



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	449.153	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	23-6-76	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 27 853	23 Junio 1.975	Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F, C23G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA ECONOMIZAR AGUA DURANTE LA FOSFATACION DE METALES.		
71 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE CONTINENTALE PARKER.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
51, Rue Pierre, 92111 CLICHY, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Josef ROTHKEGEL, Ing. Dieter HAUFFE, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para economizar agua durante la fosfatación de los metales.

Un procedimiento usual de fosfatación de los metales comprende uno o varios estadios de desengrasado que utilizan
5 soluciones acuosas de desengrasado, uno o varios estadios ulteriores de enjuagado, después el tratamiento de fosfatación propiamente dicho y a continuación al menos dos estadios de enjuagado final.

La obtención de capas de fosfatación perfectas presupone la existencia de una superficie metálica que está desprovista de productos de corrosión y sobre la que películas de aceite y de grasa -si éste es el caso- únicamente están
10 presentes en una capa muy delgada. También antes de la fosfatación se efectúa un desengrasado con ayuda de un tratamiento en uno o varios estadios con soluciones acuosas de desengrasado. Las impurezas constituidas por los aceites, la grasa y la suciedad que son eliminadas de la superficie pasan a la
15 solución de desengrasado y se acumulan allí progresivamente hasta el punto de no permitir ya un desengrasado satisfactorio. Hasta el presente es habitual tirar tales soluciones de desengrasado cuando no son ya utilizables. Son evacuadas y renovadas.

Después del estadio de desengrasado, las piezas son enjuagadas con agua para eliminar la solución de desengrasado
20 que allí se adhiere. Las impurezas se acumulan igualmente en el agua de enjuagado. Para no dejar su concentración sobrepasar el límite aceptable, se alimenta en continuo los baños de enjuagado con una corriente de agua o de tiempo en tiempo se evacua el agua del baño y se la sustituye por agua fresca.
25 Las piezas desengrasadas y enjuagadas están provistas de un
30

revestimiento de fosfato con ayuda de un baño de fosfatación ácido acuoso. A la operación de sulfatación le suceden al menos otras dos etapas de enjuagado para eliminar los restos de solución de fosfatación ácida de la superficie.

5. Estos estadios de enjuagado son habitualmente efectuados con una llegada de agua en continuo para evitar un aumento no deseado de los constituyentes indeseables y para obtener un buen efecto de enjuagado. Es conocido, durante la operación de enjuagado tras el desengrasado y durante la operación de enjuagado tras la fosfatación llevar el agua de enjuagado a contra-corriente del desplazamiento de las piezas. Aunque de esta forma sean posibles economías apreciables de agua, la necesidad total de agua fresca es todavía demasiado elevada. Su obtención es cara y presenta dificultades crecientes vistas las cantidades necesarias. Además, la formación de aguas residuales importantes y su tratamiento presentan otros problemas y exigencias crecientes. Existe por este motivo una demanda importante y apremiante para disminuir en los procedimientos de fosfatación la necesidad de agua fresca y para reducir la formación de aguas residuales al mínimo.

Ahora se ha encontrado que esto puede lograrse ventajosamente en virtud a un procedimiento tal como descrito al principio, en el que por una parte la solución de desengrasado es sometida a un tratamiento y la solución purificada es reenviada al estadio de desengrasado y, por otra parte, en las operaciones de enjuagado está previsto un reciclado en el que el agua de enjuagado es enviada a contra-corriente de la circulación de las piezas en cascada desde los estadios de enjuagado después de la fosfatación hacia el estadio de enjuagado tras el desengrasado, tomada de este último, desprovista de

los aniones y de los cationes perjudiciales disueltos en una instalación de tratamiento por adición de agentes que precipitan apropiados, y después de la separación del lodo formado es enviada al menos a la segunda operación de enjuagado tras la fosfatación.

5. El desengrasado de las piezas puede efectuarse en uno o varios estadios. La elección del agente de limpieza acuoso depende del tipo y de la importancia de las impurezas sobre la superficie a tratar. En la mayoría de los casos, se utilizan 10. agentes de limpieza alcalinos. Contienen un adyuvante mineral y agentes surfactantes apropiados. Los constituyentes del adyuvante mineral pueden ser fosfatos di y trialcalinos, pirofosfatos tetraalcalinos y otros fosfatos alcalinos condensados, boratos alcalinos, silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos, 15. así como hidróxidos alcalinos. Aditivos que activan la fosfatación siguiente, pueden formar parte de los constituyentes del adyuvante mineral. Como agente surfactante se prefiere en particular para el desengrasado por pulverización agentes humectantes poco espumantes. La concentración utilizada en el baño 20. de desengrasado en adyuvante mineral habitualmente es de 1 a 10 g/l y la de agente humectante es en general de 0,03 a 0,8 g/l, aproximadamente.

En numerosos casos de utilización se puede sin embargo utilizar igualmente agua caliente como solución de desengrasado, en cuyo caso ha de vigilarse el que se asegure un 25. gran o fuerte movimiento relativo entre la superficie de las piezas y el líquido por ejemplo por riego, inundación, etc. Igualmente, soluciones acuosas de agentes surfactantes pueden utilizarse como agente de limpieza neutro. En general se utiliza 30. sin embargo agentes de limpieza alcalinos que contienen agen-

tes surfactantes. En este caso puede resultar ventajoso utilizar en lugar del fosfato alcalino fosfato de amonio como constituyente alcalino. Se puede así mantener en todo el circuito la proporción en alcali mas débil.

5 Según una característica de la presente invención, la solución de desengrasado es sometida a un tratamiento y la solución tratada es reenviada al estadio de desengrasado. El tratamiento transcurre preferentemente en continuo.

10 El tratamiento de la solución de desengrasado puede ser de diferentes tipos según los tipos de impurezas presentes. Como la finalidad principal de la solución acuosa del agente de limpieza es en general eliminar las impurezas que contienen aceite y que los aceites y la grasa pueden ser emulsionados en la solución en una mayor o menor medida, en el tratamiento según la invención se efectúa preferentemente una ultrafiltración.

15 La solución de limpieza que contiene aceite eventualmente desprovisto de las sustancias insolubles eliminadas por decantación o filtración fina o tosca, es enviada bajo presión a través de una membrana cuyos poros tienen una dimensión tal que deja pasar las sustancias de poca masa molecular disueltas con el agua y retiene las fracciones aceitosas al menos en una medida tal que el producto que pasa pueda ser reenviado sin dificultades al baño de desengrasado. El dispositivo de ultrafiltración y su aplicación en la separación de aceite a partir de líquidos es conocido (ver por ejemplo la solicitud alemana DOS

20 24 22 777). Materiales de membranas que convienen y que son preferidos son aquellos a base de óxidos minerales. La utilización de la ultrafiltración tiene no solo la ventaja de permitir eliminar la fracción aceitosa perjudicial de la solución sino

25 igualmente proporcionar una solución que es reenviada al baño

30

de desengrasado y que contiene todavía en estado disuelto adyuvantes alcalinos y agentes surfactantes. El consumo de agente de desengrasado o de limpieza es también disminuido.

5 La solución regenerada es a continuación reenviada al baño de desengrasado o, durante un desengrasado en varios estadios, al último estadio de desengrasado. Esto puede ser por ejemplo realizado también de forma que la solución regenerada a la salida del estadio de desengrasado o del último estadio de desengrasado sea aplicada sobre las piezas desengrasadas con
10 ayuda de una corona de pulverización separada y llegue al estadio de desengrasado por deslizamiento dirigido. De este modo, se disminuye la entrada de la solución de desengrasado no purificada en los estadios ulteriores de enjuagado.

15 La materia retenida por la ultrafiltración puede ser concentrada por otra ultrafiltración. Se puede también efectuar una concentración por una evaporación de la fase acuosa, por ejemplo por medio de un evaporador de capa delgada. La importancia en volumen del aceite e impurezas eliminadas que son enviadas a un depósito es así pequeña.

20 Como ha sido ya mencionado, la realización de la ultrafiltración durante el tratamiento preferentemente en continuo de la solución de desengrasado es preferida en razón de las ventajas particulares. Pero resulta en la práctica igualmente posible utilizar otros métodos. Este es por ejemplo el caso cuando
25 las grasas son eliminadas de la superficie tratada sin que exista un emulsionamiento importante del aceite en la solución del agente de limpieza. Para separar las fracciones de aceite, de grasas y los cuerpos sólidos se puede utilizar la sedimentación, la centrifugación, la filtración, la flotación o técnicas similares.
30

El consumo o la pérdida del baño de desengrasado en constituyentes de desengrasado es compensado por un remonte correspondiente con los constituyentes del adyuvante mineral y de los agentes surfactantes. Las pérdidas en agua en el baño de desengrasado pueden ser colmadas por ejemplo a partir del circuito del agua de enjuagado regenerada.

Las piezas a fosfatar son enjuagadas tras el desengrasado en uno o varios estadios y después provistas, en el estadio de fosfatación, del revestimiento deseado y de nuevo enjuagadas en al menos dos estadios. Según la invención, en los estadios de enjuagado, el agua de enjuagado es enviada a contra-corriente del desplazamiento de las piezas en cascada desde los estadios de enjuagado tras la fosfatación hacia el estadio de enjuagado tras el desengrasado.

El agua de enjuagado es tomada de este estado de enjuagado y enviada a un reactor donde son precipitados los aniones y cationes indeseables.

Los fosfatos y los metales pesados pueden por ejemplo ser precipitados por neutralización con hidróxidos de metales alcalino-térreos en particular $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La mezcla reaccional es así llevada a un pH de 8,5 aproximadamente.

Los iones alcalinos disueltos no son precipitados pero en general molestan poco, al menos mientras una concentración excesiva no penetre en el baño de enjuagado. La introducción de iones alcalinos en el estadio de desengrasado puede por ejemplo ser disminuida por utilización en lugar de sales de metales alcalinos, de fosfato de amonio en el adyuvante de desengrasado. En este caso, puede ser recomendado introducir, durante la neutralización del agua de enjuagado que sale del estadio de enjuagado tras el desengrasado, además de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, iones magnesio

para precipitar los iones amonio disueltos bajo forma de fosfato de amonio y de magnesio poco soluble.

La introducción de iones alcalinos y de aniones indeseables en el circuito de agua de enjuagado puede en particular depender del hecho de que se evita introducir tales sales cationes y aniones en la zona de enjuagado tras la fosfatación. Esto puede obtenerse ventajosamente en particular, cuando la fosfatación es efectuada con una solución que es realizada de modo a ser desprovista en lo esencial de constituyentes que dan durante una neutralización de la solución con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sales hidrosolubles y cuando la solución es remontada de la misma manera. Tal procedimiento de fosfatación se propone en la DOS 2 327 304. Es puesto en práctica preferentemente, cuando se opera según la presente invención en el estadio de fosfatación. En tal procedimiento se utiliza peróxido para acelerar la formación del revestimiento de fosfato y las sustancias químicas utilizadas para recargar y para formar el baño se eligen de tal modo que únicamente los aniones y los cationes que dan durante la neutralización de la solución con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sales poco o nada solubles sean introducidos en el baño de fosfatación. Los residuos del baño de fosfatación introducidos en el estadio de enjuagado tras el estadio de fosfatación y el reciclado del agua de enjuagado en el baño de enjuagado tras el desengrasado no dan entonces ninguna cantidad suplementaria de aniones o de cationes que quedan después del tratamiento del agua de enjuagado por un agente de precipitación apropiado en el circuito.

El precipitado que se produce por neutralización del baño de enjuagado trasegado puede separarse de la solución por procedimientos clásicos de separación de los lodos, por ejemplo por sedimentación y/o filtración. Se obtienen resultados parti-

cularmente ventajosos utilizando un clarificador de chapas inclinadas. El lodo separado puede ser enviado a un recipiente destinado a espesarlo y a un filtro prensa con vistas a una concentración suplementaria.

5 La solución de-sedimentada puede a continuación ser en primer lugar enviada a un adsorbedor de agentes surfactantes. Esto se recomienda cuando en la etapa de desengrasado una solución que contiene un agente surfactante se introduce, lo que ocurre en la mayoría de los campos de utilización. Se puede
10 utilizar como adsorbedor agentes surfactantes por ejemplo un filtro de carbón activo. Preferentemente se utiliza sin embargo un sistema intercambiador regenerable.

15 La solución de enjuagado tratada de la forma descrita anteriormente es a continuación enviada al menos a la segunda etapa de enjuagado que sigue a la fosfatación y utilizada de nuevo en cascada a contra-corriente de la circulación de las piezas. Preferentemente, la solución regenerada es pulverizada a la salida al menos de la segunda etapa de enjuagado sobre las
20 piezas y la corriente es introducida en esta etapa de enjuagado.

25 Para conseguir buenos resultados regulares, resulta apropiado mantener la corriente de reciclado a un nivel suficientemente elevado para que el agua de enjuagado introducida en la segunda o última etapa de enjuagado tenga un pH comprendido entre 6 y 9,5.

30 La necesidad de agua de complemento que se pone de manifiesto en el reciclado total puede ser convenientemente ajustada con respecto al agua fresca a la salida de la última etapa de enjuagado por pulverización sobre las piezas e introducción de una corriente de agua en la última etapa de enjuaga-

do. La utilización de agua con poca proporción en sales es ventajosa.

5 A continuación del tratamiento según la invención, se puede realizar un pos-tratamiento separado antes de la salida de las piezas de la instalación, por ejemplo por aspersión de agua completamente desalificada o por utilización de agentes de pos-tratamiento de pasivación si se desea. Para la utilización de agua completamente desalificada, se recomienda realizar una regeneración en un circuito de reciclado separado,
10 por ejemplo por ósmosis inversa o intercambio de iones.

Merced al procedimiento de reciclado según la invención, se tiene también la posibilidad de incluir en el tratamiento el lodo que precipita en la etapa de fosfatación. La separación del lodo es realizada de una manera clásica, sin embargo el lodo diluido es introducido en la instalación de tratamiento con un agente de precipitación apropiado.
15

Merced al tratamiento según la invención, es posible conducir un procedimiento de fosfatación con una necesidad de agua fresca considerablemente reducida y una pequeñísima formación de agua residual.
20

Una forma de realización preferida se representa esquemáticamente en la figura anexa.

En el ejemplo que sigue, se explica en detalle la mejora considerable del consumo en agua con respecto a un tratamiento usual:
25

En una instalación de pulverización para carrocerías de automóviles, de cinco zonas, que funciona en continuo, se trata cada día (16 horas) 30.000 m² de superficies de chapa según el procedimiento operatorio siguiente:

30 1ª etapa: Desengrasado en un baño de desengrasado 1

(agente de limpieza acuoso que contiene un tensoactivo alcali-
no 3 g/l, proporción en Na 0,9 g/l).

2ª etapa: Enjuagado en un baño de enjuagado 2 (volu-
men del baño 6 m³).

5 3ª etapa: Fosfatación en un baño 3 (2,8 g/l de Zn,
7,0 g/l de P₂O₅, 0,01 g/l de Ni, 0,1 g/l H₂O₂).

4ª etapa: Enjuagado en un baño 4 (volumen del baño
6 m³).

10 5ª etapa: Enjuagado en un baño 5 (volumen del baño
6 m³).

Aspersión final con agua desalificada en 6.

La necesidad en solución por m² de superficie trata-
da se eleva en la práctica a aproximadamente 100 ml/m². La ne-
cesidad en agua de enjuagado en cada zona es así de 5 l/m²
15 (dilución 1 : 50), lo que corresponde a 150 m³/dia. Para el
enjuagado clásico son por tanto necesarios 3 x 150: 450 m³/dia.

En el caso de un tratamiento en cascada de los baños
de enjuagado (con aportación diaria) el consumo en agua de en-
juagado cae a 150 + 18 (aportación) = 170 m³/dia aproximadamen-
te.

20 Por utilización del tratamiento de reciclado según
la invención y precipitación de los aniones y cationes perjudi-
ciales disueltos en un reactor 7 por medio de Ca (OH)₂ y final-
mente clarificación en un clarificador 8 y reciclado de la so-
lución, la necesidad en agua se eleva actualmente a 45 m³/dia
25 (30 de aportación + 15 de complemento). La cantidad eliminada
de lodos diluidos se eleva además a 0,5 l/m² = 15 m³/dia. Una
disminución suplementaria de necesidades de agua resulta por
tanto posible merced al tratamiento suplementario de los lodos,
30 de tal modo que resulte necesario menos agua fresca para com-

plementar las pérdidas por eliminación de los lodos.

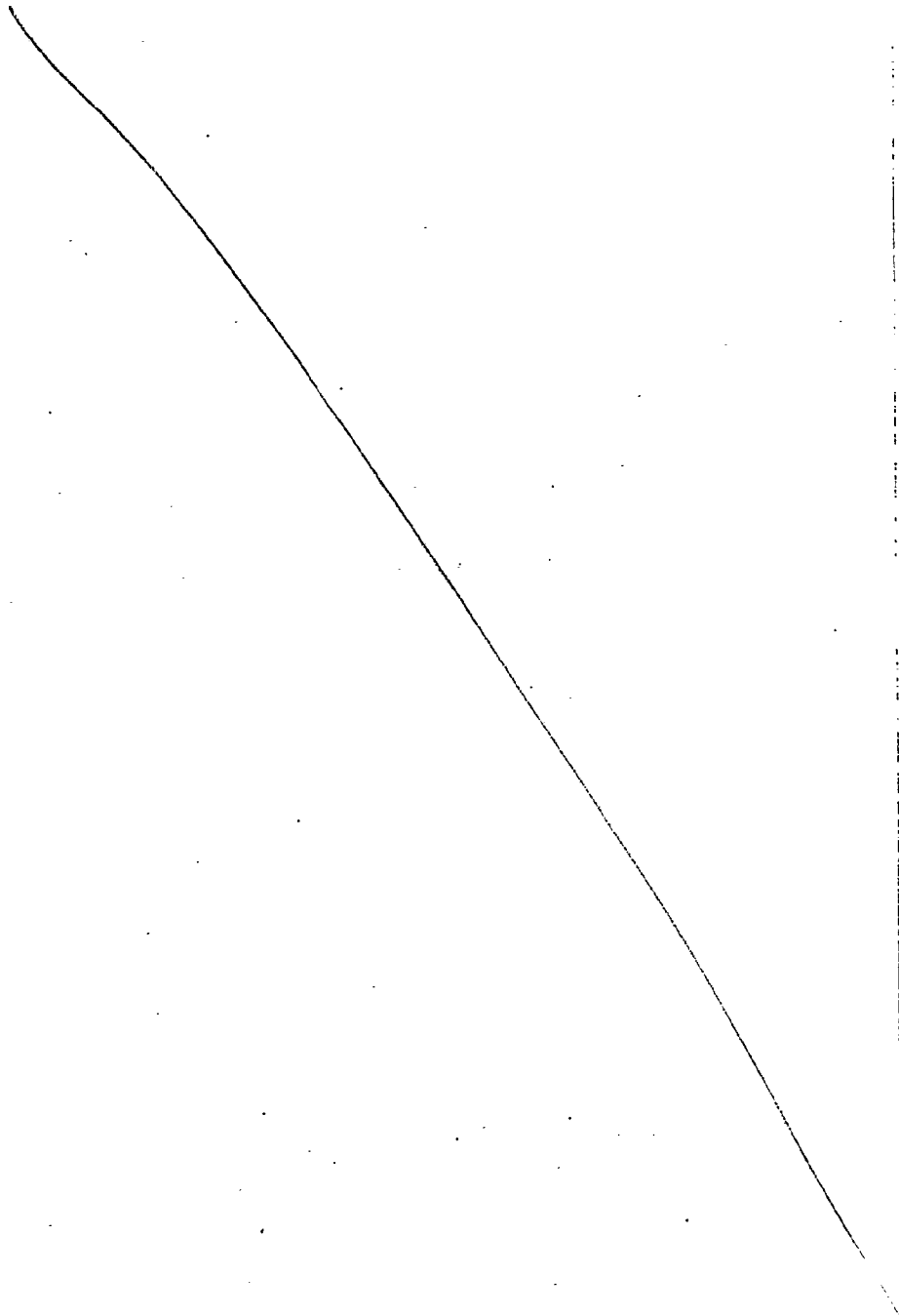
Para la precipitación de los aniones y cationes en el reactor, son necesarios 170 g/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La concentración en sustancias no precipitables en el circuito de 30 m³ aproximadamente en total (3 baños de enjuagado, reactor, clarificador inclinado, fosa de bomba) es después de un día de aproximadamente 90 mg/l de Na y 50 mg/l de agentes tensoactivos. La solución utilizada en la etapa de desengrasado es sometida a una separación del aceite en continuo en una instalación de ultrafiltración 9 y la solución regenerada es retornada al baño de limpieza por un conducto 10. Resulta por tanto evidente que la economía de agua con respecto a las instalaciones clásicas de enjuagado para carrocerías que funcionan en continuo alcanzan el 90% y que todavía es muy notable con respecto a un enjuagado en cascada.

Además, los gastos que deberían ser hechos normalmente para el tratamiento de los baños de limpieza desechados cada dos o tres días, se evitan poniendo en práctica el procedimiento de reciclado según la invención.

Además, en el dibujo se ha representado en 11 un evaporador de capa delgada y en 12 un depósito de recuperación del aceite, en 13 un depósito de decantación del lodo del baño de fosfatación, en 14 un adsorbedor de agentes surfactantes, en 15 un depósito de espesamiento del lodo que procede del clarificador 8, en 16 un filtro prensa y en 17 una instalación de ósmosis inversa para el tratamiento del agua de enjuagado final.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para economizar agua durante la fosfatación de metales, comprendiendo este método de fosfatación uno o varios estadios de desengrasado acuoso, uno o varios estadios posteriores de enjuagado (RD), el estadio de fosfatación y al menos dos estadios de enjuagado posteriores (R P₁ y R P₂), caracterizado porque la solución de desengrasado es sometida, preferentemente en continuo, a un tratamiento y la solución purificada es enviada al estadio de desengrasado y, 10 en las operaciones de enjuagado, el agua de enjuagado es enviada a contra-corriente de la circulación de las piezas en cascada desde el estadio de enjuagado RP₂ hacia RP₁ y hacia RD, tomada de este último, desprovista de los aniones y cationes disueltos perjudiciales en una instalación de tratamiento por adición de agentes precipitantes apropiados, y después de la 15 separación del lodo formado, es enviada al menos al estadio de enjuagado RP₂.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa una ultrafiltración durante el tratamiento de la solución de desengrasado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza en la instalación de tratamiento del agua de enjuagado hidróxido de calcio como agente precipitante, eventualmente con hidróxido de magnesio.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza para la separación del lodo formado un clarificador de chapas inclinadas.

30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución desprovista del lodo es enviada a un adsorbedor de agentes surfactantes.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza en el estadio de desengrasado un agente de limpieza alcalino a base de fosfato de amonio y que contiene un agente surfactante.

5
7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el estadio de fosfatación se utiliza una solución que contiene iones fosfato, cationes que forman la capa y un peróxido como acelerador y que está y queda prácticamente libre de constituyentes que dan sales hidrosolubles durante la neutralización de la solución con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10
8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se tratan las piezas antes de su salida de la instalación con agua desionizada y se regenera este agua en un circuito separado, preferentemente por ósmosis inversa.

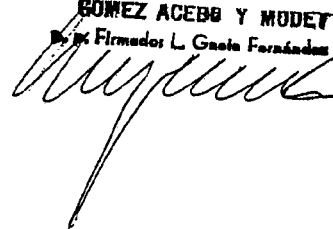
15
9.- Procedimiento para economizar agua durante la fosfatación de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

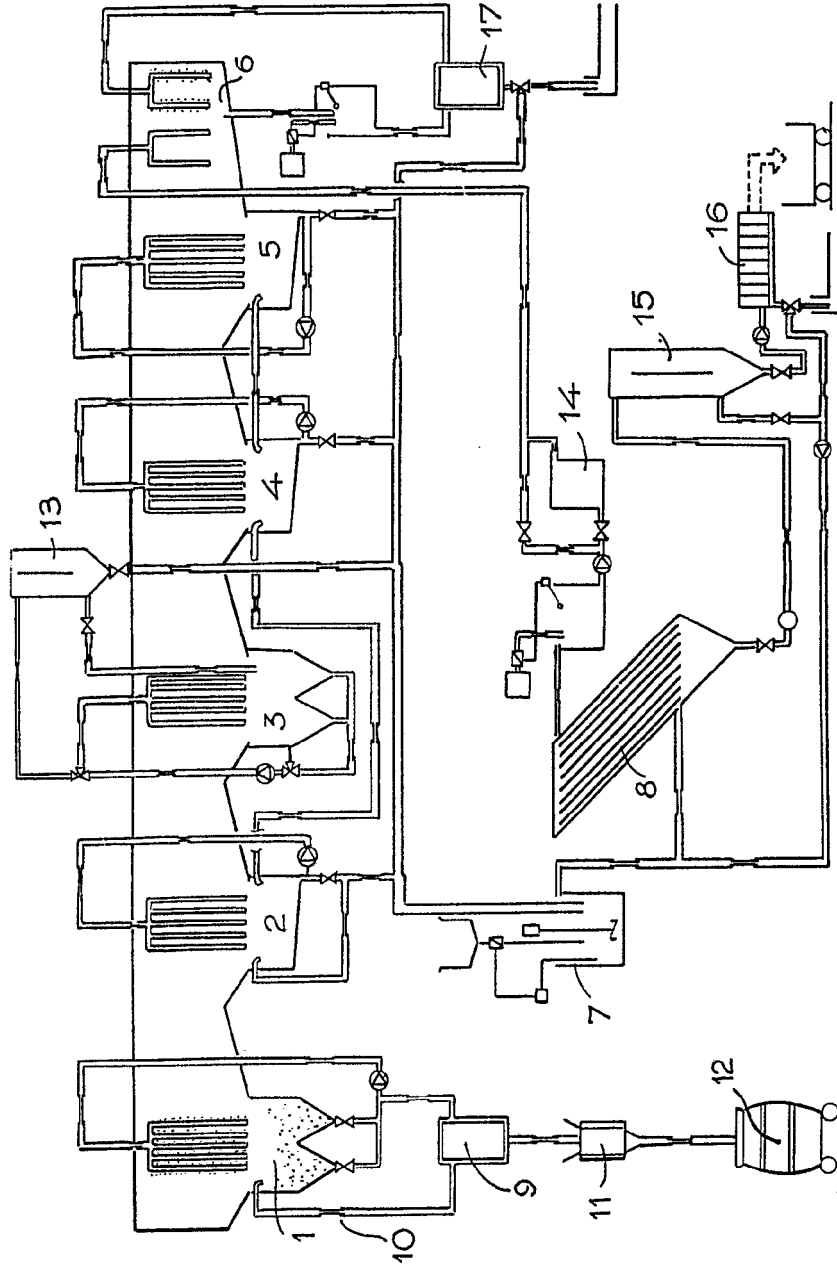
20
Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 Mayo 1976

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

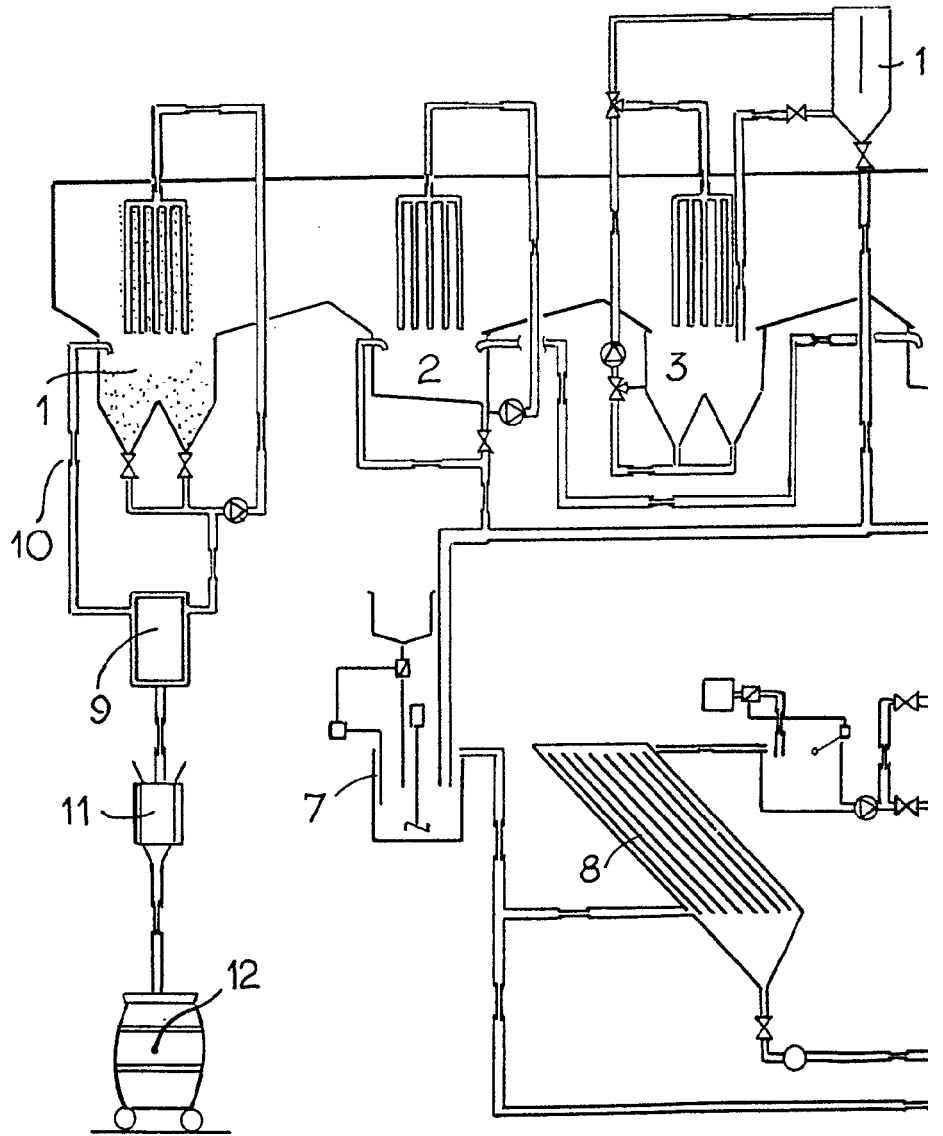
GÓMEZ ACEBO Y MODET
Por el Firmado: L. Gasto Fernández

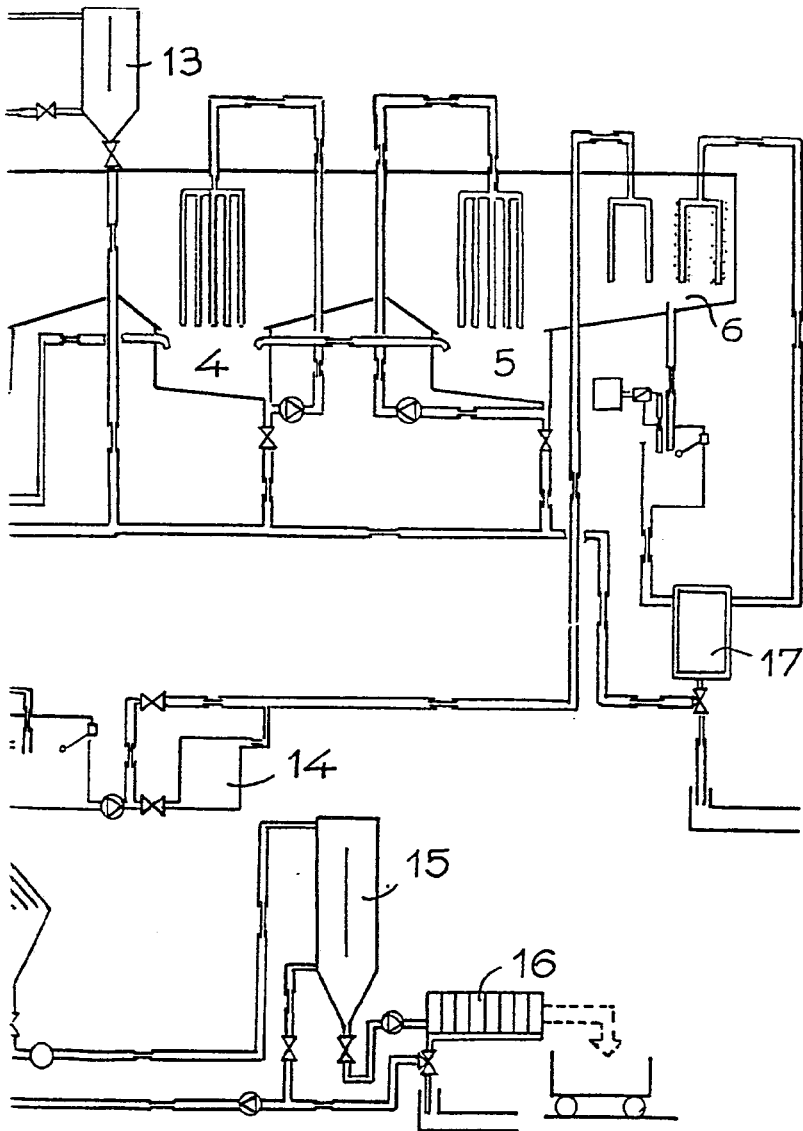




ES UNA
VARIABLE

Madrid 3 MAR 1976
SOLMEZ ACEB0 Y MUDET
Ingenieros de Camión y Maquinaria





ES UNA
VARIABLE

Madrid 9 NOV 1976

SOMEZ ACEBO Y MUDET

San Fernando La Cañal