

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

NUMERO	485.437
FECHA DE PRESENTACION	26-10-1979

AI

PATENTE DE INVENCION

<p>40 PRIORIDADES:</p>		
<p>41 NUMERO</p> <p>6/46.651</p>	<p>42 FECHA</p> <p>27-10-1978</p>	<p>43 PAIS</p> <p>Bélgica</p>
<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C 23 G 1/08</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
<p>64 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>"PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO CONTINUO DE CHAPAS DE ACERO"</p>		
<p>71 SOLICITANTE (S)</p> <p>CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES, association sans but lucratif. CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE, vereniging zonder winst- toogmerk (71/jm-Br.53948 C 1917E)</p>		
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</p> <p>47, rue Montoyer, 1040 Bruselas, Bélgica</p>		
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>Vittorino TUSSET, Jules HANCART y Philippe PAULUS</p>		
<p>73 TITULAR (ES)</p>		
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.184)</p>		

jga

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento continuo de chapas de acero, particularmente interesante en el caso en que estas chapas han sufrido previamente un tratamiento térmico que comprende un calentamiento a fuego directo y/o un enfriamiento con agua.

El decapado de las chapas de acero es bien conocido y se efectúa a menudo por vía química, por medio de ácido mineral tal como por ejemplo ácido sulfúrico o clorhídrico.

Esta operación es cara, y por esta razón se efectúa normalmente en circuito cerrado, con el inconveniente de no poder realizarse de manera continua por las razones siguientes. Durante el contacto de una chapa oxidada con una solución ácida, se produce una solubilización de los iones de hierro. La solución de decapado se carga por tanto cada vez más con iones de hierro y se empobrece en ácido hasta tal punto que, al cabo de cierto tiempo, aquélla no puede cumplir ya su función decapante. Se hace entonces necesario detener la operación para remediar esta situación, lo que se hace generalmente por utilización de una nueva solución de decapado.

Otro inconveniente del decapado de chapas de acero por medio de ácido mineral reside en el hecho de que las chapas así tratadas presentan con bastante frecuencia trazas tales como por ejemplo picaduras susceptibles de afectar a su calidad superficial.

Cuando la chapa se ha sometido al decapado, a continuación se enjuaga generalmente en una tina auxiliar con vistas a eliminar el ácido residual. Esta operación de enjuagado se efectúa normalmente también en circuito cerrado y, debido a ello, el agua utilizada se carga poco a poco de

ácido cuya concentración debe por consiguiente limitarse si se quieren mantener condiciones de enjuagado satisfactorias. De ello resulta que esta operación de enjuagado presenta también el mismo inconveniente de no poder realizarse de manera continua.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite remediar estos inconvenientes y efectuar de modo continuo el decapado y el enjuagado subsiguiente de chapas de acero, eventualmente en combinación con una operación continua de tratamiento térmico, que comprende un calentamiento a fuego directo y/o un enfriamiento con agua.

Esta invención se funda en las consideraciones siguientes relativas a la utilización, para el decapado de chapas de acero, de una solución de al menos un ácido orgánico tal como por ejemplo ácido fórmico, acético, cítrico, etc...

Se puede regular el pH de una tal solución a un valor apropiado para satisfacer las dos exigencias siguientes:

- por una parte, un valor suficientemente bajo para asegurar una cinética de reacción tal que la duración del decapado sea relativamente corta con la ventaja particular de una longitud reducida de la línea de tratamiento;
- por otra parte, un valor suficientemente elevado para que la reacción de hidrólisis de la sal orgánica pueda efectuarse con formación de un precipitado.

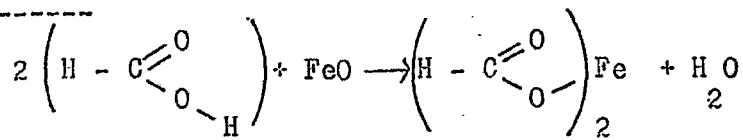
En lo que concierne a la temperatura, se puede regular ésta a fin de ajustar la velocidad de reacción al tipo de óxido a decapar.

Por otra parte, la utilización de ácido orgánico

presenta la ventaja de no dejar trazas susceptibles de afectar a la calidad de la superficie de las chapas tratadas.

En el caso del decapado por ácido fórmico, las reacciones son las siguientes, en el caso de una capa de FeO puro, por ejemplo:

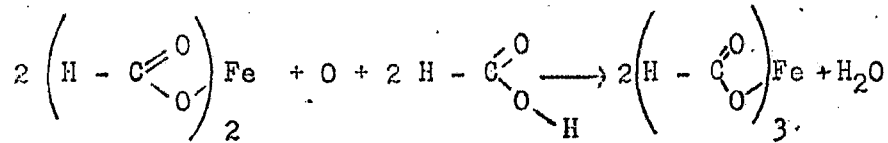
1) Decapado



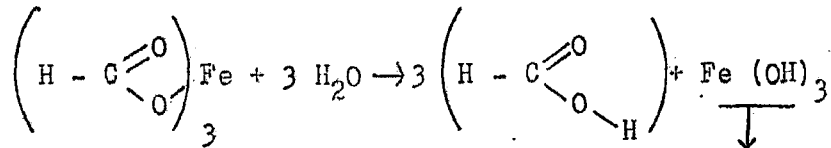
ácido fórmico

formiato ferroso

2) Oxidación del formiato ferroso a formiato férrico



3) Hidrólisis del formiato férrico



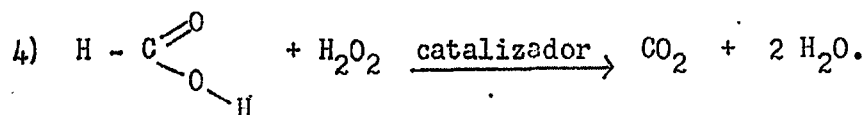
ácido fórmico precipitado

Estas reacciones 1, 2 y 3 muestran claramente que el ácido fórmico contenido en la solución de decapado durante su extracción de la tina de decapado con vistas a su recirculación se ha regenerado completamente. La única pérdida posible de ácido fórmico es por tanto únicamente consecuencia de su arrastre mecánico por la chapa que atraviesa la tina de decapado.

Estas reacciones demuestran también que no se consume en definitiva más que oxígeno y agua, añadida ésta solamente en pequeñas cantidades.

Además, en el curso de sus ensayos, la firma solicitante ha constatado de un modo totalmente inesperado que el decapado de la chapa se efectúa netamente mejor cuando la solución contiene ya una cierta cantidad de hierro.

5 En lo que concierne a la operación de enjuagado de una chapa decapada con ácido orgánico, se puede utilizar un reactivo capaz de neutralizar o con preferencia destruir este ácido a fin de permitir la realización de esta operación de manera continua. En el caso del decapado con ácido fórmico, el enjuagado de la chapa se puede efectuar con una solución que contenga agua oxigenada en presencia de un catalizador de acuerdo con la reacción siguiente:



15 Se ve que los productos de esta reacción, CO_2 y H_2O , presentan la ventaja de no ser perjudiciales para la continuación del procedimiento.

Además, el hecho de que el enjuagado pueda efectuarse en circuito cerrado suprime el problema, siempre importante, del rechazo de una solución contaminada al medio ambiente.

20 En consecuencia, el procedimiento objeto de la presente invención, para el tratamiento continuo de chapas de acero, en el que se somete la chapa a un calentamiento y un enfriamiento, y en el curso de al menos una de cuyas fases se produce sobre la chapa una capa de óxido, se caracteriza esencialmente por el hecho de que se pone dicha chapa en contacto con una solución de al menos un ácido orgánico cuyo pH se mantiene entre un valor mínimo de 1,5 y un valor máximo de 4, y cuya temperatura se mantiene por encima de un

valor mínimo T_m dado por la fórmula:

$$T_m = 20 + (\text{pH} - 1,5) \times 32,$$

donde pH es el valor al que se mantiene el pH de la solución de decapado, y por el hecho de que dicha solución contiene
5 hierro en cantidad superior a 50 mg. por litro, y con preferencia superior a 100 mg. por litro.

De acuerdo con la invención, el o los ácidos orgánicos que componen la solución poseen ventajosamente las características dadas a continuación:

- 10
- no poseen ningún átomo de halógeno;
 - poseen un pK inferior a 5. Es sabido que $\text{pK} = -\log K$, donde $K =$ constante de acidez.

Como se ha dicho ya en las consideraciones preliminares, el valor del pH debe ser superior a 1,5 para obtener
15 un precipitado filtrable de hidróxido de hierro e inferior a 4 para que la velocidad de decapado no sea demasiado pequeña, es decir superior a $5 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg.}$ (pérdida de peso).

En el caso en que el ácido orgánico es el ácido fórmico, se mantiene ventajosamente el pH de la solución de
20 decapado en un valor comprendido entre 1,5 y 4, y con preferencia entre 2,6 y 3,6, y se mantiene la temperatura de esta solución en un valor superior a 40°C .

En el caso de chapas laminadas en caliente, las cuales están recubiertas normalmente de una capa de óxido
25 gruesa, puede ser ventajoso efectuar el decapado en varias tinajas sucesivas por medio de soluciones separadas de las cuales al menos una tiene un pH comprendido entre 1,5 y 4, una temperatura superior a 40°C y un contenido de hierro superior a 50 mg/litro. Una modalidad ventajosa consiste en hacer circular la solución de tina en tina en el mismo sentido
30

que la chapa, de tal manera que la última tina responde a las condiciones de la invención.

5 De acuerdo con una primera modalidad de la invención, se recircula la solución de decapado favoreciendo la descomposición de la sal de hierro en hidróxido así como su precipitación en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y eliminando a continuación este precipitado por una operación conocida tal como decantación, evaporación o con preferencia filtración o centrifugación.

10 De acuerdo con una segunda modalidad de la invención, se añade a la solución un agente oxidante, con preferencia agua oxigenada (H_2O_2) y se mantiene la concentración de agente oxidante de esta solución entre un límite inferior igual al valor necesario para que al menos el 80% de los iones ferrosos contenidos en esta solución se oxiden a 15 iones férricos y un límite superior igual a 10 veces, y con preferencia 2 veces, el valor de dicho límite inferior.

De acuerdo con otra modalidad de la invención, se facilita la precipitación, sea por adición de un coagulante-floculante apropiado, con preferencia orgánico, sea por 20 electro-coagulación.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la invención, se añade un agente humectante a la solución de decapado.

25 Se ha encontrado también ventajoso, de acuerdo con la invención, añadir un inhibidor de corrosión a la solución de decapado.

30 La capa de óxido que recubre la superficie de la chapa de acero se provoca eventualmente, al menos en parte, por un calentamiento en un horno de fuego directo y/o por un enfriamiento con agua, por ejemplo una inmersión en un baño acuoso,

llevado con preferencia a una temperatura superior a 75°C.

Antes de entrar en contacto con la solución de decapado, la chapa se somete ventajosamente, de acuerdo con la invención, a una operación de precalentamiento.

5 Se ha comprobado que es ventajoso igualmente utilizar la solución de decapado como medio de enfriamiento, por ejemplo como baño de temple.

10 En lo que concierne a la operación de depuración de la solución de decapado, se puede indicar que la preferencia marcada para la filtración o la centrifugación se justifica en la medida en que la decantación se considera como lenta y como exigente de volúmenes importantes, y en la medida en que la evaporación se considera productora de depósitos difíciles de quitar.

15 La elección entre la filtración y la centrifugación puede venir determinada por diversos factores, entre los cuales se cuentan el coste de las inversiones, el coste del mantenimiento, el espacio disponible, etc.

20 Debe indicarse que el caudal de la solución de decapado a purificar con vistas a su recirculación depende de las condiciones en que se ha efectuado el tratamiento térmico, de la cinética de decapado y de la concentración admisible de precipitado de hierro en la solución.

25 De acuerdo con una modalidad de la invención, el enjuagado de la chapa después del decapado se efectúa con recirculación del agua de enjuagado de manera continua, sometiéndola a una operación de neutralización o de destrucción química del ácido residual.

30 De acuerdo con otra modalidad de la invención, se neutraliza químicamente el ácido fórmico contenido en la so

lución de enjuagado, añadiendo a esta solución un reactivo tal como hidróxido de hidrazina con formación de un compuesto soluble.

5 Esta reacción con la hidrazina es instantánea, y la adición de una cantidad pequeña de este reactivo aumenta rápidamente el valor del pH de la solución.

10 Esta modalidad puede ser ventajosa en el caso de que se deseara disminuir rápidamente el contenido de ácido orgánico libre sin introducir en el sistema un compuesto inorgánico.

15 De acuerdo con todavía otra modalidad de la invención, se destruye químicamente el ácido fórmico contenido en la solución de enjuagado añadiendo a esta solución agua oxigenada y un catalizador tal como por ejemplo cobre o hierro.

Como ya se ha dicho anteriormente, esta última modalidad presenta el interés de que los dos compuestos producidos por la reacción, es decir CO_2 y H_2O , no son perjudiciales para la prosecución del procedimiento.

20 Sin embargo, como el agua oxigenada es un oxidante poderoso que puede, en ciertas condiciones, oxidar la chapa, interesa eliminar el agua oxigenada en exceso antes de recircular la solución tratada.

25 A este fin, de acuerdo con la invención, se acelera la descomposición natural del agua oxigenada por agitación en presencia de catalizadores metálicos.

30 Para realizar este objetivo, se puede añadir al reactor de destrucción por oxidación del agua oxigenada, un reactor auxiliar, lo que permite aumentar el rendimiento de la reacción de oxidación, eliminar el agua oxigenada exce-

-dentaria y obtener una mayor facilidad de maniobra (posibilidad de puesta fuera de circuito de uno de los reactores).

Igualmente, de acuerdo con la invención, se deja ventajosamente un poco de agua oxigenada en el agua recirculada, con objeto de destruir directamente el ácido orgánico sobre la chapa sin oxidar ésta última.

La presente invención tiene igualmente por objeto una chapa fabricada de acuerdo con el procedimiento descrito arriba. Esta chapa presenta las ventajas de poseer una gran resistencia a la corrosión sin que sea necesario protegerla por medio de una película de aceite, así como una gran aptitud para la fosfatación y para el pintado después de su formación.

Las aplicaciones numéricas que siguen se dan a título de ejemplo no limitante, para hacer comprender mejor las modalidades de una operación de tratamiento conforme a la presente invención (los ejemplos de acuerdo con la invención están identificados por un asterisco, y los ejemplos que no corresponden a la invención deben estar último a condiciones que se salen de los límites de pH, de temperatura o de contenido de hierro.

EJEMPLO 1: Elección del ácido.

Chapa de acero calentada en un horno a fuego directo ligeramente oxidante hasta 550°C, y luego en atmósfera N₂/H₂ (5% H₂) hasta 750°C; mantenimiento a 750°C durante 1 minuto. Enfriamiento por templado bajo chorros de agua hasta 60°C. Recalentamiento a 280°C en atmósfera del mismo gas y mantenimiento a esta temperatura durante 1 minuto. Reenfriamiento en la atmósfera indicada hasta 120°C, y templado posterior en agua. Espesor de óxido: 70 micrometros.

Condiciones de decapado: Regulación para tener un tiempo de decapado de 10 a 15 seg; enjuagado simple con agua.

	Acido	pH	T ^o	Contenido de hierro en el baño	Observaciones
5	Clorhídrico	3	60	100 mg/l	Trazas amarillas después del enjuagado
10	Sulfúrico	3	60	"	Picaduras de corrosión en el curso del almacenamiento
15	Nítrico	3	60	"	Reoxidación inmediata de la chapa

Ninguno de estos ácidos minerales de una superficie aceptable.

Acidos orgánicos: Ensayos en baño mantenido a 85°C.

	Nombre	pK 20°C	pH del baño	Contenido de hierro en el baño	Observaciones
20	* Fórmico	3,75	2,65	250 mg/l	Chapa perfectamente blanca; ausencia de corrosión en el curso del almacenamiento
	* Acético	4,75	2,4	"	
	* Oxálico	1,23	2,9	"	
	* Cítrico	3,14	2,7	"	
25	Metilamino benzoico	5,1	2,6	"	Decapado insuficiente.
	Tricloroacético	2,85	2,8	"	Picaduras de corrosión en el curso del almacenamiento

CONCLUSIONES: Las chapas decapadas con los ácidos minerales convencionales son muy difíciles de enjuagar y presentan defectos de superficie después del almacenamiento. Sucede lo mismo para los ácidos orgánicos que tienen un radical halógeno.

Por el contrario, las chapas decapadas con ácidos orgánicos no presentan ataque ulterior, pero el pK de estos ácidos debe ser inferior a 5 para que el tiempo de decapado permanezca razonable.

Entre los ácidos orgánicos que presentan estas condiciones, el ácido acético y el ácido fórmico son los más comunes y de coste más bajo. El ácido fórmico presenta una ventaja adicional, debido a que forma con el agua un azeótropo a 107,1°C, lo que quiere decir que incluso a la ebullición, la fase vapor de una solución diluida es siempre más rica en agua que en ácido.

Los ejemplos siguientes se han realizado con ácido fórmico, pero su extensión a los otros ácidos, tal como se reivindica, no se sale del marco de la invención.

EJEMPLO 2: Efecto del pH

Chapa de acero recocida a 900°C, en atmósfera protectora ($N_2 + 5\% H_2$) y enfriada rápidamente por inmersión en un baño de agua hirviente. Espesor de la capa de óxido: 80 nanómetros (nm). Velocidad de decapado (V) en una solución de ácido fórmico cuya temperatura se mantiene a 100°C:

$$V = 4 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 4,2$$

$$* V = 6 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 4$$

$$* V = 21,5 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 3,5$$

$$* V = 40 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 2,9$$

$$* V = 44 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 2,7$$

$$* V = 57 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 2,4$$

$$* V = 98 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg para pH} = 1,85$$

Concentración de
hierro mantenida en
las proximidades de
250 mg/litro

5

EJEMPLO 3: Efecto del contenido de hierro en la solución.

Chapa de acero recocida a 700°C en atmósfera protectora ($N_2 + 5\% H_2$) y enfriada rápidamente por inmersión en un baño de agua hirviente.

10

Espesor de la capa de óxido: 30 nanometros.

Decapado en solución de ácido fórmico de pH 3,5 a 100°C

15

Contenido de hierro en el baño, mg/litro	Reflectividad de la superficie decapada en % referido a la de la chapa de partida
10	40 %
20	60 %
40	80 %
* 60	100 %
* 150	120 %
* 250	140 %
* 400	150 %
* 500	150 %

20

25

30

13119

Se constata que, de modo inesperado, se requiere un contenido mínimo de hierro en el baño para que la chapa obtenida sea al menos tan brillante como la chapa de partida.

EJEMPLO 4: Efecto de la temperatura del baño.

Chapa de acero recocida a 850°C en atmósfera protectora ($N_2 + 5\% H_2$) y enfriada rápidamente por inmersión en un baño de agua hirviente.

5 Espesor de la capa de óxido: 60 nanómetros.

Contenido de hierro en el baño, mantenido en las proximidades de 100 mg/litro.

	Temperatura del baño (°C)	Velocidad de de- capado en mg/m^2 \times seg	Valor del parámetro $20 + 32 (pH - 1,5)$	
	1,85	15	4	31,2
	* 1,85	41	6	31,2
	2,5	43	4,5	52
	* 2,5	60	10	52
10	3,5	75	3	84
	* 3,5	90	15	84

20 Se constata que la velocidad de decapado mínima de $5 mg/m^2 \times seg$ se alcanza sólo si la temperatura es a la vez superior a 40°C y a un valor dado por $T_{min} = 20 + 32 (pH - 1,5)$.

EJEMPLO 5

25 Chapa laminada en caliente; espesor de la capa de óxido, 10 micras. Decapado en una solución de pH 1,86 y a 100°C; 400 mg/litro de hierro en solución. Velocidad de decapado, $100 mg/m^2 \times seg$.

EJEMPLO 6

30 Chapa de acero laminada en frío; espesor = 0,8 mm.

Recocido continuo con calentamiento a fuego di-

recto hasta 500°C en 15 segundos, y a continuación mediante tubos radiantes en atmósfera de $N_2/5\% H_2$ hasta 710°C en 40 segundos. Mantenimiento durante 40 segundos a 710°C en atmósfera N_2/H_2 (5% H_2). Enfriamiento rápido por inmersión en un baño acuoso a 95°C, hasta que la chapa se encuentra a 150°C. Recalentamiento a 450°C en 15 segundos en atmósfera del mismo gas (H_2/N_2). Mantenimiento a 450°C durante 35 segundos en atmósfera del mismo gas (H_2/N_2). Reenfriamiento en una solución de ácido fórmico de 500 mg/litro a 98°C durante 15 segundos, pH = 2,9, contenido de hierro = 250 mg/litro. Enjuagado y cepillado.

La chapa estaba limpia a la salida del tratamiento.

EJEMPLO 7

Chapa de acero laminada en frío. Espesor = 0,8 mm.

Recocido continuo con calentamiento a fuego directo, ligeramente oxidante hasta 600°C, y luego en atmósfera protectora ($N_2 + 5\% H_2$) hasta 710°C en 30 segundos. Mantenimiento durante 40 segundos a 710°C en atmósfera H_2/N_2 (5% H_2). Reenfriamiento rápido mediante chorros de gas de la misma atmósfera hasta que la chapa se encuentra a 450°C. Mantenimiento a 450°C durante 180 segundos en atmósfera de H_2/N_2 . Reenfriamiento a 300°C en 20 segundos en atmósfera de H_2/N_2 . Inmersión en una solución de ácido fórmico a 98°C durante 20 segundos, pH = 2,9; contenido de hierro: 400 mg/litro. Enjuagado y cepillado.

La chapa estaba limpia a la salida del tratamiento y no ha presentado picadura alguna de corrosión después de 2 meses de almacenamiento.

EJEMPLO 8

Chapa de acero laminada en frío; espesor: 0,8 mm. Calentamiento en atmósfera de $N_2 + 5\%H_2$ hasta $710^{\circ}C$. Mantenimiento a $710^{\circ}C$ durante 40 segundos. Enfriamiento con chorros de agua hasta $80^{\circ}C$. Decapado durante 5 segundos en una solución de ácido fórmico de $pH = 3$ y a una temperatura de $80^{\circ}C$ con un contenido de hierro de 300 mg/litro. Enjuagado y agitación. Seguidamente, secado. Recalentamiento hasta $450^{\circ}C$ en atmósfera H_2/N_2 . Mantenimiento a esta temperatura durante 1 minuto. Enfriamiento por chorros de aire hasta $200^{\circ}C$. Inmersión en agua fría hasta $40^{\circ}C$. La chapa estaba limpia a la salida del tratamiento y no ha presentado picadura alguna de corrosión después de 2 meses de almacenamiento.

EJEMPLO 9

a) Condiciones de tratamiento térmico

Calentamiento en un horno a fuego directo. Velocidad de la chapa: 0,1 m/seg. Anchura de la chapa: 0,15 m. Temperatura de la chapa: $800^{\circ}C$ a la entrada del enfriamiento. Espesor de la chapa: 1,24 mm.

b) Condiciones de tratamiento de enfriamiento y de decapado.

Temperatura del baño: $98^{\circ}C$; volumen útil del baño: 1500 litros. Recorrido de la chapa en el baño: 4,40 m; pH del baño: 2,9, por adición de 500 mg/litro de ácido fórmico y contenido de hierro en el baño = 600 mg/litro, estabilizado por filtración y adición de H_2O_2 a razón de 200 mg/litro.

Habida cuenta de las condiciones de tratamiento

térmico y de decapado, se ha observado que el baño permanecía estable en pH y en contenido de hierro mediante la filtración de 2 litros/segundo con filtros de malla de 3 micras.

5 La figura adjunta, que se da a título de ejemplo no limitativo, representa un modo de realización de una instalación de decapado continua conforme a la presente invención.

10 La chapa oxidada a tratar 1 atraviesa la tina de decapado 2 y la tina de enjuagado 3 siguiendo un camino impuesto por las poleas de guía 4, 5, 6, 7 y sale de la tina 3 en estado limpio pasando por una última polea de guía 8.

15 Durante su entrada en la tina de decapado 2, la chapa pasa entre los rodillos de estanqueidad 9 y durante su salida, entre otros rodillos de estanqueidad 10. La pared superior 11 de la tina 2 es una pared de doble envolvente y con aletas de condensación. Esta doble envolvente sirve para la circulación de agua de refrigeración, que entra siguiendo la flecha 12 y sale siguiendo la flecha 13. El decapado por medio de una solución de ácido fórmico se efectúa mediante una serie de pulverizadores 20 14, 15, 16, y antes de salir de la tina 2 la chapa pasa entre rodillos de secado 17.

25 La solución de decapado a recircular se extrae de la tina 2 por la tubería 18, pasa a un depósito 19 y, desde éste, es enviada por la bomba 20 a una instalación doble de filtrado 21 a la salida de la cual es enviada, sea a la tina 2 según la flecha 22, sea al depósito 19 30 siguiendo la flecha 23, con ayuda de las válvulas 24 y 25.

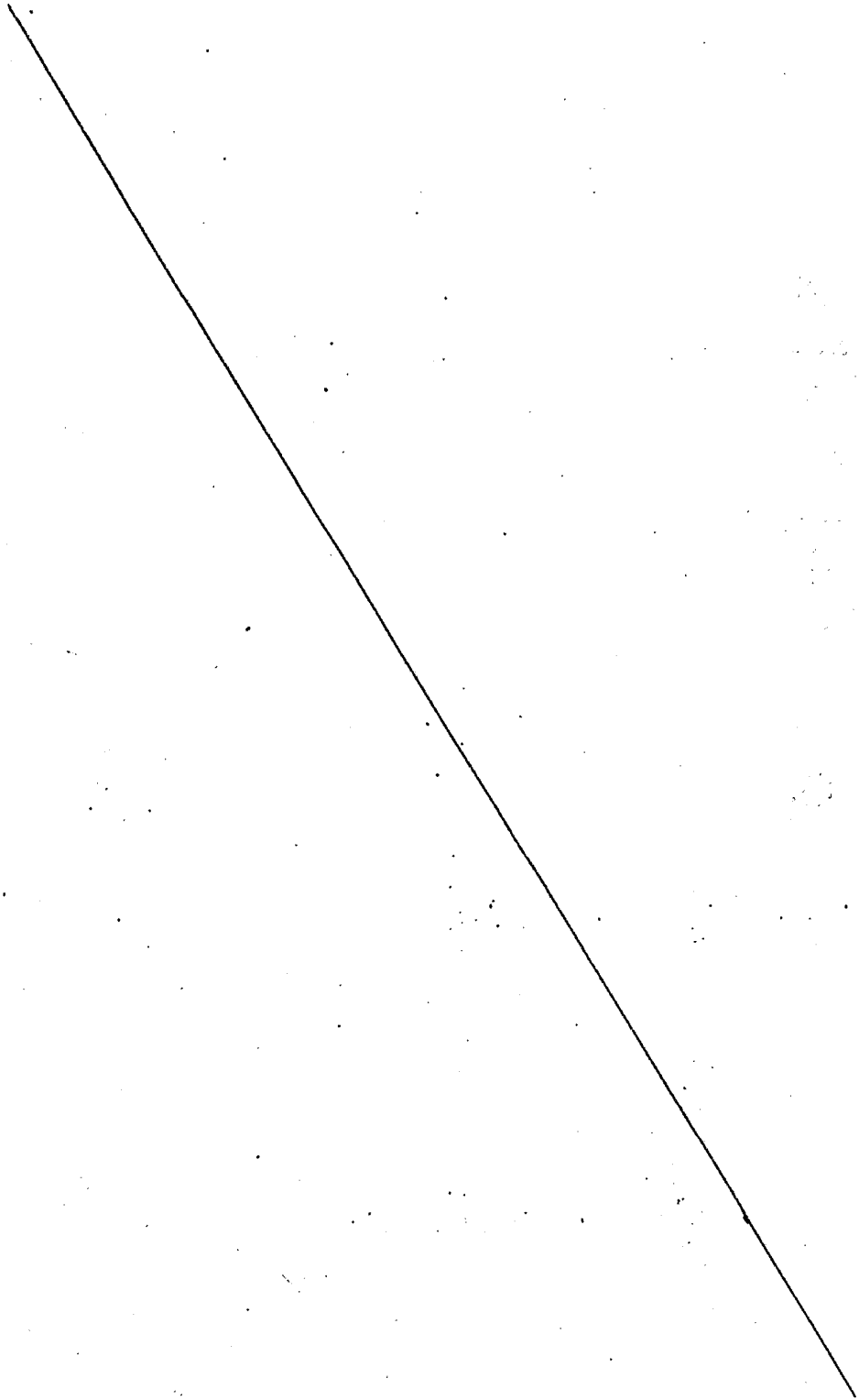
El depósito 19 está equipado con una reserva de ácido 26, un dispositivo 27 de aporte de agua que proviene eventualmente del enjuagado, un medidor de pH 28 y un sistema de precalentamiento 29 para mantener condiciones óptimas de recirculación. Después de haber salido de la tina de decapado 2 al pasar entre los rodillos de estanqueidad 10, la chapa decapada entra en la cuba de enjuagado 3 en donde pasa sucesivamente entre dos series de pulverizadores 30, entre dos cepillos 31 y de nuevo entre dos series de pulverizadores 32. La chapa así enjuagada sale de la tina 3 pasando entre dos rodillos secadores 33 y por una batería de secado al aire 34, antes de alcanzar la última polea de guía 8.

La solución de enjuagado a recircular se extrae de la tina 3 por la tubería 35, pasa a un depósito 36, y una parte de esta agua es enviada por la bomba 37 a una instalación doble de filtrado 38, y luego a una instalación de eliminación del ácido fórmico que comprende una tina 39 de destrucción del ácido fórmico con agua oxigenada introducida en 40 y una tina auxiliar 41 de eliminación del agua oxigenada excedentaria, y finalmente al depósito 36. Una bomba 42 asegura el transporte del agua de enjuagado purificada desde el depósito 36 hasta la tina 3 siguiendo la flecha 43.

El depósito 36 está equipado con un sistema de precalentamiento 44 para mantener condiciones óptimas de recirculación.

En la instalación descrita arriba, la puesta en contacto de la chapa de acero con la solución de decapado se efectúa por proyección mediante pulverizadores, pero

-aquella puede efectuarse igualmente por inmersión en un baño adecuado.



- REIVINDICACIONES -

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

10 1ª.- Procedimiento de tratamiento continuo de chapas de acero, en el que se somete la chapa a un calentamiento y a un enfriamiento, y en el curso de al menos una de las fases del cual se produce sobre la chapa una capa de óxido, caracterizado por el hecho de que se pone dicha chapa en contacto con una solución de al menos
15 un ácido orgánico cuyo pH se mantiene entre un valor mínimo de 1,5 y un valor máximo de 4, y cuya temperatura se mantiene por encima de un valor mínimo T_m dado por la fórmula:

20
$$T_m = 20 + (pH - 1,5) \times 32,$$

25 en la que pH es el valor al que se mantiene el pH de la solución de decapado, y por el hecho de que dicha solución contiene hierro en cantidad superior a 50 mg por litro.

 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el o los ácidos orgánicos que componen la solución no poseen ningún átomo de halógeno.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u

otra de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que el o los ácidos orgánicos que componen la solución poseen un $pK < 5$ ($pK = -\log K$, $K =$ constante de acidez).

5

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que la velocidad de decapado es superior a $5 \text{ mg/m}^2 \times \text{seg}$ (pérdida de peso).

10

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que la solución contiene hierro en cantidad superior a 100 miligramos por litro.

15

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el ácido orgánico es el ácido fórmico, por el hecho de que se mantiene el pH de la solución de decapado en un valor comprendido entre 1,5 y 4 y con preferencia entre 2,6 y 3,6, y por el hecho de que se mantiene la temperatura de esta solución en un valor superior a 40°C .

20

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el decapado en varias tinas sucesivas por medio de soluciones separadas de las cuales al menos una tiene un pH comprendido entre 1,5 y 4, una temperatura superior a 40°C , y un contenido de hierro superior a 50 miligramos por litro.

25

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que se añade a la solución de decapado un agente oxidante, con preferencia agua oxigenada (H_2O_2), y por el

30

13119

5 hecho de que se mantiene la concentración de agente oxidante de esta solución entre un límite inferior igual al valor necesario para que al menos el 80% de los iones ferrosos contenidos en esta solución se oxiden a iones férricos y un límite superior igual a 10 veces, y con preferencia 2 veces, el valor de dicho límite inferior.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que la operación de decapado va seguida por un enjuagado de la chapa, y este enjuagado se efectúa con recirculación del agua de enjuagado de modo continuo sometiéndola a una operación de neutralización o de destrucción química del ácido residual.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que, en el caso en que el ácido orgánico de decapado es el ácido fórmico, se destruye químicamente el ácido fórmico contenido en la solución de enjuagado añadiendo a esta solución agua oxigenada y un catalizador tal como por ejemplo cobre o hierro.

20

11ª.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO CONTINUO DE CHAPAS DE ACERO".


Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

25

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

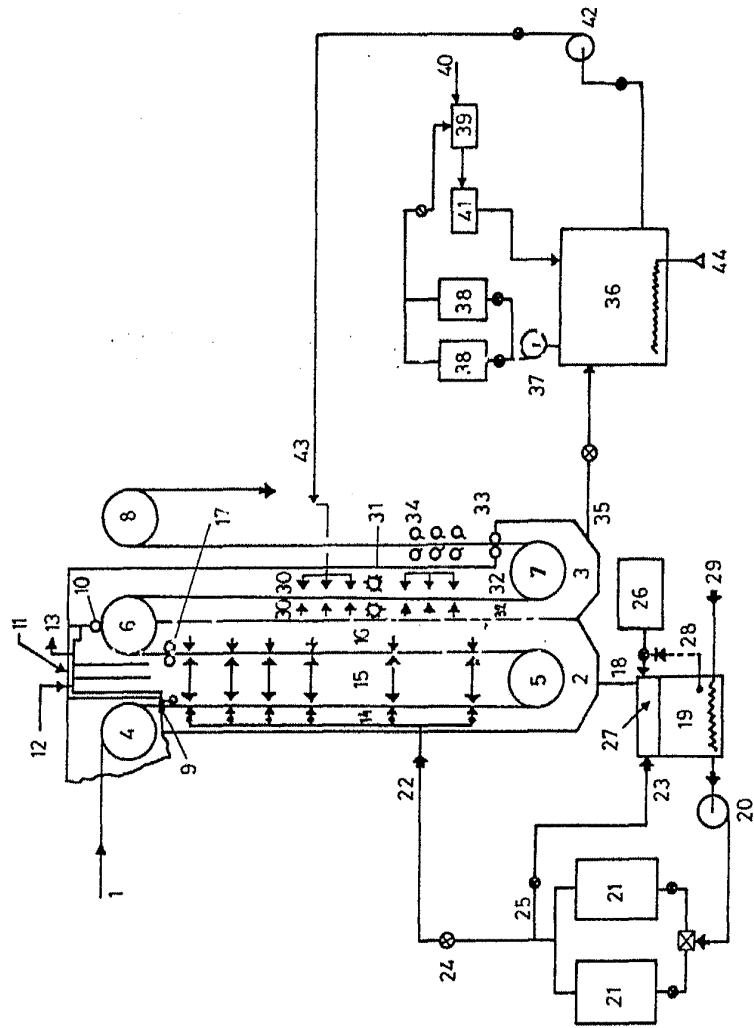
Madrid, 21.NOV.1979

P.A.

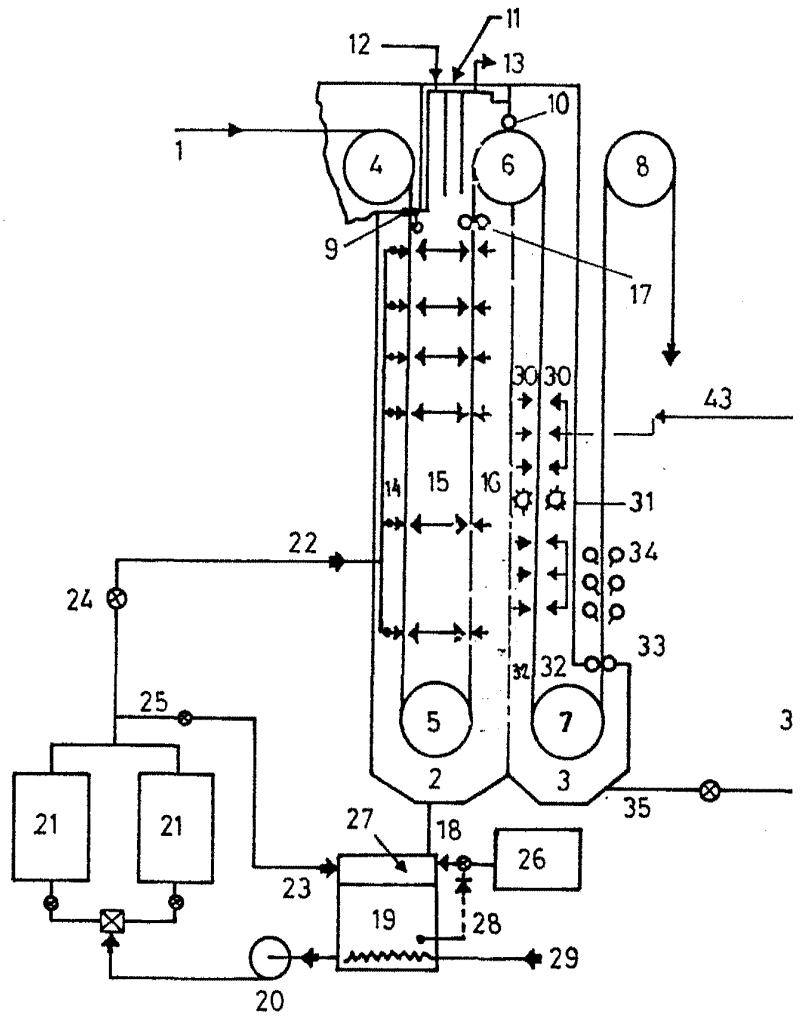
Fernando de Elizaburu
Per Poder 

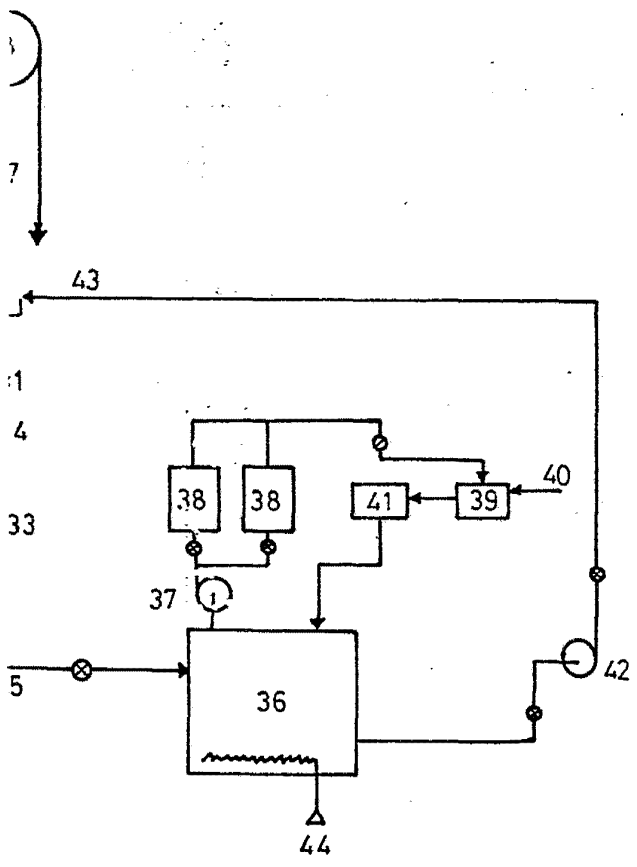
13119

fb.



Fernando de Eizaburu
Por Redar.





Fernando de Elizabury
Por Recier.