$$

Las membranas intercambiadoras utilizadas son de la marca NEPTON ref. IONICS INC. - - - - -

5.

Las membranas anionselectivas tienen una superficie de:

$$50 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} = 2000 \text{ cm}^2$$

es decir la superficie membránica total es de 40 cm^2 , - - - - -

10.

Las membranas son del tipo amonio cuaternario, homogéneas y tramadas, su número de transporte es, para el ion cloruro, de 0,90 y su resistencia eléctrica es próxima a $11 \text{ } / \text{cm}^2$ en un medio constituido por NaCl 0,1 N, - - - - -

15.

En lo que concierne a las membranas cationselectivas, son de las mismas dimensiones que las precedentes, pero son del tipo sulfónico; son homogéneas, tramadas y su número de transporte del ion H^+ es de 0,92, siendo además su resistencia eléctrica, en el medio NaCl 0,1 N, de $11 \text{ } / \text{cm}^2$, - - - - -

El enfriamiento de la cuba está asegurado por un chorreo de agua de manera tal que la temperatura de los diferentes líquidos sea estacionaria y próxima a 38°C , - - - - -

20.

El compartimiento A contiene 20 litros de SO_4H_2 de una concentración de 200 g/l y la solución a regenerar, de un volumen de 150 litros, presenta la composición siguiente: - -

- Cantidad de cloruro total : 6 equivalentes/litro
- " " H^+ litro : 2 " "
- " " hierro : 112 g/l

25.

La unión hidráulica entre los compartimientos C_1 e I_1 , por una parte, y los compartimientos C_2 e I_2 por otra parte, está asegurada, como es visible en la figura 1, por unas canalizaciones 10 y 11 del tipo sifón con válvulas regulables 12 y 13. - - - - -

5.

El caudal entre los compartimientos está regulado a $0,0915$ por hora y por dm^2 de superficie de membrana. - - -

10.

El caudal de alimentación de los compartimientos intermedios en solución a regenerar está regulado a 20 litros/hora por tanto, tenida en cuenta la superficie membránica total de $40 dm^2$, se derivan $1,830$ litros por hora para cada uno de los compartimientos catódicos. Es por tanto en poco menos de 48 horas que la totalidad de la solución de decapado puede ser considerada como que ha sido pasada por los compartimientos catódicos. - - - - -

15.

En el curso de la experiencia, - - - - -

- las densidades de corriente son:

20.

Anodo :	$10 A/dm^2$
Cátodo :	$5 A/dm^2$
Membrana anionselectiva :	$10 A/dm^2$
Membrana cationselectiva :	$10 A/dm^2$

- las condiciones eléctricas son:

25.

Intensidad total que atraviesa la célula :	$400 A$
Tensión en los bornes :	$10 V$

La composición de la solución regenerada es la siguiente:

- Cantidad de cloruro total : 6 equivalentes/l
- " " H⁺ libre : 4 " "
- " " hierro : 56 g/l

5. La cantidad total medida de electricidad que ha sido necesaria para llegar a este resultado es, por litro de baño: -

109,5 Ah.

Ahora bien, teóricamente, han sido necesarios, por litro de baño: - - - - -

- 10. 2 F para la acidez libre (transferencia)
- 2 F para regenerar el ácido usado (eliminación del hierro)

es decir un total de 4 F ó 107,2 Ah. - - - - -

La comparación entre los consumos teórico y real hace aparecer un rendimiento de tratamiento próximo al 98%. - - -

15. Sabiendo que durante el tiempo t el consumo de electricidad es de

$$t = \frac{109,5}{400} = 0,274 \text{ hora/litro de baño,}$$

el tiempo específico de tratamiento ts, es decir, el tiempo necesario para el tratamiento de un litro de baño para 1 dm² de superficie de membrana es: - - - - -

20.

$$ts \approx 11 \text{ horas/litro/dm}^2$$

La energía necesaria es por consiguiente: - - - - -

$$W = V \cdot I \cdot t = 10 \times 10 \times 11$$

$$= 1,1 \text{ kWh/l de baño regenerado,}$$

es decir

5* $W \# 0,275 \text{ kWh/mol de ácido regenerado.}$

Con ello, y cualquiera que sea el modo de realización adoptado, se dispone así de un procedimiento y de una instalación apropiados para la regeneración de las soluciones de decapado usadas, a base de ácido clorhídrico, procedimiento e instalación cuyas características resaltan suficientemente de lo que precede para que sea inútil insistir a este sujeto y que aportan una solución ventajosa a los problemas planteados por los gastos que resultan del agotamiento de las soluciones de decapado en las industrias de galvanización, así como por las dificultades que encuentran los industriales debido al carácter polucionante de estas soluciones. - - - - -

10*
15*

Desde luego, y como resulta además de lo que precede, la invención no se limita en modo alguno a aquéllos de sus modos de aplicación ni tampoco a aquéllos modos de realización de sus diversas partes que han sido más especialmente previstas sino que abarca, por el contrario, todas las variantes. - - - - -

20*

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

5* 1.- Procedimiento para la regeneración de soluciones usadas de decapado, a base de ácido clorhídrico, caracterizado porque unas partes diferentes de una solución de decapado usada son respectivamente y simultáneamente empobrecidas en hierro por depósito electrolítico sobre un cátodo y enriquecidas en ácido clorhídrico, siendo estos dos procesos respectivamente realizados en el interior de un compartimiento catódico y de un compartimiento intermedio separados el uno del otro por una membrana anionselectiva y formando parte de una célula de electrodialisis cuyo compartimiento anódico está separado del compartimiento intermedio por una membrana cationselectiva y está lleno con un anólito de características tales que el rendimiento farádico global de oxidación del agua sea próximo a 1, realizándose el depósito electrolítico del hierro en el compartimiento catódico, así como las traídas de los iones cloruro y de los iones hidrógeno al compartimiento intermedio, provenientes respectivamente del compartimiento catódico, a consecuencia de la eliminación del hierro, y del compartimiento anódico a consecuencia de la oxidación del agua, gracias al mantenimiento de una densidad de corriente catódica comprendida entre 0,1 y 20 A/dm², de una densidad de corriente anódica que corresponde a la reacción de oxidación del agua y de una densidad de corriente sobre las membranas tal que la perm-selectividad de estas últimas sea próxima a 1, siendo el conjunto tal que, en cualquier momento, la composición equivalente de la solución regenerada sea igual a la composición equivalente de la solución usada no tratada. - - - - -

20* 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-

sado porque la densidad de corriente catódica se mantiene en-
tre 5 y 12 amperios/dm². - - - - -

5. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque la alimentación con so-
lución de decapado usada de los compartimientos catódico e
intermedio se efectúa en paralelo, siendo la proporción de
solución dirigida al compartimiento catódico función de la
capacidad de tratamiento de este último. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque la alimentación de los
compartimientos catódico e intermedio se efectúa en paralelo
y la solución que sale del compartimiento catódico es reci-
clada a través del compartimiento intermedio. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizado porque los compartimientos
catódico e intermedio están alimentados en serie, atravesan-
do la solución a tratar sucesivamente dichos compartimen-
tos. - - - - -

20. 6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE SOLUCIO-
NES DE DECAPADO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

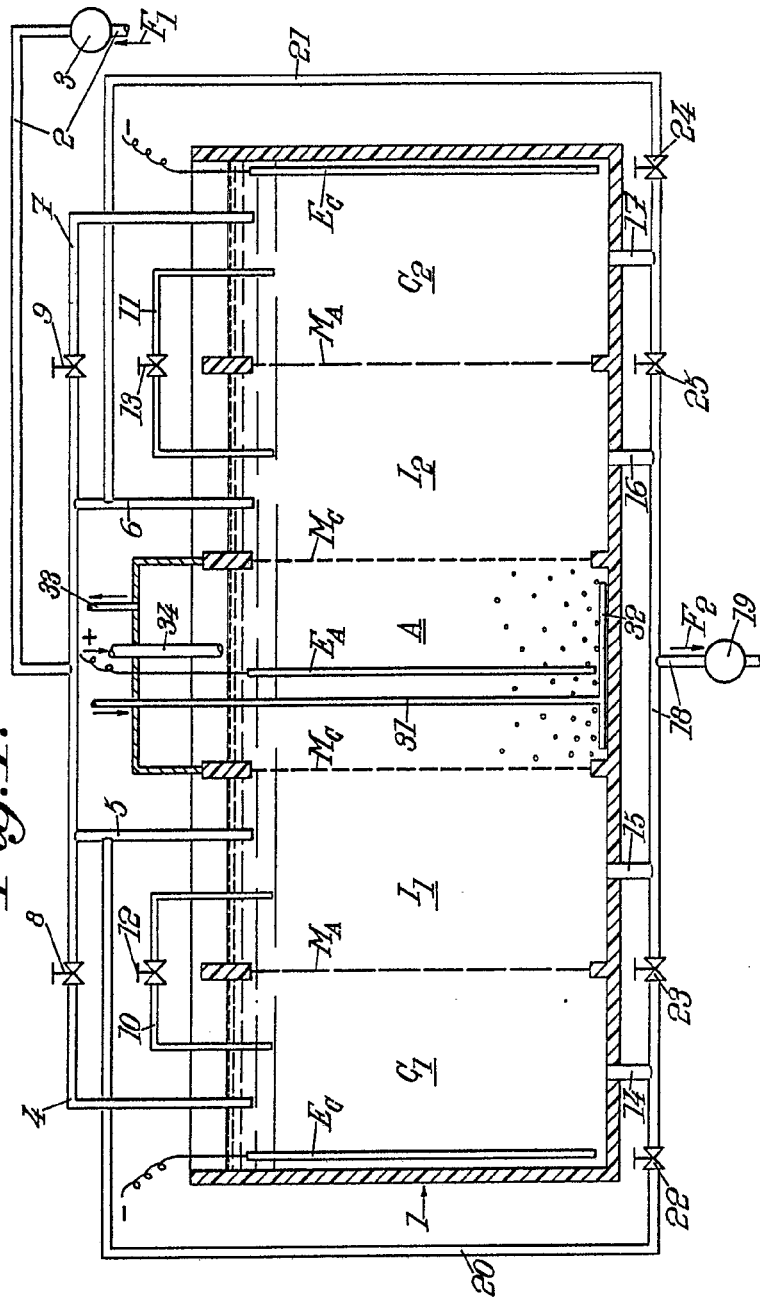
presente memoria que consta de veintiseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

MADRID, 27 MAYO 1975
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

maf.

Fig. 1.

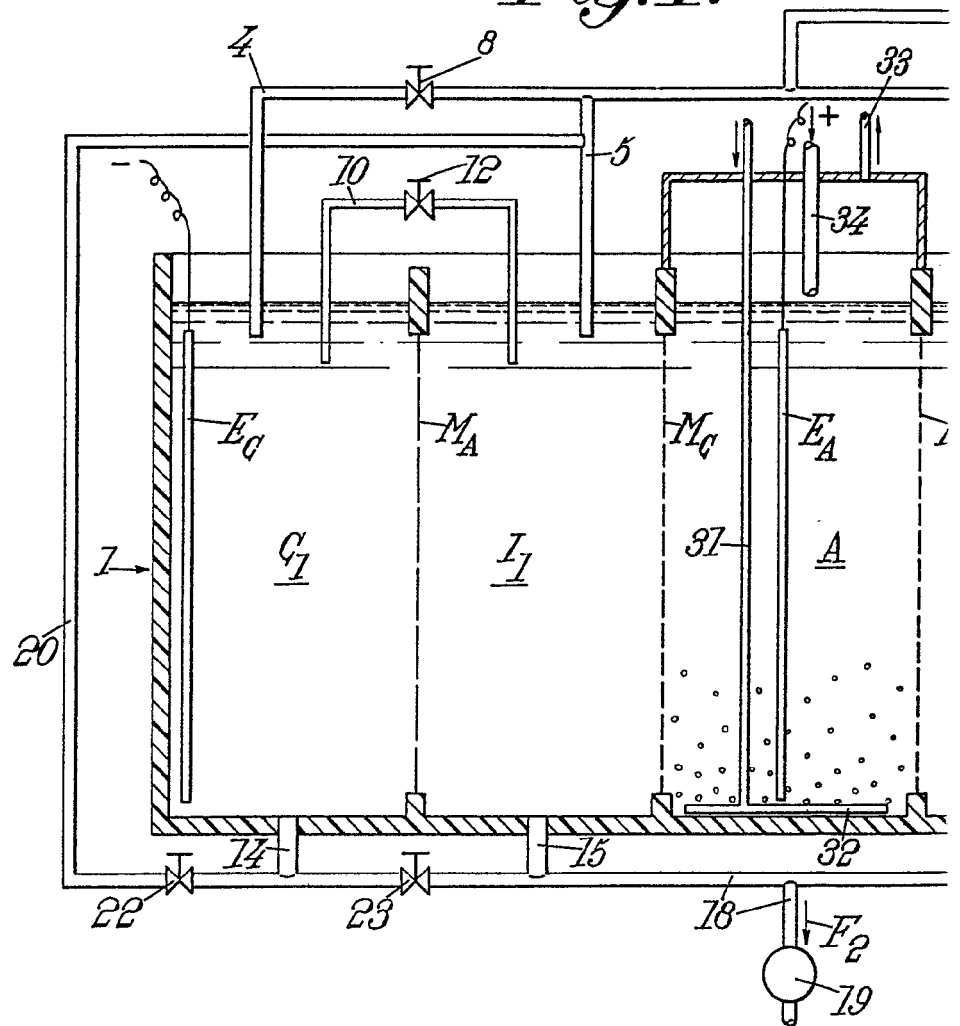


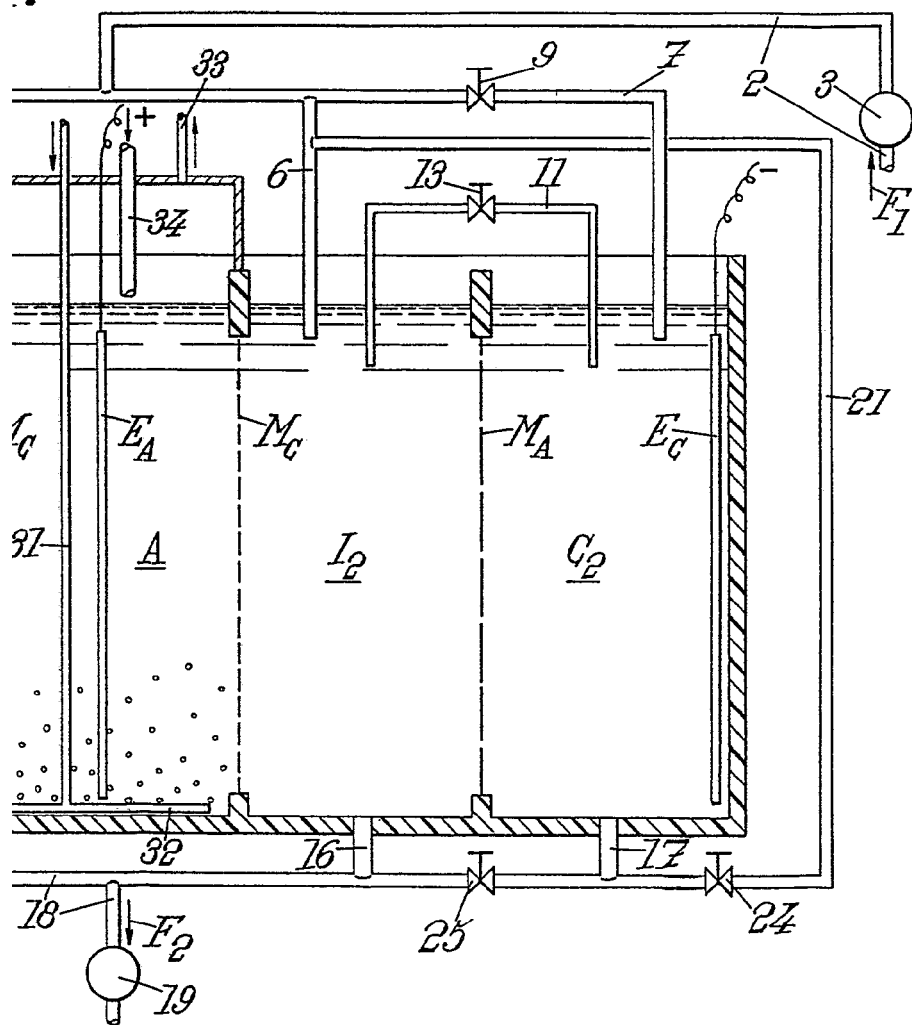
MADRID, 27 NOV 1975

P. A. M. CURELL SUÑOI

Alcubuerca

Fig. 1.



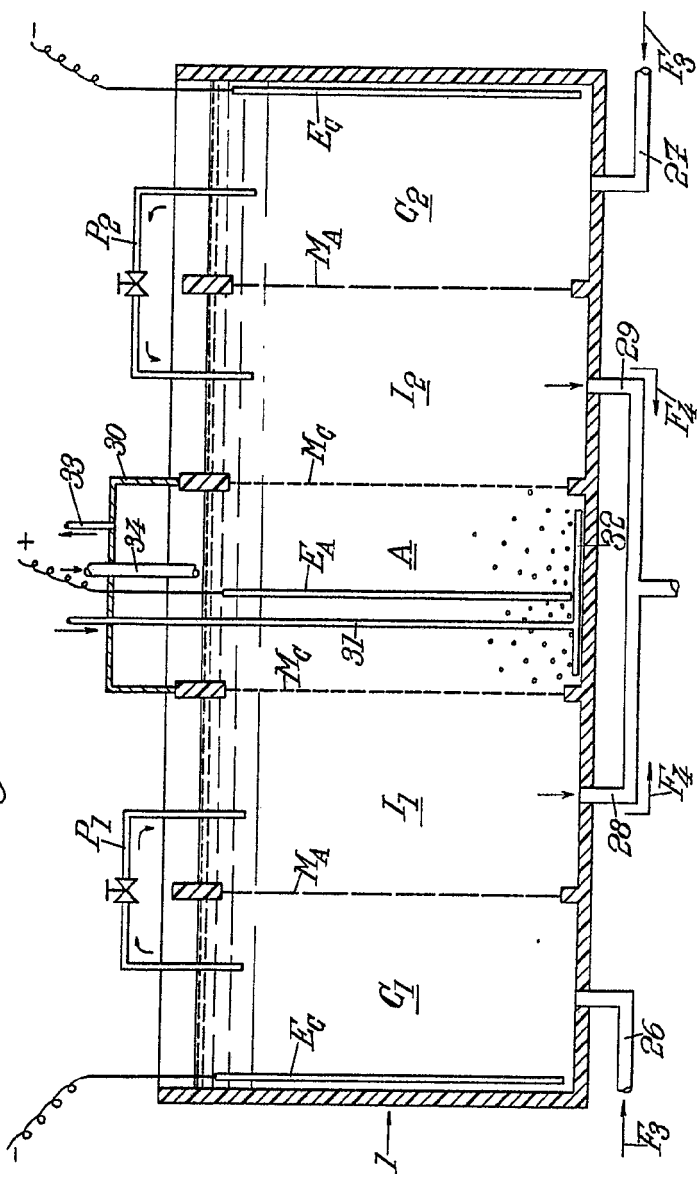


MADRID, 27 FEB 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL

Alencuñol

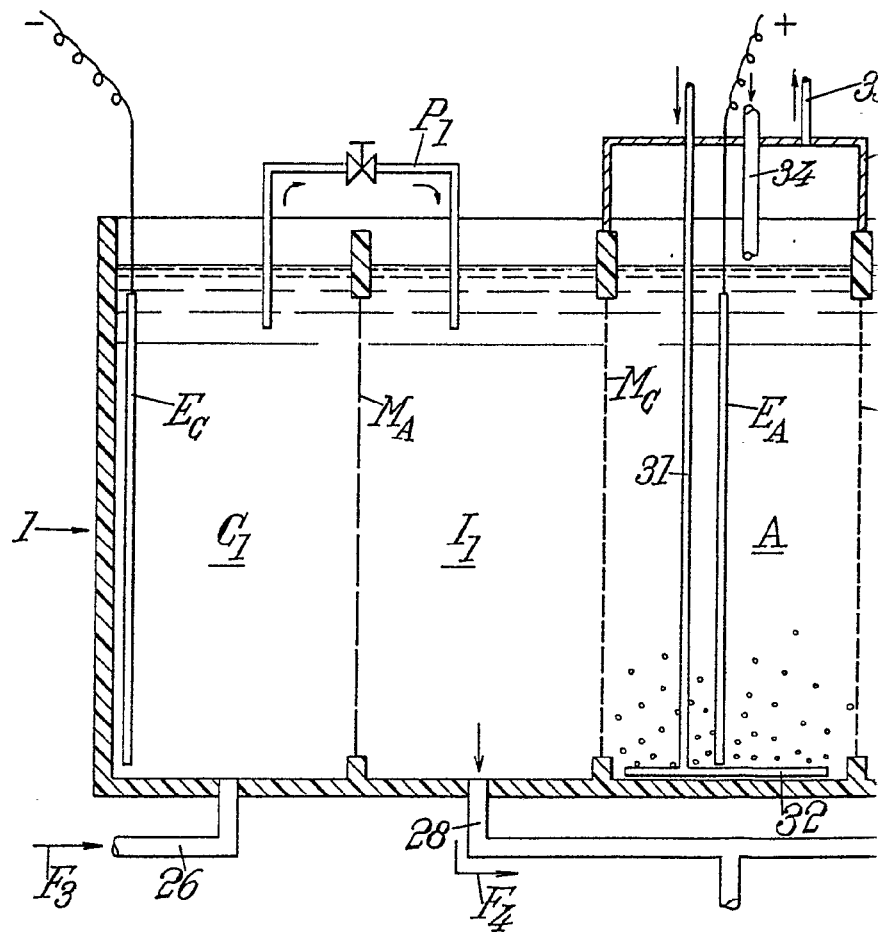
Fig. 2.

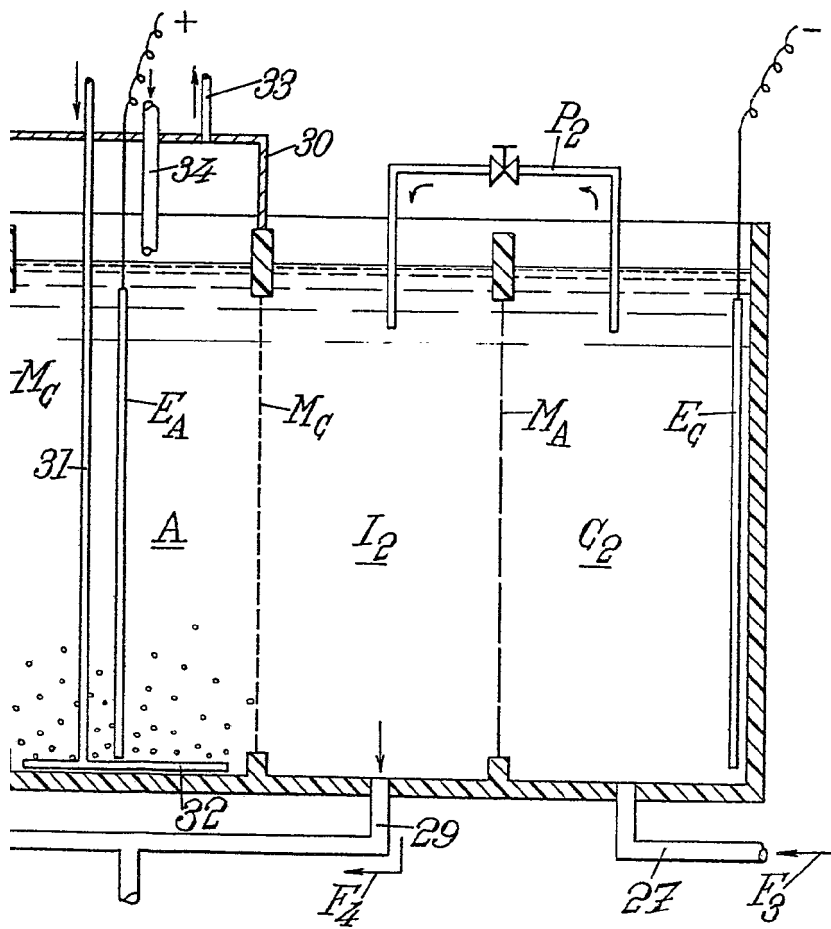


MADRID, 27 MAR 1975
P. A. M. CURELL SUÑOI

Alberchena

Fig. 2.





MADRID, 27 MAR 1975

P. A. M. CURELL SUÑOI

Alvarez