

28 JUN 1978

ES

11

NUMERO

458156

10 A 1

21

FECHA DE PRESENTACION

- 9 ABR. 1977



ESPAÑA



PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
694.830	10 Junio 1976	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 23 F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento cíclico de chapado metálico"

71 SOLICITANTE (S)

WALDES KOHINOOR, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

47-16 Austel Pl., Long Island City, New York 11101, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Lester G. Coch

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

U.S. Serial No. 694.830
EX-US

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de WALDES KOHINOOR, INC., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 47-16 Austel Pl., Long Island City, New York 11101, U.S.A., por "Procedimiento cíclico de chapado metálico", con prioridad de la solicitud norteamericana 694.830 de fecha 10 Junio 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1) Resumen de la técnica anterior

5. Ha sido práctica común durante muchos años el dotar a un metal de base, tal como hierro, de un chapado o cubrimiento metálico brillante anticorrosivo y permanentemente adherido por medio de procesos de cubrimiento mecánico en húmedo. Dichos procesos suelen implicar en general el empleo de partículas de metal en polvo que se sueldan en frío al metal de base por impacto contra sus superficies. Las piezas que han de cubrirse se colocan en un recipiente agitado, con las partículas de metal en polvo, con o sin productos quími

10.

cos promotores para ayudar al proceso de cubrimiento y con o sin un medio de impacto, tal como una masa de finos perdigos de vidrio, y se sumergen en un líquido, como por ejemplo agua. La agitación de la masa de los medios en partículas, polvo metálico y piezas metálicas por medio de la agitación del recipiente sirve para proporcionar la fuerza de impacto necesaria a la operación de cubrimiento, mientras que el líquido sirve tanto de vehículo como de lubricante.-

Por lo general, las piezas que han de cubrirse se limpian y se chapán con cobre antes de la operación real del cubrimiento, y las piezas cubiertas se separan de los medios de impacto en partículas y del líquido de cubrimiento cuando se ha depositado el deseado espesor de metal de cubrimiento en las piezas. Unos procesos de este tipo se revelan, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 2.689.808 a Clayton y 3.531.315 a Golben. Una versión más reciente de un proceso de cubrimiento mecánico se describe, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 3.690.935 y 3.776.186. - - - - -

Según la técnica anterior, un proceso típico para proporcionar a los artículos base de metal un cubrimiento metálico comprende una operación por partidas, en la cual los artículos metálicos de base que han de cubrirse se mezclan con los medios de impacto, es decir un material matriz que consiste en una masa de menudas perlas de vidrio o partículas sólidas discretas similares, y con un adecuado lim

piador ácido inhibido, en un recipiente que comprende medios adecuados para impartir energía mecánica a su contenido. Por ejemplo, el recipiente puede ser un barril cerrado o abierto en su parte superior, que tenga una forma que pueda inducir la agitación al ser hecho girar, por ejemplo, un barril de sección poligonal o un barril redondo con riostras internas que pueda ser agitado de modo conveniente, por ejemplo mediante rotación alrededor de un eje horizontal o, en el caso de un barril con la parte superior abierta, alrededor de un eje inclinado. - - - - -

En el caso de los barriles abiertos por la parte superior, es ventajoso usar una construcción "oblicua" o troncocónica, es decir una configuración en la que el recipiente tiene una sección más ancha en su base tapada que en su parte superior abierta de tal modo que las paredes laterales formen un ángulo de, por ejemplo, 80° con la base, y en ángulo oblicuo con la parte superior. Cuando está en funcionamiento, dicho barril se hace girar alrededor de un eje inclinado de modo que la carga a recubrir discurre alrededor de la mitad o de los dos tercios de la altura de la pared lateral inferior. - - - - -

Después de varios minutos de agitación y de limpieza, se añade a esta mezcla una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. La mezcla resultante se agita hasta que tiene lugar la deposición del cobre sobre el metal de base, limpio, a modo de chapado previo. - - - - -

Luego se suele disolver un producto químico promotor, sólido, soluble al agua, como por ejemplo una sal de estaño, en dicha mezcla, y se le añade una cierta cantidad de metal de cubrimiento en forma de polvo, tal como cinc, cadmio, latón, cobre, aluminio, estaño, oro, plata o semejantes. También suele incluirse preferiblemente un dispersante para el metal en polvo, si se desea un cubrimiento liso. De este modo se provoca, por ejemplo que se produzcan primero un estaño sobre el cobre, y unas finas partículas del metal de cubrimiento tal como el cinc quedan flojamente unidas a las partes recubiertas con cobre-estaño. El metal de cubrimiento queda chapado por impacto o uniformemente soldado en frío sobre el artículo, por la acción continuada de los medios de impacto y del impacto mútuo de las piezas metálicas entre sí, cuando la agitación de la mezcla se continúa durante un tiempo suficiente. - - - - -

El líquido de tratamiento se separa finalmente de los artículos cubiertos con el metal y de los medios de impacto. Este líquido, que contiene polvo metálico no utilizado en suspensión, así como cinc y/o cadmio, cobre, estaño e hierro en disolución, suele desecharse. Los artículos con cubrimiento metálico que han sido separados de los medios de impacto se limpian con enjuagado. El enjuagado también se emplea a menudo entre las etapas de limpieza y chapado en cobre y a veces entre las etapas de chapado en cobre y el cubrimiento principal. - - - - -

Un problema asociado con dichos procesos previamente conocidos de tratamiento de superficies metálicas es la contaminación que se produce por las corrientes de efluente que contienen partículas no utilizadas de metales de cubrimiento, ácidos y otros productos químicos en suspensión o disueltos en los líquidos de proceso que se desechan. Otro problema que hasta ahora ha ido asociado a los procesos de cubrimiento por impacto ha sido el gran volumen de agua clara exigido para llevar a cabo las adecuadas operaciones de limpieza, enjuagado, etc. Y aún otro problema ha sido la pérdida, en los efluentes desechados, de todos los componentes químicos y metálicos que se añaden en exceso durante el ciclo de cubrimiento y que en realidad no se gastan en el proceso pero que se precisan para realizar de modo adecuado la función del proceso, por razones de volumen del recipiente, geometría y lubricación de las piezas que han de cubrirse, etc. - - - - -

2) Objetivos

El objetivo de la presente invención es evitar, o aliviar substancialmente, los problemas antes mencionados de la técnica anterior. De manera más particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso cíclico para el tratamiento de superficies de piezas metálicas en medios acuosos, mediante el cual se reduzca substancialmente o se elimine la salida de efluentes portadores de contaminantes. - - - - -

Un objetivo más específico es proporcionar un proceso cíclico para recubrir piezas metálicas de base de tal modo que se requieran volúmenes de agua grandemente reducidos para la producción satisfactoria y se reduzcan a un mínimo los efluentes portadores de contaminantes. - - - - -

5.

Aún otro objetivo es proporcionar un proceso cíclico para el cubrimiento por impacto en húmedo de tal modo que pueda obtenerse un empleo más económico de todos los productos químicos y materiales metálicos. - - - - -

Otros objetivos y ventajas de la invención quedarán patentes a partir del siguiente resumen y descripción de la presente invención. - - - - -

10.

3) Resumen de la invención

La presente invención es adecuada para utilizar, tanto en un proceso continuo de cubrimiento por impacto en húmedo, en el cual la etapa de limpieza, la etapa de chapado y la etapa de cubrimiento principal se realizan en secuencia sin enjuagado intermedio alguno, como con un proceso interrumpido de cubrimiento por impacto en húmedo en el cual tiene lugar el enjuagado entre cualquiera de las etapas. La in invención es aplicable, de modo semejante, a procesos de cubrimiento electrolítico, aunque estos son mucho menos deseables que el cubrimiento por impacto cuando es crítica la exención de fallos mecánicos. Es bien conocido que es impo-

15.

20.

sible lograr una completa eliminación de la fragilización por hidrógeno en el cubrimiento electrolítico. - - - - -

El proceso continuo de cubrimiento por impacto en húmedo de la técnica anterior ha comprendido, típicamente, :

5. a) mezclar las piezas metálicas o artículos que han de cubrirse con una masa de medios de impacto y un limpiador ácido acuoso tal como ácido cítrico o preferiblemente sulfúrico (que puede contener un inhibidor de decapado convencional para impedir cualquier riesgo posible de fragilización por hidrógeno de las piezas metálicas)
10. b) colocándose el todo en un recipiente susceptible de ser agitado; b) agitar el recipiente durante 5 a 15 minutos a fin de limpiar los artículos; c) añadir una solución acuosa de sal de cobre soluble al agua y ácido sulfúrico u otro adecuado para ajustar el pH del líquido acuoso a entre 1 y 5 y de manera tal que el metal cobre se deposite sobre los artículos metálicos mientras se continua la agitación durante otros 5 a 10 minutos;
15. d) añadir el metal de cubrimiento tal como cinc o cadmio en forma de polvo y los convencionales productos químicos de promoción tales como una sal de estaño soluble al agua y un dispersante;
20. e) proseguir la agitación durante un período adicional adecuado, p.e. de 30 a 60 minutos hasta que las partes están cubiertas; f) abrir el recipiente en este momento y eliminar por drenaje los líquidos, incluyendo el barrillo de hierro y otros residuos sólidos como efluente no reutilizable, hacia la cloaca, mientras se retienen los artículos metálicos cubiertos y el medio de impacto en el recipiente;
- 25.

g) separar los artículos metálicos del medio de impacto en partículas; h) enjuagar los artículos varias veces con agua de enjuague y dar salida a cada carga de agua a un albañal o depósito de salida, como efluente; y j) volver a cargar los medios de impacto dentro del recipiente como preparación para la próxima carga. - - - - -

10. Como es bien conocido en la técnica, se suelen emplear por lo común varios derivados de la urea así como aminas cíclicas, heterocíclicas y alifáticas, en concentraciones desde aprox. 0,02% a 2% como inhibidores del tipo de adsorción en soluciones limpiadoras de ácidos inorgánicos. Los inhibidores más útiles de esta clase incluyen, por ejemplo, dibutiltiourea, ciclohexilamina, dietilentriamina, polietanol rosinamina D y similares. El ácido cítrico, que a veces se usa en estos procesos en vez de un ácido inorgánico, no suele requerir el empleo de ninguno de tales inhibidores. No obstante, tiene la desventaja de formar quelatos metálicos que hacen difícil la recuperación de componentes metálicos de los mismos. - - - - -

20. La esencia de la presente invención es el descubrimiento que los diversos efluentes que son eliminados en la técnica anterior, como se describe antes con referencia a las etapas "f" y "h" no precisan ser eliminados como se ha descrito sino que, a pesar de su contaminación con hierro y mezcla de los diversos productos químicos de las diversas etapas, pueden ser reciclados varias veces sin perjudicar de

25.

modo significativo la eficiencia del cubrimiento o calidad, si dicho reciclado se trata de modo adecuado según se describirá de manera más completa a continuación. En el proceso tal como se ha modificado por medio de la presente invención,

5. la solución de cubrimiento de la etapa "e" anterior no se elimina, sino que al contrario es recogida en un adecuado recipiente secundario y bombeada a un adecuado tanque de almacenado cuando se vacía el recipiente de cubrimiento. Este tanque de almacenado se construye de modo tal que las materias

10. determinadas, tal como partículas metálicas de cinc o de cadmio, que se hallan en suspensión en el efluente, puedan precipitarse espontáneamente al fondo del recipiente, y pueda extraerse líquido claro de una espita de decantación situada a una distancia adecuada del fondo del recipiente. El recipiente está construido también de modo que disponga de medios

15. para sacar las partículas sólidas que se precipitan y acumulan en el fondo del recipiente. - - - - -

El enjuagado de las piezas metálicas recubiertas se realiza preferiblemente después de que se han separado de los medios de impacto según se describe en la etapa "h" anterior, pero dicho enjuagado es posible también antes de dicha separación. Todas las aguas de enjuagado vuelven a ser recogidas en un tanque separado que está dispuesto del mismo modo que el tanque que contiene los efluentes de cubrimiento

20. básicos. - - - - -

25.

Según la presente invención, el efluente de cubri

- miento que ha sido recogido y almacenado en el tanque se utiliza como fracción acuosa principal en el siguiente ciclo de cubrimiento, y aunque impuro puede, sorprendentemente, ser reutilizado varias veces sin detrimento alguno del cubrimien
5. to en cada ciclo, luego de la adición de productos químicos, metales de cubrimiento y agua nuevos en cantidades suficientes siempre que se controle el nivel de contaminantes y se rectifiquen los líquidos cuando la concentración de metal en ellos alcanza un cierto nivel. En esta etapa, los efluentes
10. ácidos portadores de contaminantes son rectificados en los recipientes de almacenado invirtiendo el pH aproximadamente a 8,5 por adición de una base tal como NaOH, que precipitará los metales disueltos como precipitado insoluble, y luego se
15. parando el precipitado de la solución. Una vez rectificada, esta solución es devuelta a un pH de 6 o menos, por la adición de la solución ácida inhibida convencional, por ejemplo ácido sulfúrico, y entonces puede ser vuelta a utilizar como componente líquido de la solución de cubrimiento durante muchos más ciclos, hasta repetir el proceso de rectificación.-

20. Las aguas de enjuagado se tratan exactamente del mismo modo, siendo la diferencia principal que con las aguas de enjuagado el nivel de contaminantes será siempre inferior, en muchos órdenes, de magnitud, y así las aguas de enjuagado pueden ser reutilizadas muchas más veces que la solución de
25. cubrimiento antes de que sea precisa la rectificación. - -

Suele perderse una considerable cantidad de agua

- en cada ciclo, por goteo de las piezas y consiguiente evapo
ración al ser secados los artículos cubiertos, así como por
la evaporación de los baños durante el proceso de cubrimen-
to en sí, mientras se genera calor y por cuanto la acción
5. del tambor en movimiento lanza continuamente la solución de
cubrimiento al aire ambiente cálido. Debido a ello, la solu-
ción necesitará de manera continua o periódica la adición de
agua. El agua de enjuagado ahorrada en un ciclo anterior es,
siempre que se halle disponible, usada como agua de compen-
sación de la fracción acuosa principal del baño de cubri-
10. miento. Preferiblemente se toma a este fin una parte del agua
de enjuagado de la primera etapa de enjuagado, que es relati
vamente impura, mientras que el agua más limpia que se ha re
cuperado previamente de la segunda etapa de enjuagado se usa
15. como agua de compensación para la primera etapa de enjuaga-
do, y así sucesivamente. Se añade agua clara nueva en la me-
dida que precise al agua usada para la última etapa de en-
juagado. - - - - -

- El proceso húmedo interrumpido se realizaba en la
20. técnica anterior en dos variaciones diferentes. En una, los
medios de impacto eran limpiados después de cada ciclo de cu
brimiento, mientras que en la otra se limpian con menos fre
cuencia. - - - - -

- Otro proceso de cubrimiento por impacto en húme-
25. do al que es aplicable con ventaja particular la presente in

- vención es uno "interrumpido" en el cual los medios de impacto se limpian después de cada ciclo de cubrimiento. Como se describe de modo más completo, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.690.935, este proceso conocido ha comprendido de modo característico :
5. a) mezclar las piezas de acero que han de cubrirse con medios de impacto y un limpiador ácido acuoso, tal como ácido sulfúrico (que también suele contener un inhibidor de decapado, tal como la dibutiltiourea) en un recipiente susceptible de ser agitado;
 10. b) decapado de las piezas por agitación del recipiente durante varios minutos;
 - c) adición de una solución acuosa de una sal de cobre soluble al agua y ácido inorgánico, por ejemplo ácido sulfúrico, de modo tal que el metal de cobre se deposite sobre los artículos metálicos con agitación continuada;
 15. d) drenaje de la solución del recipiente susceptible de ser agitado como efluente no reutilizable después de varios minutos de nueva agitación;
 - e) enjuagado a fondo de los medios de impacto y piezas metálicas y drenaje del agua de enjuagado como efluente no reutilizable;
 20. f) adición de cinc o cadmio y producto químico acelerador o promotor del cubrimiento convencional, por ejemplo cloruro o sulfato estannoso;
 - g) agitación del recipiente y contenido durante un período adicional adecuado, por ejemplo de 30 a 90 minutos, hasta que las piezas estén cubiertas;
 25. h) abrir el recipiente en este momento y eliminar por drenaje los líquidos como efluente no reutilizable;
 - i) separación de las piezas de los medios de impacto;
 - k) enjuagar las piezas varias veces, dejando que cada carga

de agua de enjuagado fluya a un depósito de salida, y eliminarla por lo menos en una gran cantidad; y 1) volver a cargar los medios al recipiente en preparación de la siguiente carga que ha de cubrirse. - - - - -

5. Hay que hacer observar que un cierto grado de recuperación y reutilización del agua se sugiere en la patente norteamericana 3.690.935, y su división patente 3.776.186. Sin embargo, esta revelación anterior sugiere sólo el reciclado de aquella parte relativamente pequeña de agua relativamente pura que se emplea para la elevación hidráulica de los medios de impacto del depósito de salida al final de un ciclo hasta la tolva de alimentación para su uso en un nuevo ciclo. Y al sugerir esto, la revelación anterior enseña que la materia sólida que es reciclada con dicha agua al tanque de almacenado se permite que se sedimente y eventualmente se extraiga del tanque, mientras que sólo el agua relativamente pura es decantada de una parte superior del tanque hacia el barril de cubrimiento. El grueso de todo el efluente líquido del proceso se elimina del grupo de depósito 18 y se usan soluciones y polvos metálicos de refresco en cada ciclo, según práctica largamente aceptada. Ver la patente norteamericana 3.690.935, columna 9, líneas 26-33. En contraste, en la presente invención todos los productos químicos, incluyendo no sólo ácido disuelto y sales, sino también polvo metálico sólido, se reciclan de modo repetido o indefinido y se reutilizan en el proceso. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Al aplicar la presente invención al proceso preferido de cubrimiento por impacto interrumpido, el efluente de limpieza y cobreado no se elimina, como se describe en la anterior etapa "d", sino que se recoge en un adecuado recipiente secundario al ser vaciado el recipiente susceptible de agitación, y el efluente se bombea a su propio tanque apropiado de almacenado. Este tanque de almacenado está construido de modo tal que el material en partículas, como por ejemplo cualesquiera partículas de cinc o de cadmio que puedan estar en suspensión en el efluente, pueden precipitarse espontáneamente al fondo del tanque y puede sacarse líquido claro de una espita de decantación situada a una distancia conveniente por encima del fondo del tanque. El tanque se construye también de modo que posea medios para eliminar las partículas sólidas que se acumulan por precipitación en el fondo del tanque. - - - - -

Los efluentes del cubrimiento, como se describe en la anterior etapa "h" y los efluentes del enjuagado, según se describe en las anteriores etapas "e" y "k", se recogen individualmente en un recipiente secundario y cada uno es bombeado a su tanque de almacenado por separado, del diseño antes expuesto, manteniendo así cada uno de los efluentes de cubrimiento y de enjuagado separados entre sí. No hay que decir que si la misma instalación se usa a veces para el cincado y otras para el cubrimiento con otro metal como por ejemplo el cadmio, estaño o latón, hay que prever el almace

nado de cada una de las soluciones de cubrimiento por separado entre sí. Como que los medios de impacto retienen por lo general una proporción muy grande de solución de cubrimiento adsorbida en ellos después de que la solución ha sido drenada y se han separado las piezas cubiertas, en dicho caso es aconsejable tener partidas separadas de los medios para usar con el cinc y con el cadmio, por ejemplo. - - - - -

El efluente de limpiado y cobreado que es drenado de un ciclo y recogido y almacenado es reciclado al ser reintroducido en el recipiente susceptible de agitación, y usado como solución de decapado en la etapa "a" de un ciclo posterior. Debe añadirse periódicamente algo de nueva solución limpiadora ácida o de decapado a la solución limpiadora para compensar las pérdidas por goteo y para asegurar un adecuado limpiado. La invención reduce así, en muchos órdenes de magnitud, el volumen de fluido que ha de someterse a procedimientos de rectificación. Permitiendo un reciclado virtualmente perpetuo de todos los fluidos del proceso, se elimina por completo la necesidad de los procedimientos convencionales anti-contaminación ya que no hay ninguna parte de dichos fluidos que precise nunca ser eliminada a la cloaca. Sin embargo se obtiene una excelente calidad del cubrimiento. - -

Otra conocida variación del proceso húmedo interrumpido implica el uso de un recipiente susceptible de ser agitado, perforado. Esta realización ha comprendido: a) colocar las piezas que han de cubrirse en un recipiente perfora-

- do susceptible de ser agitado; b) bajar todo el recipiente en un baño ácido; c) agitar el recipiente; d) sacar el recipiente del baño ácido; e) bajar el recipiente a un baño de enjuagado y agitar; f) sacar el recipiente del baño de enjuagado; g) bajar el recipiente a un baño de una sal de cobre soluble al agua y un ácido inorgánico; h) agitar el recipiente durante varios minutos; j) sacar el recipiente del baño de cobre; k) bajar el recipiente en un baño de enjuague y agitar; l) sacar las piezas metálicas del recipiente perforado;
5. m) colocar las piezas metálicas, medios de impacto, producto químico promotor, cinc o cadmio, y agua en un recipiente de cubrimiento susceptible de ser agitado, no perforado; n) agitar el recipiente durante un período adecuado hasta que las piezas se hallen cubiertas; o) abrir el recipiente y extraer por drenaje el líquido como efluente no-reutilizable; p) separar las piezas de los medios; q) enjuagar las piezas varias veces, fluyendo el agua de enjuagado al depósito de salida como efluente; r) y volver a cargar los medios en el recipiente para el ciclo siguiente. Después de varios ciclos,
10. suele ser precisa una etapa (s) de limpiado de ácido en los medios, realizándose la limpieza situando los medios en un recipiente susceptible de ser agitado junto con una fuerte solución ácida de limpieza, y agitando la masa durante un período adecuado. En la técnica anterior la solución limpiadora ácida era eliminada por drenaje como efluente n-reutilizable después del limpiado. - - - - -
15. - - - - -
20. - - - - -
25. - - - - -

Al aplicar la presente invención a esta versión

del proceso interrumpido, el efluente del cubrimiento drenado en la etapa (o), el efluente de enjuagado drenado en la etapa (g) y el efluente de la limpieza de los medios drenado en la etapa (s) se recogen en recipientes secundarios y se bom
5. bean a adecuados tanques de almacenado, todos ellos construi
dos de modo tal que la materia en partículas, tal como las partículas metálicas de cinc o de cadmio, que se hallan en suspensión en el efluente puedan precipitarse espontáneamente al fondo del recipiente y pueda extraerse líquido claro
10. de una espita de decantación situada a una adecuada distancia del fondo del recipiente. Los recipientes están construidos además de modo tal que posean un método de extracción y reutilización para la acumulación de partículas sólidas que se acumulan por precipitación en el fondo de los recipientes. -

15. Los efluentes del cubrimiento y del enjuagado son rectificados por el método de inversión del pH descrito antes en la presente, devueltos a un pH de 6 como antes se ha descrito, y luego reutilizados. Los efluentes de separación de ácido son reciclados según el método antes descrito para
20. reciclar los efluentes de limpiado-cobreado en el proceso preferido en húmedo interrumpido. - - - - -

Los técnicos anteriores que han trabajado en este campo se han disuadido del reciclado de estas soluciones por dos factores principales: 1) Se aceptaba en general que la
25. vida útil de los productos químicos se había consumido en el

proceso de cubrimiento y que los residuos de dichos productos en los efluentes tenderían a "envenenar" el ciclo siguiente.

- 2) La variedad de equipo comercial de que se dispone era seriamente limitado y el número relativamente pequeño de instalaciones en este campo ofrecía un incentivo relativamente pequeño para un trabajo hacia nuevos métodos de un cubrimiento más económico y más exento de contaminación. Sin embargo, la reciente legislación federal y local que exige la eliminación de contaminantes en los efluentes, y los aumentos radicales de los precios de los productos químicos y de los metales que se necesitan, han cambiado radicalmente la situación y han dado nuevos fuertes incentivos para una innovación de importancia en la industria de tratamiento de superficies metálicas. - - - - -

15. EN LOS PLANOS

La figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema total de cubrimiento por impacto en húmedo de piezas metálicas según la presente invención. - - - - -

- 20. La figura 2 es una vista en alzado lateral que ilustra un tambor de volteo, un depósito inferior, una tolva superior y las tuberías asociadas con ellos, que pueden utilizarse en el sistema de la figura 1. - - - - -

La figura 3 ilustra un tamiz y una placa sólida de inserción, que pueden intercambiarse y que se utilizan

con el tambor de cubrimiento cuando se carga, se descarga o se opera con el tambor. - - - - -

La figura 4 es una vista en alzado frontal de la boca de un tambor de volteo de un diseño perfeccionado, que comprende una media placa semicircular taladrada 401 que va soldada o en otro modo fijada a la mitad inferior del tambor de volteo 410 (ver figura 6) y otra media placa semicircular taladrada 402 que va unida por medio de charnela 406 a la media placa 401 y fijada a la circunferencia del tambor 410 por medio de sujeciones 403, 404, y 405. Las perforaciones 408 de la placa taladrada son de un tamaño tal que permiten pasar los medios de impacto a su través, a la vez que retienen las piezas sometidas a proceso. Un orificio 409 está dispuesto en el centro de la placa compuesta 401/402 para permitir la inserción de una manguera o tubería de agua 600 a través de la misma. - - - - -

La figura 5 es una vista en alzado frontal de la boca del mismo tambor de volteo que la que se ilustra en la figura 4, pero con la media placa superior 402 plegada hacia abajo sobre la media placa 401, para una fácil carga de las piezas metálicas y productos químicos de cubrimiento dentro del tambor. Cuando el tambor se halla en funcionamiento y girando alrededor de un eje inclinado y con su boca abierta mirando hacia arriba, la media placa 402 puede estar tanto en la posición indicada en la figura 5 como en la indicada en la figura 4. - - - - -

La figura 6 ilustra un tambor 410 en sección transversal, con su boca mirando hacia abajo en su posición de tamizado y basculado, con la media placa 402 firmemente sujeta en su posición y la manguera 600 esparciendo agua de enjuagado dentro del tambor 410 a través del orificio 409.

5. Cuando el tambor 410 se hace girar, las piezas 610 a cubrir, de tamaño relativamente grande, son retenidas en el tambor mientras son enjuagadas y los medios de tamaño relativamente pequeño son sangrados a fuera del tambor a través de las perforaciones 408 en la corriente de agua de enjuagado 601. La separación de las piezas de los medios, y el enjuagado pueden realizarse así con un mínimo de agua de enjuagado y se evita totalmente la necesidad de un tamizado por separado entre las piezas y los medios fuera del tambor. - - - - -

10.

15. DESCRIPCION DETALLADA

Aparato típico de la invención.

Una realización preferida de la invención se describirá ahora con referencia a la figura 1. - - - - -

Este aparato incluye un tambor 1 de cubrimiento, convencional, susceptible de ser agitado, un conjunto secundario 3 de depósito para recoger todos los efluentes de la puerta o abertura 2 del tambor de cubrimiento 1, un colector 5 con una válvula de cierre selectiva 4 para conducir los efluentes desde el depósito 3 a una serie de tanques de

20.

- almacenado de efluente 90, 91, 92 y 93, y una bomba en el colector 5 para proporcionar unos medios de circulación, y conductos de conexión 80, 81, 82 y 83, dotado cada uno de una válvula de cierre separada 70, 71, 72 y 73 que conectan individualmente cada uno de los tanques de almacenado al colector 5. Cada uno de los tanques de almacenado 90-93 está dotado de una puerta 150-153 de precipitado, amovible, y una puerta 160-163 para adición de productos químicos, amovible. Un colector de retorno 7 va conectado a cada uno de los tanques de efluente 90-93 por medio de su propio conducto 30-33 de conexión con válvulas de cierre selectivas 10-13 situadas entre cada uno de los tanques de efluente 90-93 y sus conductos de conexión 30-33. Una bomba 8 se halla situada en el colector de retorno 7 para proporcionar unos medios de circulación. Una válvula de cierre 9 está situada entre el colector de retorno 7 y el tambor 1 de cubrimiento susceptible de ser agitado. Una válvula de entrada giratoria 14 sirve como entrada para los líquidos que retornan de los tanques 90-93 al tambor 1 a través del colector 7. La puerta 2 de placa amovible del tambor 1, al ser quitada, permite la carga y descarga de los medios y piezas que han de cubrirse. Cuando está cerrada, la puerta 2 permite la rotación del tambor 1 sin vertido de su contenido. - - - - -

- Con referencia a la figura 2, que es análoga a la figura 2 de la patente norteamericana 3.690.935, la placa 2 de puerta amovible del tambor 1 contiene además una boca de

- registro u orificio 21 que puede ser cubierta tanto con un tamiz amovible 22A como con una tapa sólida 22B del mismo tamaño. Con el tamiz 22A en su sitio, el líquido puede ser drenado del tambor 1 al final de la etapa de limpiado o cubrimiento, mientras se retienen los medios y/o piezas que han de cubrirse o piezas cubiertas en el tambor. Mientras está en progreso una etapa de limpiado o de cubrimiento, la pieza 22A perforada es substituída o cubierta con una pieza sólida 22B. Un tamiz perforado 26 para separar los medios y piezas
5. se dispone en la parte superior del depósito 3, y también se dispone un eductor tipo venturi 17 en el conducto 18 para elevar hidráulicamente los medios separados a través del conducto 18 desde el depósito 3 a la tolva de almacenado de medios 19. El orificio 20 de circulación de medios y la válvula 34 de cierre de medios sirven como medios para hacer retornar los medios desde la tolva 19 al tambor 1 de cubrimiento. Una entrada 35 de rebose de agua tamizada y un conducto 36 del agua de rebose sirven para transportar el exceso de agua al tanque de almacenado de agua 37 desde la tolva 19.
10. El conducto de retorno de agua y la bomba 25 del conducto de retorno de agua sirven para proporcionar agua desde el tanque 37 al eductor 17. La válvula giratoria 29 equipada con una válvula 28 de cierre de agua proporciona un medio para añadir agua clara al tambor 1 desde una fuente externa de
15. agua clara. - - - - -
20. - - - - -
25. - - - - -

La puerta 27 de limpieza en el tanque 37 de agua

de transporte de medios permite la eliminación periódica del sedimento de dicho tanque. Tal como se revela en la técnica anterior, el tanque 37 sirve para retener el agua que se ha usado para transportar hidráulicamente los medios desde el depósito 3 a través del eductor 17 y conducto 18 al tanque de almacenado de medios 19 entre ciclos. - - - - -

El agua vuelve al tanque 37 a través del orificio 35 con tamiz y conducto 36. La puerta 27 de limpieza es necesaria ya que los medios contienen siempre residuos de cadmio y/o cinc, cobre, estaño e hierro, tanto como materia en partículas como en solución al ser arrastrados de los ciclos de cubrimiento, y estos residuos se sedimentan continuamente en cierto grado en el tanque 37, y de vez en cuando se someten a rectificación o precipitación forzada estando en el tanque 37. Los álcalis u otros productos químicos usados para dicha rectificación pueden añadirse a través de su parte superior abierta según precise. - - - - -

Funcionamiento del sistema

Ejemplo 1

Al poner en práctica la presente invención, por ejemplo, para un cubrimiento por impacto en húmedo continuo, el ciclo inicial se realiza de modo convencional según el procedimiento que enseña la técnica anterior usando el equipo ilustrado en las figuras 1 y 2. De modo más particular,

- una partida de medios de impacto, tales como perlas de vidrio, se coloca en el depósito 3. Se hace correr agua desde el tanque de agua 37 por el conducto 24 y con la fuerza en la tubería proporcionada por la bomba 25 se hace pasar a través del
5. eductor 17. Los medios que quedan en el depósito 3 serán succionados con el agua a través del conducto 18 hacia la tolva 19 para los medios. La puerta de placa 2 del tambor de cubrimiento 1 se quita de su marco y el tambor 1, dispuesto horizontalmente, se hace girar en una posición tal que la abertura 2 de puerta resultante quede debajo de la abertura 20 de
10. la tolva 19. Luego se abre la válvula de cierre 34 y los medios de la partida caen dentro del tambor 1 de cubrimiento. Luego se hace girar el tambor 1 para posicionar la abertura 2 de la puerta de modo conveniente para cargar las piezas de
15. metal que han de cubrirse y la solución limpiadora ácida inhibida concentrada convencional dentro del tambor 1, y se cierra la abertura 2 colocando la placa de puerta sólida nuevamente en su posición. Se abre la válvula de cierre 28 y se toma agua clara a través de la válvula giratoria de entrada
20. 29 hasta que el tambor 1 se halla parcialmente lleno con el líquido acuoso hasta un nivel adecuado para proporcionar una acción adecuada de lubricación, de limpieza y de volteo sobre las piezas metálicas que han de tratarse. Por ejemplo, entre aprox. un 10% y un 60% del volumen del tambor puede
25. llenarse con líquido en esta etapa, así como en las restantes etapas. Luego se cierra la válvula de cierre 28. Luego se hace girar el tambor 1 durante varios minutos, con la placa de

- puerta sólida 2 que incluye la tapa no perforada 22B del orificio en su sitio. Luego se quita la tapa 22B, se añade la solución acuosa de sulfato cúprico y ácido sulfúrico, se vuelve a colocar la tapa 22B y se hace girar el tambor 1 nuevamente durante unos minutos. Luego se quita la tapa 22B, y se añaden el cinc, o cadmio u otras partículas metálicas, y cloruro estannoso u otros productos químicos promotores adecuados, y el pH de la solución es de aprox. 2,5 a 3,5. Se vuelve a colocar la tapa 22B y se hace girar el tambor de cubrimiento susceptible de agitación durante un período adecuado hasta que las piezas están cubiertas, todo ello de un modo hasta ahora convencional en la técnica. - - - - -
- 5.
- 10.

- Según la presente invención, el tamiz o placa perforada 22A se monta en el orificio 21 de la puerta 2 en vez de la tapa sólida 22B, y se hace girar el tambor 1 hasta que la placa 22A mira hacia abajo de modo tal que se vacíe el líquido del tambor 1 a través de la placa perforada 22A a dentro del depósito 3. Las perforaciones del tamiz 22A son de un tamaño lo bastante fino para retener los medios de impacto y piezas metálicas que han de cubrirse, pero lo bastante gruesas para permitir que las partículas más finas pasen a través de ellas con el líquido. Luego se abre la válvula de cierre 4, y los efluentes del cubrimiento recogidos en el depósito 3 son transportados al tanque de almacenado 90 a través del colector 5 usando una fuerza en la tubería desde la bomba 6. La válvula de cierre 70 en el tanque 90 se abre
- 15.
- 20.
- 25.

mientras que las válvulas de cierre 71, 72 y 73 de los tanques 91, 92 y 93 están cerradas. El efluente se desplaza a través del colector 5 y conducto 80 a dentro del tanque 90. Cuando el depósito 3 y el colector 5 están substancialmente vacios de efluente, se cierran las válvulas de cierre 4 y 70 del tanque 90. - - - - -

En este momento, y para sólo el primer ciclo, se abre la válvula 28 de cierre y se alimenta una adecuada cantidad de agua clara de enjuagado al tambor 1 por medio de la válvula giratoria 29. Se coloca la placa no-perforada 22B en su posición en el orificio 21 y se hace girar el tambor 1 durante unos minutos. Luego se coloca la placa perforada 22A en su posición sobre el orificio 21 y se hace girar el tambor 1 de cubrimiento a una posición tal que el agua de enjuagado se drene al interior del depósito 3. Se abren luego la válvula de cierre 4 en el colector 5 y la válvula de cierre 71 en el conducto 81, y así el agua de enjuagado es bombeada desde el depósito 3 por el colector 5 al tanque 91. Cuando el depósito 3 está substancialmente vacío de efluente, se cierran las válvulas de cierre 71 y 4. - - - - -

El número de enjuagados dado a las piezas metálicas cubiertas después del cubrimiento es función de las exigencias de calidad de las determinadas piezas cubiertas, y varía ampliamente. En la realización ilustrada, los tanques 91, 92 y 93 han sido dispuestos para enjuagar los efluentes,

- dando una capacidad de tres enjuagados sucesivos. En muchos casos, será suficiente un enjuagado y en este caso sólo se hará preciso el tanque 91, pudiendo omitirse o quedando sin empleo los tanques 92 y 93 así como las correspondientes vál
5. vulas de entrada 72, y 73, conductos de entrada 82 y 83, vál
vulas de salida 12 y 13 y conductos de salida 32, y 33. Si se requiere una mayor capacidad de enjuagado para un produc
to recubierto dado, se dispone un número correspondientemen
te mayor de tanques de almacenado, conductos de conexión,
10. etc. - - - - -

- Los enjuagados consecutivos del ciclo inicial tie
nen lugar según la descripción dada antes para el primer en
juagado, hasta que se completa el número de enjuagados desea
do. El agua de enjuagado de cada enjuagado se almacena en su
15. propio tanque de almacenado separado. - - - - -

- Una vez se ha completado el enjuagado, se quita
la puerta amovible 2 y se hace girar el tambor 1 de cubri-
miento de modo que los medios drenados y las piezas cubier-
tas caigan sobre el tamiz separador 26 sobre el que quedan
20. retenidas las piezas cubiertas mientras que los medios de
impacto pasan a través del tamiz al depósito 3. Los medios
se elevan luego hidráulicamente de vuelta al tanque 19 de
almacenado de medios, como ya se ha descrito antes en la pre
sente así como en las patentes norteamericanas 3.690.935 y
25. 3.776.186. - - - - -

- Para iniciar el siguiente ciclo de cubrimiento se gún la presente invención, los medios y la partida siguiente de piezas que han de cubrirse se cargan en el tambor 1 después de quitar la puerta 2 del mismo modo que antes se ha
5. descrito en la presente, como en el caso del limpiador ácido inhibido. Luego, sin embargo, en vez de añadir agua clara pa ra llevar el líquido del tambor 1 al nivel adecuado para un funcionamiento efectivo, se bombea el efluente de cubrimien-
to previamente empleado devolviéndolo al tambor 1 desde el
10. tanque 90 a través de los tubos 30 y 7. Cuando se ha vaciado el tanque 90, o cuando se ha cargado líquido suficiente al tambor 1, se cierra la válvula de cierre 10. Si hay líquido insuficiente en el tambor 1, se abre la válvula de cierre 10 y se bombea el líquido adicional que se requiera al tam-
bor 1 desde el tanque 91 a través de los tubos 11 y por la
15. válvula giratoria 14. Cuando hay líquido suficiente para iniciar el ciclo, se cierra la válvula de cierre 9, se vuelve a colocar la placa 2 de la puerta amovible en el tambor 1 con la tapa 22B no-perforada del orificio en su sitio, y se
20. repite la operación de limpieza y cubrimiento como antes, ex cepto que las dosificaciones de limpiador ácido de refresco y otros productos químicos solubles y polvo metálico de cu-
brimiento pueden reducirse teniendo en cuenta las cantidades en exceso acarreadas al tanque 90 en el efluente desde el ci
clo anterior. - - - - -
- 25.

La cantidad de cada uno de estos productos químido

- cos en exceso y metales acarreados desde el ciclo anterior puede ser determinada con facilidad por medio de análisis sistemáticos. No obstante, si se desea, se puede dejar de lado este arrastre y utilizar las mismas cantidades de cada uno de los productos químicos diversos usados en los ciclos consecutivos hasta que la eficiencia de cubrimiento (según se define más abajo en la presente en la página 38 notas 2 y 3) caiga por debajo del 100%, por ejemplo a 95% ó 90%, o hasta que alguna otra característica de rendimiento preseleccionada, tal como el grado mínimo aceptable de brillantez o color se consiga. Cuando se alcanza este punto, los líquidos de proceso se recifican por precipitación de su contenido metálico, y luego vuelven a emplearse los líquidos rectificadas. Con una adecuada separación química, los compuestos metálicos precipitados pueden también ser usados de nuevo después de conversión a la adecuada sal soluble, tal como sulfato estannoso o metal elemental tal como cinc. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Como se conoce bien en la técnica, las cantidades de ácido de limpiado, sulfato cúprico y ácido sulfúrico, producto químico promotor y cinc o cadmio que se añaden para lograr el cubrimiento son funciones del área de superficie del producto que ha de cubrirse, la densidad aparente del producto, la masa total de la carga de piezas que han de cubrirse, el volumen del tambor susceptible de ser agitado, y el espesor del cubrimiento deseado. La eficiencia del cubrimiento por impacto en húmedo con el
- 20.
- 25.

- uso total de los productos químicos y metales de cubrimiento cargados en el proceso varía ampliamente con el nivel de energía empleado, densidad aparente de las piezas que han de cubrirse, calidad estética y física del cubrimiento deseado y
5. relación entre el volumen que ha de cubrirse y volumen del tambor 1 de cubrimiento. En general, cuanto mayor es la densidad aparente de las piezas que han de cubrirse, más eficiente será el cubrimiento usando las adiciones de productos químicos y partículas. Por ello, en dependencia de la calidad
10. específica de producto deseada y condiciones de proceso elegidas para lograrlo, variarán ampliamente las fracciones residuales de productos químicos y partículas metálicas. - - -

- Una vez completada la etapa de cobreado, el ciclo de cubrimiento es tal como antes se ha descrito, excepto que
15. pueden usarse dosificaciones reducidas de productos químicos y partículas metálicas tal como se ha expuesto antes, teniendo en cuenta las cantidades residuales de dichos componentes que permanecen disponibles en los líquidos de proceso reciclados. Al final del segundo ciclo de cubrimiento, el efluente se saca del tambor 1 por un proceso idéntico al descrito
20. antes en la presente al final del primer ciclo, y se almacena en el tanque 90 para utilizarlo en el ciclo siguiente. -

- El primer enjuagado de todos los ciclos, excepto el primer ciclo, se realiza como sigue: se abren las válvulas de cierre 11 y válvula de cierre 9, y se bombea el agua
25. de enjuagado usada almacenada en el tanque 91 hacia el tam-

bor 1 a través de los conductos 31 y 7 y válvula giratoria 14 con la fuerza de línea proporcionada por la bomba 8. Cuando el tanque 91 está vacío, se cierra la válvula de cierre 11. Si esto no proporciona el volumen deseado de agua de enjuagado en el tambor 1, y si se ha empleado un segundo enjuagado en el primer ciclo y se ha almacenado en el tanque 92, se abre la válvula de cierre 12 y se añade el volumen adicional suficiente de agua de enjuagado usada desde el tanque 92 al tambor 1 para completar el volumen requerido para el primer enjuagado, a través de los conductos 32 y 11 y válvula giratoria 14. - - - - -

Si no se dispone de dicha agua de enjuagado usada de un ciclo anterior, se alimenta agua clara de una fuente externa en un volumen apropiado al tambor 1 a través de la válvula 28, mientras la válvula 11 permanece cerrada. La observación visual del contenido del tambor 1 durante la operación de carga de agua puede hacerse después de quitar la puerta no perforada 22B. - - - - -

Suele perderse una cantidad substancial de agua en cada ciclo de cubrimiento. Ello es debido principalmente a dos factores: a) evaporación de agua por el calor generado por la energía química y mecánica consumida durante el proceso de cubrimiento por impacto, y b) la evaporación de agua que se arrastra con las piezas metálicas después del cubrimiento y que se evapora al secarse las piezas. Esta evaporación es función del nivel de energía empleado en el cu-

brimiento y el área superficial de las piezas que se cubren. La evaporación de agua en el proceso es naturalmente mayor cuando el tambor 1 de cubrimiento es del tipo de parte superior abierta que gira en un eje inclinado, que en el caso de un tambor cerrado que gira en un eje horizontal como indica la figura 1. - - - - -

Según la presente invención, los líquidos requeridos para compensar esta pérdida en el efluente de cubrimiento almacenado en el tanque 90 se consiguen preferiblemente con el líquido del primer enjuagado almacenado en el tanque 91 o con agua clara procedente de una fuente de agua externa. Las pérdidas del primer enjuagado, tanto por evaporación como por líquido usado en rellenar el efluente de cubrimiento se compensan con el segundo enjuagado, o con agua clara cuando es preciso, etc. En todo caso, el líquido de compensación requerido para el último enjuagado es agua clara, nueva, tomada de una fuente exterior a través de la válvula giratoria 29. - - - - -

Según la presente invención, el cubrimiento de piezas metálicas en ciclos consecutivos y el reciclado de líquidos de proceso de un ciclo a otro posterior continua de modo indefinido según se ha descrito hasta que el nivel de efluente de cubrimiento alcanza los siguientes niveles de contaminación: - - - - -

<u>Metal</u>	<u>Contenido total de contaminante, en suspensión y solución PPM</u>
Cinc o cadmio	130.000 - 180.000
Cobre	sin consecuencias
Estaño	sin consecuencias
Hierro	12.000 - 18.000

Hablando en términos generales, los niveles de con-
taminante inferiores se prefieren cuando se desea un cubri-
miento muy brillante, pero puede obtenerse un cubrimiento de
buena calidad a, o incluso por encima de, los límites supe-
riores establecidos si no es preciso un alto grado de brillan-
5. tez. Los residuos de cobre y estaño no suelen ser ningún pro-
blema ya que las sales de cobre y de estaño se añaden al pro-
ceso en cantidades relativamente pequeñas en primer lugar,
y por lo común se consumen de modo substancialmente completo
10. en cada ciclo. Así, las concentraciones de cobre y estaño en
el efluente de cubrimiento al final de cada ciclo permanecen
normalmente entre aprox. 30 y 50 ppm en el caso del cobre,
y menos de 3 ppm en el caso del estaño, concentraciones que
son sin consecuencias en lo que se refiere al ciclo siguien-
15. te. - - - - -

20. Cuando se alcanzan los niveles de contaminantes
indicados antes, se rectifica la solución. Esto se realiza
como sigue: Después de que el efluente de cubrimiento ha si-
do traspasado al tanque 90, se quita la puerta amovible 160
y se añade NaOH en cantidad suficiente para precipitar las

sales metálicas disueltas en el líquido presente (hasta un pH de 8-8,5) y se vuelve a colocar la puerta 160. La cantidad de NaOH requerida a este fin puede determinarse con facilidad de una manera empírica en muestras alícuotas del líquido extraídas del tanque. Después de un período adecuado, normalmente varias horas, el líquido tratado en el tanque 90 se pasa al tambor 1 susceptible de ser agitado, abriendo las válvulas de cierre 10 y 13 y bombeando el líquido a través de los conductos 30 y 7 y válvula giratoria 14. Una vez se hayan cerrado las válvulas de cierre 10 y 9, puede volver a empezar el ciclo siguiente de cubrimiento. - - - - -

Mientras el tanque 90 está vacío de líquido, se saca la puerta amovible 150 junto al fondo y se extrae el barrillo precipitado que comprende en su mayor parte hidróxidos metálicos y algunas partículas metálicas. Luego vuelve a situarse la puerta 150 amovible, y continua el proceso de cubrimiento tal como se ha descrito antes. Los barrillos pueden someterse a proceso ulterior para separar las partículas metálicas reutilizables de ellos, para reconstituir las sales metálicas deseadas, tales como sulfato de cobre y cloruro de estaño a partir de los barrillos, o bien los barrillos pueden ser enterrados en un vertedero adecuado. - - - - -

El proceso de rectificación de las aguas de enjuagado y aguas de transporte de medios es idéntico al dado para el efluente de cubrimiento anterior. Los límites de contaminante en las aguas de enjuagado y aguas de transporte de

medios son los siguientes: - - - - -

<u>Metal</u>	<u>Contenido total de contaminante, en suspensión y solución PPM</u>
Cinc o cadmio	5.000 - 9.000
Cobre	sin consecuencias
Estaño	sin consecuencias
Hierro	1.000 - 2.000

El rectificado de las aguas de enjuagado se requiere con mucha menor frecuencia que para el efluente de cubrimiento, dado que la mayor parte de contaminantes son arrastrados en los efluentes de cubrimiento. Además, una gran cantidad de contaminantes tanto en suspensión como en solución se elimina del proceso en el líquido que permanece ocluido en los medios cuando estos son vaciados del tambor de cubrimiento al depósito 3. Estos contaminantes se limpian de los medios con la acción de turbulencia del agua usada para elevar los medios desde el depósito 3 a la tolva 19 según se describe en la patente norteamericana 3.690.935 y también con anterioridad en la presente. - - - - -

Ejemplo 2

15. Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere al proceso de cubrimiento por impacto en húmedo interrumpido, que se describe de modo más completo a continuación. - - - - -

- Según dicha realización el ciclo inicial se lleva a la práctica según el procedimiento de la técnica anterior descrito en la primera parte del ejemplo 1 anterior. No obstante, a diferencia de la técnica anterior, todos los
5. efluentes son vueltos a recoger y almacenados para su reutilización. De modo más particular, usando un tambor oblicuo, de parte superior abierta, que tenga una capacidad de 1 pie cúbico (28,3 litros), primero se limpia una carga apropiada de estampados de acero que han de cubrirse (unos 455 gramos)
 10. volteándolos en el tambor 1 en presencia de medios de impacto (perlas de vidrio que pesan unos 500 gramos) durante varios minutos en 250 cc. de solución de limpiado ácida inhibida convencional que contiene aprox. 14,5 cc de H_2SO_4 . Los estampados de acero ocupaban un volumen de 230 cc. y tenían un área superficial de $0,267 m^2$. Después de limpiados, los
 15. estampados se cobraron, volteándolos durante varios minutos más después de añadir una solución acuosa que contenía una pequeña cantidad de sulfato cúprico (0,6 gramos) y ácido sulfúrico, todo ello como es bien conocido por otra parte y descrito de modo más completo en el ejemplo 1 anterior. Según
 20. esta realización de la invención, sin embargo, antes de proceder al proceso de cubrimiento que contenía el limpiador ácido inhibido, se drenó todo el sulfato de cobre y ácido sulfúrico residuales al final de la etapa de cobreado, de
 25. las piezas y medios del tambor 1 hacia el depósito 3 después de substituir la puerta sólida 22B por la puerta perforada 22A. Luego se abren la válvula 4 del depósito 3 y la válvula

70 del tanque 90 y el efluente recogido que contiene ácido sulfúrico y trazas de sulfato cúprico no utilizado se bombean desde el depósito 3 a través del colector 5 hacia el tanque 90 mientras las válvulas 71, 72 y 73 permanecen cerradas. Cuando el depósito 3 y el colector 5 se hallan substancialmente vacíos de efluente, se cierran las válvulas 4 y 70. - - - - -

Luego se añade una pequeña cantidad de producto tamponador, por ejemplo citrato sódico ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) al tambor 1 a fin de mantener el pH de la solución en la siguiente etapa entre 2,5 y 3,5. También se añaden en este punto los productos químicos promotores de cubrimiento convencionales, que incluyen 1,4 gramos de cloruro estannoso y pequeñas cantidades de ácido cítrico y dispersantes. Se abre la válvula 28 y se toma agua clara a través de la válvula de entrada giratoria 29 hasta que el tambor 1 está lleno parcialmente de modo que las piezas y medios de impacto queden sumergidos en el agua. Se cierra luego la válvula de cierre 28. Luego se vuelve a colocar la puerta no perforada 22B y se hace girar el tambor 1 durante unos cinco minutos hasta que se deposita una delgada capa de estaño sobre la capa de cobre. Se cargan en el tambor 1 14,4 gramos de polvo de cinc, es decir el metal que ha de cubrir las piezas metálicas de base, después de quitar temporalmente la placa no perforada 22B de la puerta. Luego de volver a colocar la placa 22B, se hace girar el tambor 1 durante un período adecuado de varios

- minutos, intervalo durante el cual se cubren las piezas. Luego se quita la placa no perforada 22B y se substituye por la placa perforada 22A. Se hace girar el tambor 1 de modo que el líquido de cubrimiento sea drenado a través de la placa perforada 22A al depósito 3. Luego se abre la válvula 4 y el efluente recogido se bombea desde el depósito 3 a través de los conductos 5 y 82 al tanque 92 mientras que se abre la válvula 72 del tanque 92 y se cierran las válvulas 70, 71 y 73 de los demás tanques de almacenado. Cuando el depósito 3 y el conducto 5 se hallan vacíos de efluente, se cierran las válvulas 4 y 72. - - - - -
- 5.
- 10.

- La puerta perforada 22A se substituye luego por la puerta no perforada 22B, se abre la válvula 28 y se carga agua clara al tambor 1 a través de la válvula de entrada giratoria 29. Luego se cierra la válvula 28 y se hace girar el tambor 1 durante unos minutos para enjuagar las piezas cubiertas. Luego se saca la puerta no perforada 22B y se substituye por la puerta de tamiz 22A y se hace girar el tambor 1 de modo que se drene el agua de enjuagado del tambor a través del tamiz 22A al depósito 3. Del depósito 3 el efluente de enjuagado recogido es bombeado a través de los conductos 5 y 83 hacia el tanque 93 mientras se abre la válvula 73 del tanque 93 y se cierran las válvulas 70, 71 y 72 en los demás tanques. Cuando el depósito 3 y el conducto 5 están vacíos de efluente, se cierran las válvulas de cierre 4 y 73.
- 15.
- 20.
- 25.

Desde luego, el número de enjuagados dados a las

piezas metálicas recubiertas después del cubrimiento es función de los requisitos de calidad de dichas piezas cubiertas, y varían ampliamente. En la realización que ahora se describe, se usa sólo uno de los tanques de almacenado, el

5. tanque 93, para almacenar el efluente de enjuagado. En muchos casos, basta con un enjuagado. Si se precisa un mayor número de enjuagados consecutivos para una pieza dada, se dispone un número correspondiente de tanques adicionales de almacenado en el sistema. - - - - -

10. Después de extraer el agua de enjuagado del depósito 3, se saca la puerta amovible 2 del tambor 1, y se hace girar el tambor de modo que las perlas de vidrio drenadas y los estampados de acero caigan a través de la abertura de la puerta, quedando retenidas las piezas cubiertas en el

15. tamiz 26, mientras que las perlas de vidrio pasan a través del tamiz al depósito 3. - - - - -

Según la presente invención, para comenzar el siguiente ciclo de cubrimiento, la carga de los medios y piezas en el tambor de volteo 1 tiene lugar nuevamente según

20. los detalles dados antes. Con la puerta amovible 2 quitada, se abren las válvulas de cierre 9 y 10, y se traspasa el efluente limpiador ácido inhibido que contiene trazas de sulfato cúprico desde el tanque 90 al tambor 1 a través de los conductos 30 y 7 y de la válvula giratoria 14. Cuando el

25. tanque 90 está vacío o cuando se ha cargado líquido suficiente al tambor 1, se cierra la válvula de cierre 10. Se

añade una nueva partida de limpiador ácido inhibido a través de la abertura que queda al quitar la puerta 2 para asegurar el limpiado adecuado de la siguiente partida de piezas de acero que han de cubrirse. Si el líquido de que se dispone en el tanque 90 es insuficiente para un adecuado funcionamiento de la etapa de limpiado, se abre la válvula de cierre 28 y se añade una cantidad adecuada de agua clara al tambor 1 desde una toma externa de agua a través de la válvula giratoria 29. Luego se cierra la válvula de cierre 28, se coloca la puerta amovible 2 en el tambor de cubrimiento de recipiente susceptible de ser agitado, con la puerta no perforada 22B en su sitio, y empieza la etapa de limpiado como antes, y se repite substancialmente todo el proceso como antes se ha descrito, reutilizando en cada etapa el líquido conservado de la correspondiente etapa del ciclo precedente, con la adición de los adecuados productos químicos y metal de cubrimiento de refresco. - - - - -

Con vistas a la simplicidad, se añadió la misma cantidad de productos químicos y metal de refresco al proceso en cada ciclo, como si se utilizara líquido virgen, aunque en operación comercial puede ser preferible reducir las cantidades de productos químicos añadidos en ciclos posteriores teniendo en cuenta las cantidades de los mismos productos que son devueltos a las respectivas etapas en los líquidos que se reciclan. Una ventaja importante de la presente invención es que hace práctico y económico el uso de varios

- productos químicos tales como sales de estaño y de cobre y los metales de cubrimiento en las diversas etapas en un sobresuministro substancial en exceso de las cantidades previstas para ser realmente consumidas en el mismo, y con ello
5. proporciona una fuerte "fuerza de acción" que permite la formación de adecuados depósitos de metal de manera eficiente. Además, pese a dichas cantidades en exceso que se emplean, no hay pérdidas en los efluentes del proceso, y la contaminación que de otro modo se produciría con ello se impide debido al esquema especial de reciclado empleado. - - - - -
- 10.

- Así, se añade una cantidad de refresco de solución acuosa de sulfato cúprico y ácido sulfúrico al tambor 1 antes de proceder a la nueva etapa de cobreado, y se añaden cantidades de refresco de productos de promoción, tales como el
15. cloruro estannoso y dispersante y metal de cubrimiento en polvo, al líquido que se extrae del tanque 92 hacia el tambor 1 antes de proceder a las siguientes etapas de estañado y cubrimiento respectivamente. En cada caso, los líquidos de proceso o aguas de enjuagado empleadas en el proceso vuelven
20. a ser bombeadas del tambor 1 al adecuado tanque de almacenamiento luego de completarse cada etapa, para su ulterior empleo de modo similar en el siguiente ciclo. Si el líquido conservado de una etapa dada en un ciclo es insuficiente para la etapa correspondiente del siguiente ciclo, la deficiencia puede
25. compensarse utilizando agua de enjuagado usada previamente que se conserva en el tanque 93 o tanque 37 o bien agua cla-

ra de una fuente externa a través de la tubería 29. - - - -

5. Así se repitió todo el proceso durante 90 fabricaciones o ciclos sucesivos, con rectificación del efluente de cubrimiento (almacenado en el tanque 92) después de cada serie de seis ciclos consecutivos. La rectificación se realizó por precipitación con NaOH a un pH de 8 a 8,5 como se ha descrito antes en la presente. - - - - -

10. Para ilustrar mejor el funcionamiento y eficiencia del proceso de cubrimiento por impacto interrumpido que se acaba de describir, se determinó por análisis en húmedo de muestra alíquotas la eficiencia de cubrimiento (espesor real del cubrimiento, espesor de cubrimiento previsto) y contenido de cinc (tanto en solución como en dispersión sólida) del líquido extraído del tanque 92, luego de completar un ciclo y reciclarlo al tambor 1 para emplearlo en la etapa de cincado del siguiente ciclo o fabricación. - - - - -

15. Los resultados se indican en la Tabla I inferior.

20. El método para determinar el cinc en la solución de electrodeposición de latón y bronce, descrito en Metal Finishing Guidebook 1976, (Manual de Acabados de Metales) publicado por Metals and Plastics Publishing Inc. (1976), Handbook of American Electroplating Society, página 342, fue el método de análisis en húmedo usado para determinar el contenido de cinc del líquido de proceso en este ejemplo. Cuan-

do el metal que se usa para el cubrimiento es el cadmio, puede emplearse el método descrito en la página 344 del mismo Manual para determinar el contenido de cadmio del líquido de proceso. Se empleó también el análisis de absorción atómica como contra-verificación para determinar el contenido de metal de los líquidos de proceso. Los métodos de esta clase adecuados se describen por ejemplo, en el Manual E.P.A. nº 625-/6-74-003 "Métodos para el análisis químico de aguas y desperdicios".

TABLA I

Fabricación	1ª secuencia		2ª secuencia		3ª secuencia*	
	Zn, PPM ¹⁾	Eficiencia de cubrimiento ²⁾	Zn, PPM	Eficiencia de cubrimiento	Zn, PPM	Eficiencia de cubrimiento
Todo nuevo	0	100%				
1 después de rectificar	n.a.	n.a.	No determinado		21,610	100%
2	33,750	102%	36,300	109%	32,800	-
3	52,500	162%	57,000	118%	43,130	129%
4	71,250	189%	75,750	136%	63,380	117%
5	82,500	149%	90,000	109%	63,380	100%
6	105,000	98%	101,250	95%	60,100	100%
	(Rectificación)		(Rectificación)		(Rectificación)	

(*) Las secuencias 4 a 15 dieron resultados que se parecen mucho a los de la 3ª secuencia, indicando que al final de la 3ª secuencia se había conseguido una condición de equilibrio aproximado.

1) Antes de cubrir y antes de añadir productos químicos nuevos

2) Eficiencia de cubrimiento = $\frac{\mu \text{ medidas } 3)}{\mu \text{ previstas}}$

3) μ =espesor de placa de cinc depositada (según Magnagage), con error $\approx \pm 5\%$

5. Tal como indica la tabla I, la eficiencia de cubrimiento aumenta de modo muy significativo en las tres o cuatro primeras fabricaciones de cada serie y luego empieza a disminuir, pero incluso en la sexta fabricación de cada serie la eficiencia de cubrimiento es substancialmente tan buena como en la primera. En la medida en que se opera el proceso dentro de los límites adecuados se mantiene elevada eficiencia de cubrimiento en todo él, debido al exceso de dosificación que se hace económicamente posible en esta invención por el alto grado de recuperación de metal después de cada fabricación. El mantenimiento de una alta eficiencia de cubrimiento es de particular importancia cuando el espesor de cubrimiento es crítico. - - - - -

10.

15.

20. Cuando se rectifica por adición de hidróxido sódico y precipitación y separación del barrillo precipitado por decantación del líquido claro, el contenido de cinc del líquido de cubrimiento remanente puede reducirse fácilmente a menos de 30.000 ppm, por ejemplo a entre 15.000 y 20.000 ppm y con ello hacerlo adecuado para uso continuado. De modo más particular, al final del ciclo decimoctavo, es decir al final de la sexta fabricación de la tercera secuencia, el efluente después de su rectificación era de aprox. 20.000

25.

Ppm y puede usarse para un cubrimiento posterior. Es de particular interés la aparente estabilidad de las fabricaciones 4, 5 y 6 de la tercera secuencia, que indican que se ha conseguido un equilibrio de Sn, Fe, Cu y Sn en el efluente. - -

5. El proceso no precisa de un estricto control y análisis continuos, sino meramente una observación periódica de la eficiencia de cubrimiento obtenida. Sólo cuando la eficiencia de cubrimiento que se observa cae al 100%, o ligeramente inferior, se hace necesario rectificar el efluente de proceso antes de volver a utilizarlo. - - - - -

10. La frecuencia de la rectificación puede reducirse aún más configurando el tamaño de los tanques de almacenado, tales como el tanque 92, de modo tal que sean un múltiplo (por ejemplo, triple, quintuple, o diez veces) el volumen del líquido usado en cada una de las fabricaciones. Así por ejemplo, si se da al tanque 92 el tamaño para contener cinco veces el volumen de líquido empleado en una fabricación determinada, la rectificación puede ser sólo precisa después de cada veinticinco o treinta fabricaciones de cubrimiento, permitiendo no menos de 70 ó 80 empleos de líquido. Al determinar el volumen óptimo del tanque de almacenado para cualquier instalación dada, el costo de la rectificación debe ser contrapesado, entre otros factores, con el costo de las mayores existencias en productos químicos requeridos en un proceso en que se acumule un gran volumen de líquido de cubrimien
- 15.
- 20.
- 25.

to en los tanques de almacenado. - - - - -

- Así puede verse que, con la adecuada rectificación y un conveniente tamaño de los tanques de almacenado, puede usarse indefinidamente un volumen dado de líquido sin sacrificar la eficiencia del cubrimiento. Al mismo tiempo, puede lograrse un grado muy alto de conservación del metal de cubrimiento. Dado que el costo del metal de cubrimiento, como cinc o cadmio, es una fracción muy substancial del costo total de la operación de cubrimiento, la presente invención posibilita unos ahorros importantes así como evita la contaminación. La invención es de un valor particularmente grande cuando en el proceso de cubrimiento se emplea un agente secuestrante, tal como ácido cítrico, o citrato sódico, o un ácido aminocarboxílico o sal de los mismos. Puesto que dichos agentes secuestrantes forman complejos con metales pesados que son difíciles de recuperar de las soluciones, el reciclado de los mismos que esta invención hace posible es importante tanto por la conservación concomitante del metal como por eliminar la contaminación que en otro modo sería producida por ello. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La invención se ha encontrado de valor particular en el cubrimiento de piezas de baja densidad aparente, por ejemplo piezas de acero que tienen una densidad aparente del orden de entre aprox. 5 y 15 libras por pie cúbico (entre 80 y 240 kg/m³). El cubrimiento por impacto en húmedo de dichas piezas de baja densidad ha sido considerado hasta ahora
- 25.

- totalmente imposible o no práctico, siendo bien reconocido en la técnica que el cubrimiento por impacto puede realizarse de modo económico sólo con cargas de cubrimiento que tengan una densidad aparente de por lo menos alrededor de 30 libras por pie cúbico (480 kg/m^3). Puesto que la presente invención hace posible, ecológica y económicamente, el empleo en la carga de un gran exceso de metal de cubrimiento, por ejemplo 30%, 50% ó incluso 75% de exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para depositar un espesor predeterminado (por ejemplo, por lo menos 0,001 de pulgada ó 0,025 mm) de metal en el substrato que ha de cubrirse, esto permite elevar la densidad de la carga a un límite adecuado para un cubrimiento efectivo sin indebida pérdida de metal de cubrimiento y sin contaminación del ambiente. En dicho caso, por ejemplo, la concentración de polvo metálico de cubrimiento en la mezcla de cubrimiento se aumenta a aprox. 2,5 g/litro, por ejemplo entre 2,6 y 3,6 g/litro. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

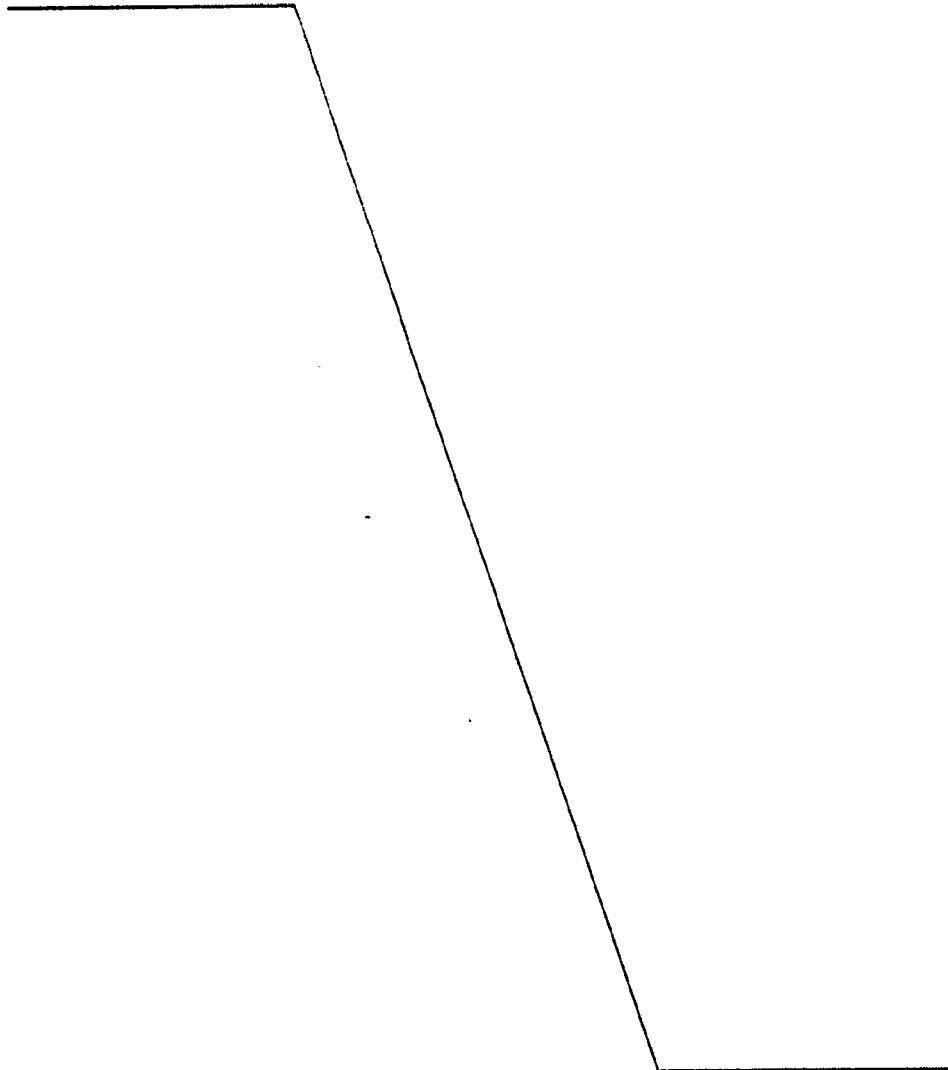
- La precedente memoria descriptiva proporciona una descripción de la naturaleza de la invención y da ejemplos específicos de los modos deseables en que puede ser llevada a efecto. - - - - -
- 20.

- No obstante, hay que entender que esto ha sido hecho con fines de ilustración más que de limitación, y que la invención revelada puede ser puesta en práctica en otras variaciones y modificaciones sin apartarse de su espíritu o al
- 25.

cance legal que se señala de manera particular en las siguien
tes reivindicaciones. - - - - -

A los efectos consiguientes, se declaran de nove
dad y propiedad para España, sus territorios y plazas de so
beranía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

5.



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento cíclico de chapado metálico, particularmente para el cubrimiento por impacto mecánico de partidas consecutivas de artículos de metal férrico sin salida de líquido, caracterizado porque comprende: - - - - -
5. a) cargar una partida de artículos de metal férrico que tienen un área superficial total conocida dentro de una zona de volteo; - - - - -
10. b) cargar una masa de medios de impacto y una solución ácida limpiadora acuosa inorgánica en dicha zona de volteo y agitar la mezcla resultante en dicha zona de volteo hasta que los artículos están limpiados; - - - - -
15. c) añadir una sal de cobre soluble al agua a la mezcla de artículos limpiados, medios de impacto y solución ácida, y agitar la mezcla resultante en la zona de volteo hasta que el cobre metálico se deposita sobre los artículos de metal; - -
20. d) a continuación añadir a la mezcla en la zona de volteo una sal de estaño soluble al agua, y agitar la mezcla resultante de sólidos y líquido en la zona de volteo hasta que el estaño se deposita sobre los artículos de metal; - - - - -
- e) añadir un polvo de metal maleable elegido de entre el grupo formado por cinc, cadmio, latón, cobre, aluminio, estaño, plo

mo, oro y plata a la mezcla en la zona de volteo en una cantidad que es por lo menos del 1 al 75% en exceso de la cantidad de metal requerido para depositar un espesor predeterminado de dicho metal maleable uniformemente sobre dichos artí

- 5. culos de metal, y agitar la mezcla resultante de sólidos y líquido de cubrimiento en la zona de volteo, a un pH entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4 por durante un tiempo empíricamente predeterminado para proporcionar un cubrimiento de metal maleable de un espesor predeterminado sobre
- 10. dichos artículos de metal mientras el líquido de cubrimiento se empobrece; - - - - -

f) sacar el líquido empobrecido de cubrimiento de la zona de volteo y pasarlo a una zona de almacenado de líquido de cubrimiento; - - - - -

- 15. g) añadir agua de enjuagado a los artículos de metal recubiertos y medios de impacto en la zona de volteo, y agitar la mezcla para efectuar el enjuagado de los artículos de metal cubiertos; - - - - -

- 20. h) sacar el agua de enjuagado usada de la zona de volteo y pasarla a una zona de almacenado de agua de enjuagado; - - - -

i) quitar los artículos de metal cubiertos y los medios de impacto de la zona de volteo y separar los artículos de los medios; - - - - -

j) almacenar los medios separados en una zona de almacenado de medios; - - - - -

k) recuperar los artículos de metal cubiertos; y - - - - -

5. l) repartir las etapas a) a k) mientras se devuelve a la zona de volteo de la etapa a) el líquido de cubrimiento embrocado desde la zona de almacenado de líquido de cubrimiento y los medios de impacto separados desde la zona de almacenado de medios, añadiendo una cantidad de compensación de ácido limpiador para asegurar la acidez adecuada para limpiar los artículos de metal; y mientras se devuelve a la zona de volteo en la etapa g) el agua de enjuagado previamente utilizada desde la zona de almacenado de agua de enjuagado. - - - - -

10.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque substancialmente todo el cobre añadido como sal de cobre en un ciclo del proceso se deposita como cobre metálico sobre los artículos del mismo ciclo y sólo una cantidad de cobre, sin consecuencias, permanece en solución al final de la etapa c). - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque substancialmente todo el estaño añadido como sal de estaño en un ciclo del proceso se deposita como estaño metálico sobre los artículos del mismo ciclo y sólo una cantidad de estaño, sin consecuencias, permanece en solución

al final de la etapa e). - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas a) a k) se repiten durante una pluralidad de ciclos hasta que la eficiencia del proceso en la etapa e) alcanza un nivel mínimo predeterminado, momento en el cual el líquido de cubrimiento es rectificado por precipitación química del contenido de metal del mismo antes de su nuevo empleo en el proceso. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas a) a k) se repiten durante una pluralidad de ciclos hasta que la eficiencia de cubrimiento en la etapa e) determinada en términos del espesor del cubrimiento sobre los artículos de metal cubiertos recuperados se reduce a debajo del 100% y no menos del 95%, momento en que el líquido de cubrimiento es rectificado por precipitación química del contenido de metal del mismo antes de su nuevo empleo en el proceso. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el líquido de cubrimiento es rectificado por adición de un álcali al mismo, y eliminación mecánica del precipitado resultante. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte del agua de enjuagado previamente utilizada de la zona de almacenado de agua de enjuagado

se alimenta a la zona de volteo en la etapa b) de un ciclo para compensar el volumen de líquido de cubrimiento perdido en un ciclo anterior. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se alimenta agua del exterior de la zona de volteo en la etapa g) para compensar cualquier deficiencia en el volumen de agua de enjuagado. - - - - -

10. 9.- Procedimiento cíclico de cubrimiento por impacto mecánico para cubrir partidas consecutivas de artículos de metal férrico sin salida de líquido, caracterizado porque cada ciclo del proceso comprende: - - - - -

a) cargar una partida de artículos de metal férrico que tienen un área superficial total conocida dentro de una zona de volteo; - - - - -

15. b) cargar una masa de medios de impacto y una solución ácida limpiadora acuosa inorgánica en dicha zona de volteo y agitar la mezcla resultante en dicha zona de volteo hasta que los artículos están limpios; - - - - -

20. c) añadir una sal de cobre soluble al agua a la mezcla de artículos limpiados, medios de impacto y solución ácida, y agitar la mezcla resultante en la zona de volteo hasta que el cobre metálico se deposita sobre los artículos de metal; - -

d) drenar la solución ácida acuosa agotada de la zona de vol

teo y pasarla a una zona de almacenado de ácido agotado; - -

5. e) añadir agua, productos químicos promotores, ácido y un tamponador para mantener la mezcla acuosa resultante en la zona de volteo a un pH entre 2,5 y 4 agitar los artículos metálicos, medios y la mezcla acuosa hasta que se deposita una capa de estaño sobre los artículos; - - - - -

10. f) añadir un polvo de metal maleable elegido de entre el grupo formado por cinc, cadmio, latón, cobre, aluminio, estaño, plomo, oro y plata a la mezcla en la zona de volteo, en una cantidad que es por lo menos del 1 al 75% en exceso de la cantidad de metal requerido para depositar un espesor predeterminado de dicho metal maleable uniformemente sobre dichos artículos de metal y agitar la mezcla resultante de sólidos y líquido de cubrimiento en la zona de volteo, por durante
15. un tiempo empíricamente predeterminado para proporcionar un cubrimiento de metal maleable de un espesor predeterminado sobre dichos artículos de metal mientras el líquido de cubrimiento se empobrece; - - - - -

20. g) sacar el líquido de cubrimiento empobrecido de la zona de volteo y pasarlo a una zona de almacenado de líquido de cubrimiento; - - - - -

h) añadir agua de enjuagado a los artículos de metal cubiertos y medios de impacto en la zona de volteo, y agitar la mezcla para efectuar el enjuagado de los artículos de metal re-

cubiertos; - - - - -

i) sacar el agua de enjuagado usada de la zona de volteo y pasarla a una zona de almacenado de agua de enjuagado; - - -

5. j) quitar los artículos de metal cubiertos y los medios de impacto de la zona de volteo, y separar los artículos de los medios; - - - - -

k) almacenar los medios separados en una zona de almacenado de medios; - - - - -

l) recuperar los artículos de metal recubiertos; y - - - -

10. m) comenzar otro ciclo que comprenda las etapas a) a l) mientras se devuelve a la zona de volteo de la etapa a) del ciclo últimamente mencionado la solución ácida agotada de la zona de almacenado de ácido agotado, y se añade una cantidad de compensación de ácido de limpiado a la misma para asegurar

15. rar la acidez necesaria para el limpiado de los artículos de metal; se devuelve también a la zona de volteo de la etapa

a) los medios de la zona de almacenado de medios; se devuelve a la zona de volteo en la etapa e) la solución de cubrimiento agotada desde la zona de almacenado de líquido de cu

20. brimiento; y se devuelve a la zona de volteo en la etapa h) el agua de enjuagado previamente utilizada de la zona de almacenado de agua de enjuagado. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca

5. racterizado porque el metal de cubrimiento es cinc y porque substancialmente todo el cobre añadido como sal de cobre en un ciclo del proceso se deposita como cobre metálico sobre los artículos del mismo ciclo y sólo una cantidad de cobre, sin consecuencias, permanece en solución al final de la etapa c). - - - - -

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque substancialmente todo el estaño añadido como sal de estaño en un ciclo del proceso se deposita como estaño metálico sobre los artículos del mismo ciclo, y sólo una cantidad de estaño, sin consecuencias, permanece en solución al final de la etapa e). - - - - -

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la secuencia de las etapas a) a k) se repite un número de veces hasta que la eficiencia del proceso baja a un límite mínimo predeterminado, momento en el cual el líquido de cubrimiento es rectificado reduciendo el contenido de metal del mismo a menos de 20.000 ppm por precipitación con álcali y separación mecánica del precipitado resultante de la misma, y el líquido rectificado se usa en otra secuencia de las etapas a) a k). - - - - -

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal de cubrimiento es cinc, y porque la secuencia de las etapas a) a k) se repite un número de veces hasta que la eficiencia de cubrimiento determinada como

relación entre el espesor real de cubrimiento en el metal re
cubierto recuperado y el espesor de cubrimiento previsto se
reduce por debajo del 100% y no es inferior al 90%, momento
en el cual el líquido de cubrimiento es rectificado reduciendo
5. el contenido de metal del mismo a menos de 20.000 ppm por
precipitación con álcali y separación mecánica del precipita
do resultante del mismo, y el líquido rectificado se usa en
otra secuencia de etapas a) a k). - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
10. racterizado porque los artículos de metal férreo que han
de cubrirse tienen una densidad aparente entre 80 y 240 kg/
m³ y porque el metal de cubrimiento en polvo se halla presen
te en la etapa e) en una cantidad que es por lo menos 50% en
exceso sobre la cantidad de metal requerida para depositar
15. un espesor predeterminado de metal de cubrimiento sobre los
artículos de metal férreo. - - - - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque los artículos de metal férreo que han de
cubrirse tienen una densidad aparente entre 80 y 240 kg/m³ y
20. porque el metal de cubrimiento en polvo se halla presente en
la etapa e) en una cantidad suficiente para elevar la concen
tración de la mezcla de polvo de metal de cubrimiento hasta
por lo menos 2,6 gramos por litro. - - - - -

16.- "PROCEDIMIENTO CICLICO DE CHAPADO METALICO".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 9 ABR. 1977
P. A. M. CURELL SUÑOL

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Curell Suñol', written over a rectangular box. The signature is highly cursive and overlaps the box's boundaries.

mcm.

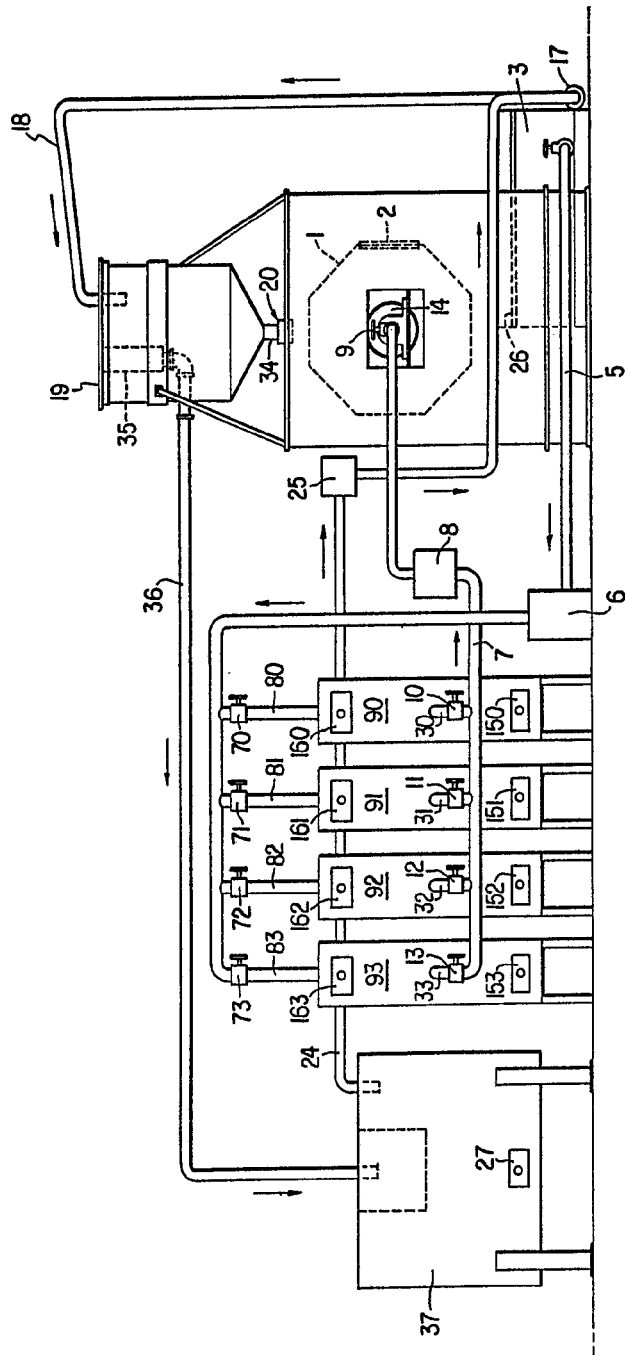


FIG. 1

BARCELONA, 9 ABR. 1977
P. A. M. CURELL SUSCO

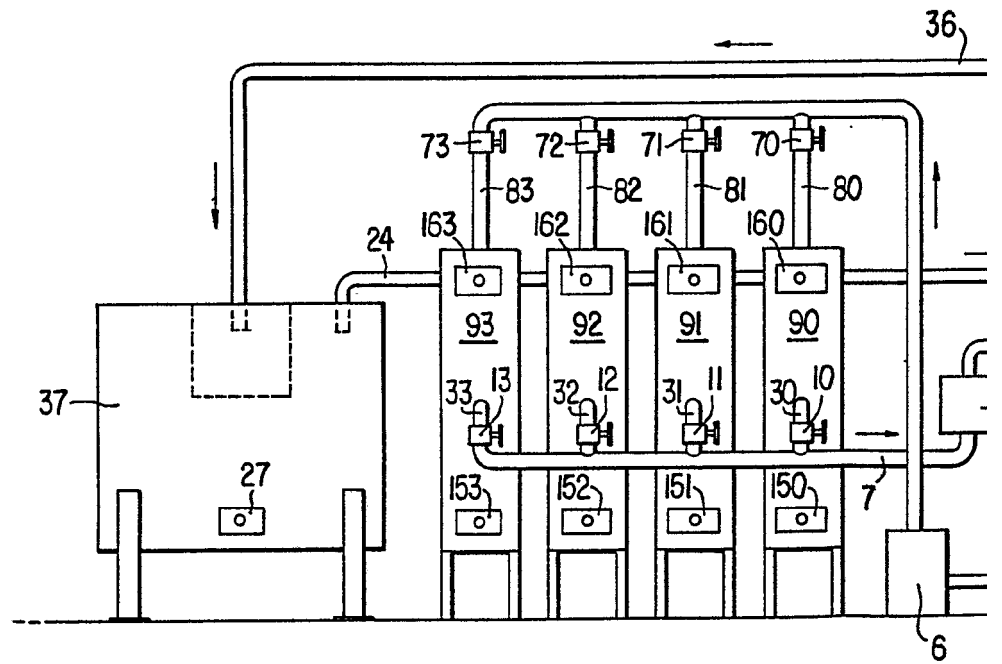
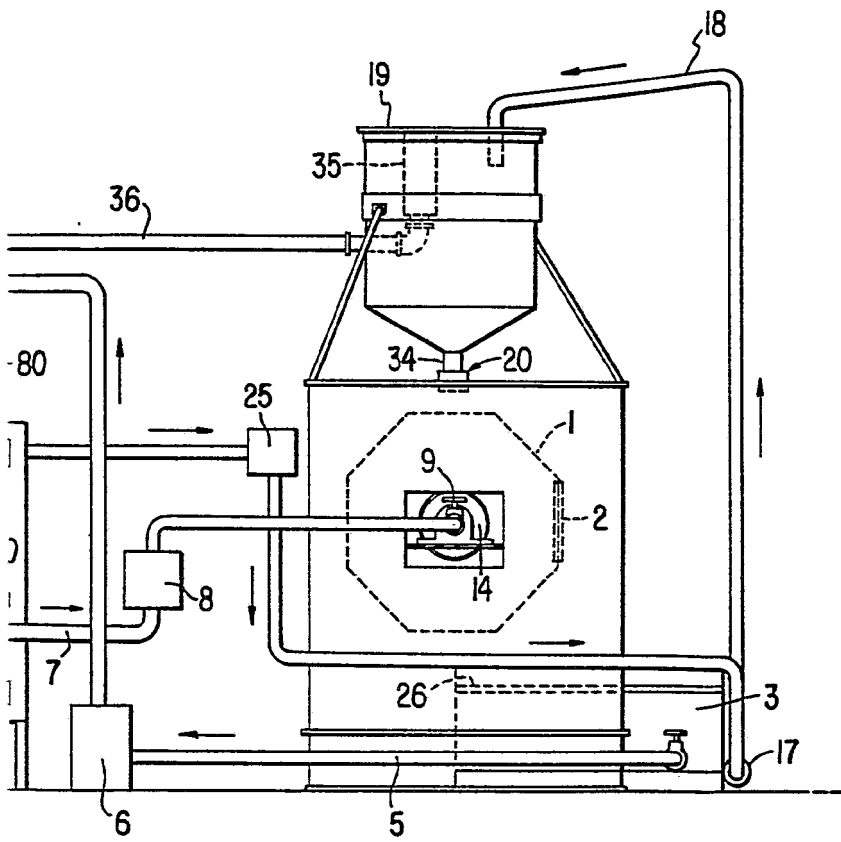


FIG. 1



BARCELONA, 9 ABR. 1977
P. A. M. CURELL SUÑER

FIG. 2

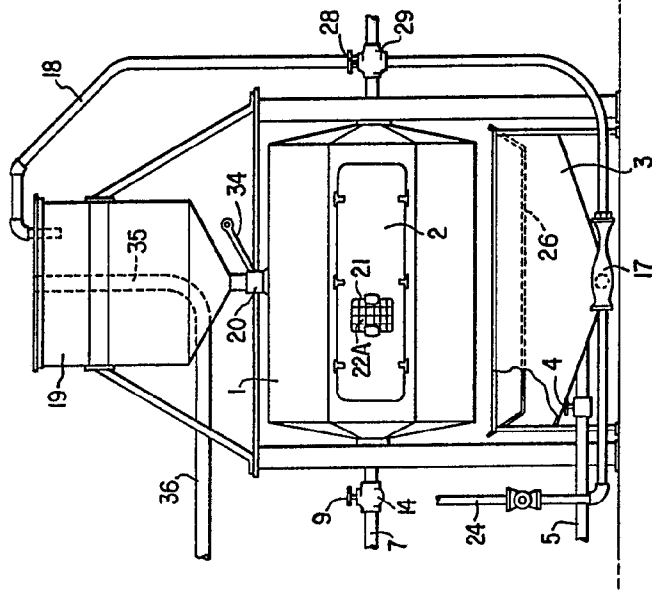


FIG. 3

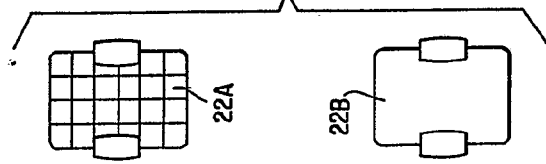


FIG. 6

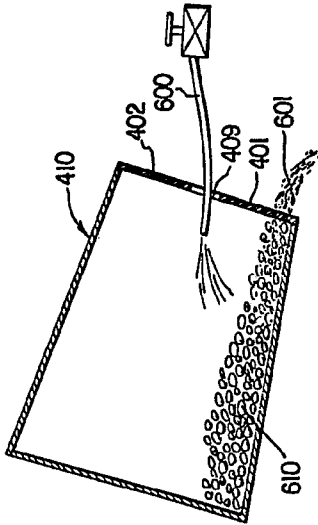


FIG. 4

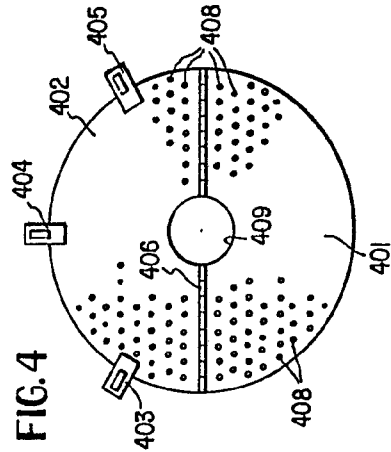
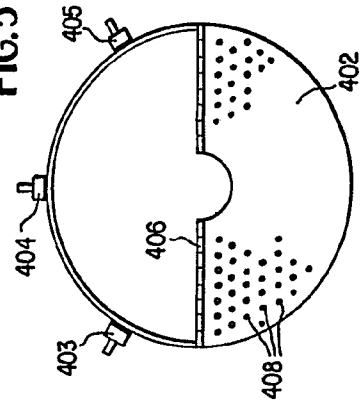


FIG. 5



BARCELONA, 9 ABR. 1972
P. A. 44. CUBEL-STROEM

WALDES KOHINOOR, INC.

FIG. 2

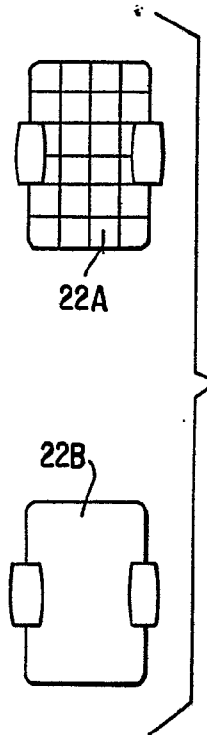
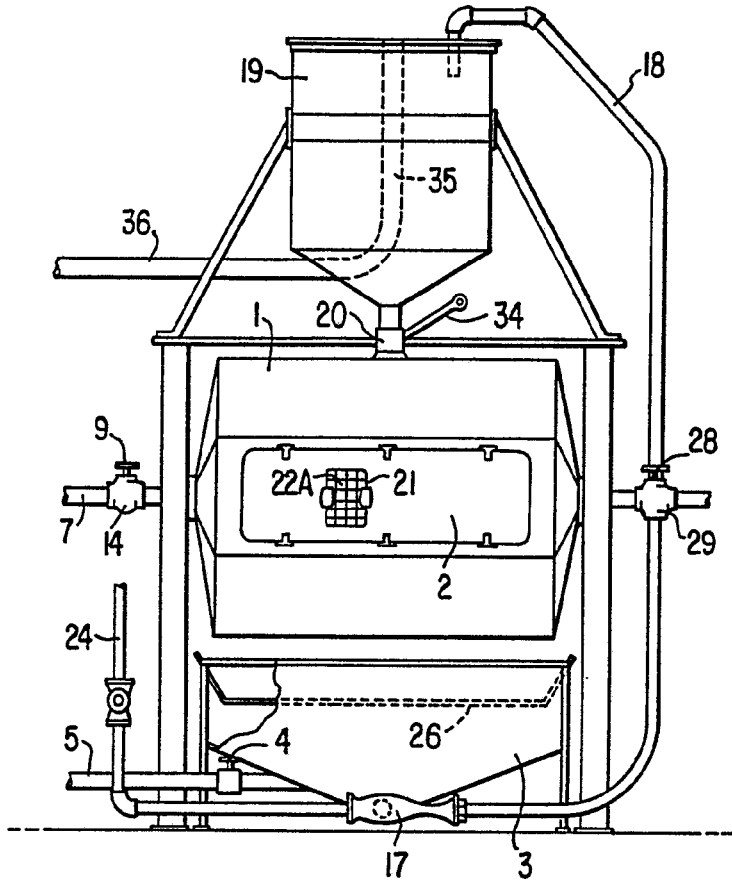


FIG. 3

FIG. 4

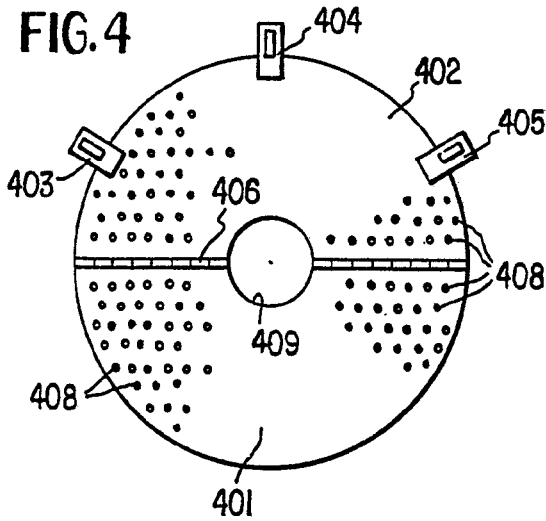


FIG. 5

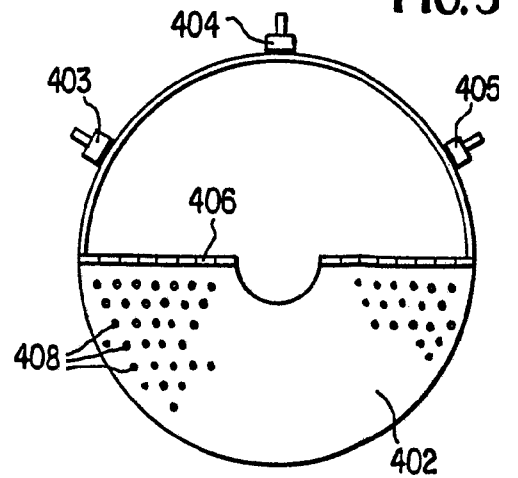


FIG. 3

FIG. 6

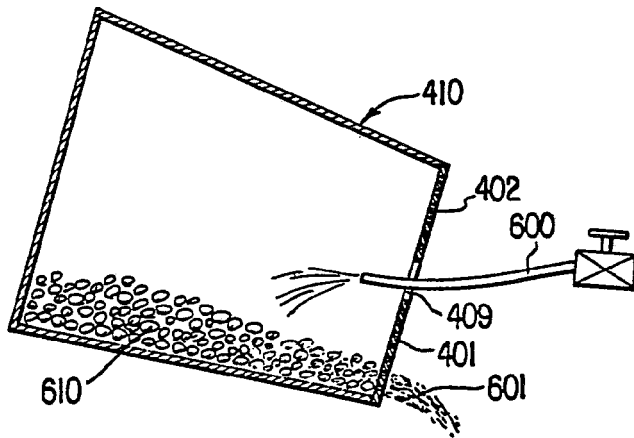
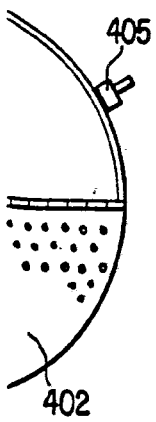


FIG. 5



BARCELONA, 9 ABR. 1977
P. A. M. CURELL SUÑER