



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 783**

51 Int. Cl.:
C25D 17/10 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04816453 .7**
86 Fecha de presentación : **21.12.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1702090**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Instalación para depósito de zinc.**

30 Prioridad: **31.12.2003 FR 03 15595**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Coventya S.A.S.**
51, rue Pierre
92110 Clichy, FR

72 Inventor/es: **Gonzalez, François;**
Pommier, Nicolas;
Thiery, Lionel y
Duprat, Jean-Jacques

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 290 783 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Instalación para depósito de zinc.

5 La presente invención se refiere a las instalaciones electrolíticas de depósitos de zinc o aleaciones de zinc superiores a 70% de zinc sobre una pieza.

10 La solicitud de Patente de WO 01/96631 de los inventores William Eckles y Robert Frischauf de Taskem INC. da a conocer un procedimiento para el depósito alcalino electrolítico de zinc-níquel utilizando una membrana perfluorada para intercambio de cationes. Una membrana de intercambio de cationes no permite el paso de los iones más que en un único sentido, desde el anolito hacia el catolito bajo el efecto del campo eléctrico. Solamente los cationes acompañados de su agua de solvatación pueden migrar hacia el catolito. Por el contrario, los aniones presentes en el catolito no pueden emigrar hacia el anolito. Estas membranas son frágiles y particularmente costosas. Su utilización en los medios industriales impone muchas precauciones para que las cubas o aparatos de electrólisis no averíen la pared de dichas membranas.

15 La técnica desarrollada en la Patente WO 01/96631 genera igualmente la acumulación en el catolito de los aniones no deseables tales como sulfatos, carbonatos y los iones hidróxilo. Los sulfatos provienen de la alimentación del baño en níquel por el sulfato de níquel y los carbonatos son provocados por la absorción por la sosa del gas carbónico ambiente. Los iones hidróxido provienen de la reacción de reducción del agua provocada principalmente por la falta de rendimiento farádico en el cátodo del depósito de zinc o de zinc aleado. Esta argumentación de la concentración en iones hidróxilos provoca una degradación prematura de los aditivos orgánicos presentes en los baños de depósito que conduce a la disminución de rendimiento catódico del baño y a una degradación del aspecto de las piezas tratadas.

20 Se comprueba de este modo una disminución de la productividad a lo largo del tiempo. Es por ello que para obtener un mismo grosor de recubrimiento en un baño de zinc níquel, se necesita una duración de depósito de dos horas treinta minutos después de un año de funcionamiento mientras que la instalación efectúa este depósito al principio de su puesta en marcha en una hora y treinta minutos.

25 Para recuperar la productividad inicial, es necesario descarbonatar, desulfatar y cortar el baño para disminuir la concentración de iones hidróxilo que es superior a 160 g/L después de 4 meses de funcionamiento. La operación de corte consiste en la eliminación de una fracción del baño (aproximadamente de 10 a 20%) y la renovación por el electrolito nuevo (conteniendo la concentración óptima de iones hidróxilo). Estas etapas son costosas en inversión y en energía.

30 La presente invención reduce estos inconvenientes. Permite mantener la productividad a lo largo del tiempo. Gracias a la transferencia de los aniones hacia el anolito permite disminuir la frecuencia de las operaciones de descarbonatación y de desulfatación. Además ya no es necesario cortar los baños a causa del exceso de salinidad.

35 La invención tiene por lo tanto por objeto una instalación para el depósito de zinc o aleaciones de zinc superiores al 70% de zinc en masa con, como mínimo, otro metal escogido entre el hierro, cobalto, níquel y manganeso sobre una pieza comprendiendo:

40 a) una cuba subdividida por un separador no conductor de la electricidad en un compartimento catódico y un compartimento anódico.

45 b) la pieza está sumergida en un catolito acuoso de pH alcalino contenido en el compartimento catódico y comprendiendo iones zincato y eventualmente iones como mínimo de otro metal distinto al zinc, y

50 c) un anolito acuoso de pH alcalino contenido en el compartimento anódico y que rodea un ánodo de metal insoluble dentro del anolito, caracterizado porque

55 d) el separador está realizado en un material con poros abiertos. Se comprende por poros abiertos o porosidad abierta al conjunto de los poros que comunican con la superficie del material.

60 Un material de poros abiertos tal como politetrafluoretileno o una poliolefina preferentemente de polipropileno pero también polietileno o una cerámica porosa, son materiales permeables al agua, mucho menos costosas que las membranas de intercambio de iones mucho más resistentes debiéndose comprender que se escogerán materiales preferentemente resistentes a pH alcalino. Mientras que el separador es un material de poros abiertos, no se ha comprobado, de manera inesperada, un paso del otro metal más precioso que el zinc y especialmente el níquel al anolito, pero los aniones especialmente sulfatos, carbonatos y hidróxilos, el sulfato procedente del sulfato de níquel añadido al catolito, el carbonato procedente de la carbonación de la sosa por el aire y los iones de hidróxilo procedentes de la reacción de reducción del agua al cátodo provocado principalmente por la falta de rendimiento farádico en el cátodo del depósito de zinc o de zinc aleado que hasta este momento se acumulaban en el catolito, pasan al anolito. Gracias a la ausencia de acumulación de productos de emigración del anolito hacia el catolito, la productividad se mantiene a lo largo del tiempo.

ES 2 290 783 T3

Gracias a la ausencia de acumulación de productos de emigración del anolito hacia el catolito, la productividad es mantenida a lo largo del tiempo.

Preferentemente, el compartimento anódico comunica con un desulfatador que puede ser una retención en frío que provoca la cristalización de los sulfatos o en la que se puede añadir un agente de precipitación de los sulfatos tal como una sal de bario. Es suficiente a continuación devolver el anolito tratado de esta manera al compartimento anódico. Se puede considerar que el compartimento anódico pasa a ser la parte más destacada de la instalación.

La figura 1 muestra las transferencias de las diferentes especies comparativamente a través de una membrana de intercambio de cationes y del separador poroso tal como se describe en la invención.

Un separador según la invención supera las pruebas siguientes:

1. El diámetro medio de los poros se debe situar entre 10 nm y 50 μm y preferentemente entre 10 nm y 5 μm .

El diámetro medio de los poros está determinado por porosimetría de mercurio con ayuda de un aparato de tipo Micromeritics 9310, según el principio definido en el punto 3.

2. Se sumerge en una cuba que contiene una solución acuosa de NaOH de 120 g/L el separador a comprobar de manera que delimite en la cuba dos compartimentos se vierten en uno de ellos 20 mL/L de una solución coloreada en violeta un 8% en peso de níquel comprendiendo en peso:

36,2% de sulfato de níquel hexahidratado,

15% de tetratilenpentamina,

resto hasta 100% agua.

Si un día después la solución en el compartimento que no ha recibido la solución coloreada de violeta no tiene coloración violeta el separador es satisfactorio.

3. La porosidad del material será escogida de manera que permita una buena conductancia eléctrica del conjunto. Para ello se utilizará el montaje descrito en la figura 2. En un primer tiempo se considera un montaje no equipado de separador que comprende un ánodo de níquel puro referenciado (1) y un cátodo de acero referenciado (2). El conjunto sumergido en un baño electrolítico (3) cuya composición está definida en el siguiente párrafo 2. Se aplica una densidad de corriente de 2 A/dm² entre el ánodo y el cátodo, se mide la tensión en los bornes del rectificador: se supondrá x (en voltios) dicha tensión. En una segunda etapa se aislará el ánodo en un compartimento anódico (5) lleno de una solución de NaOH a 140 g/L dotado de un separador poroso (4) tal como se describe en la invención. Se aplica una densidad de corriente de 2 A/dm² entre el ánodo y el cátodo, la tensión medida en los bornes debe ser inferior a x+5 voltios. El separador comprobado es satisfactorio.

En lo que respecta al punto 3 otra prueba práctica podrá ser realizada de manera que se escoja la porosidad del material utilizado especialmente si se trata de una cerámica.

Esta prueba consiste en medir el diámetro de los poros y también la porosidad abierta de la cerámica por introducción de mercurio bajo presión creciente de 0,0048 a 205,885 Mpa en la muestra y registrar el volumen de mercurio que ha penetrado en los poros. El diámetro de los poros explorados está comprendido entre 300 μm y 0,006 μm . La presión aplicada está relacionada con el diámetro de los poros mediante la ecuación de Washburn (a continuación)

$$D = 4 \gamma \cos \theta / p$$

En la que d: diámetro equivalente de los poros en milímetros y tensión superficial del mercurio (en N.m-1), θ : ángulo de contacto en grados y p: presión aplicada en Pa.

El volumen poroso medido es llevado al volumen aparente de la muestra y el porcentaje proporciona el valor de la porosidad abierta.

La porosidad abierta del material deberá estar comprendida entre 10 y 60% y preferentemente entre 20 y 50% y más preferentemente entre 30 y 40%.

Según una forma de realización de la instalación según la invención el compartimento anódico comunica con un recipiente de persulfato de metal alcalino. Añadiendo el anolito de persulfato sódico o potásico, se pueden destruir los cianuros que podrían formarse eventualmente cuando el catolito comprende un agente de formación de complejos de un metal especialmente bajo la forma de una polialquilamina.

Preferentemente el pH del anolito es alcalino y superior a 12, si bien en ciertos casos puede estar comprendido especialmente entre 8 y 12.

ES 2 290 783 T3

La invención se refiere a una instalación para el tratamiento electrolítico de zinc y de zinc aleado sobre una pieza de acero o de aleación de hierro. El sistema puede ser aplicado con electrolitos alcalinos que tienen un pH superior a 12. El baño de depósito puede contener iones zinc y aditivos orgánicos. La pieza de acero o de aleación de hierro es colocada como cátodo. Un “montaje anódico” se encuentra en contacto con el baño. El “montaje anódico” puede incluir un anolito, un ánodo compuesto por un metal insoluble en el anolito y un contenedor cuya pared de contacto con el catolito está constituida por un vaso poroso o por una membrana porosa. Los aditivos orgánicos pueden ser capaces de destruirse por oxidación electrolítica en contacto con el ánodo. El “montaje anódico” puede evitar la descomposición electrolítica de los aditivos orgánicos. El “montaje anódico” debe contener un líquido conductor que es el que se designa como anolito. El “montaje anódico” está compuesto en el exterior por un vaso poroso o una membrana porosa. El anolito está entonces contenido en el volumen desplazado por el vaso poroso o la membrana porosa. El metal insoluble utilizado en el ánodo puede ser sumergido en el anolito. Por otro lado el baño electrolítico puede comprender diferentes iones metálicos que pueden ser depositados por vía electrolítica sobre una pieza de acero con los iones zinc. Por ejemplo, los iones de los metales adicionales pueden incluir iones níquel, manganeso, hierro, cobalto y cualquier otra combinación de estos metales. Por otro lado, los aditivos orgánicos pueden ser potencialmente oxidados en contacto con el ánodo. La descomposición de los aditivos orgánicos forma subproductos que son factores de disminución del rendimiento catódico. El ánodo puede estar constituido por cualquier metal o metaloide que pueda servir como ánodo en una solución cáustica. El anolito puede ser sosa o solución de potasa.

La cuba puede estar realizada en cualquier plástico orgánico resistente a los baños electrolíticos y al anolito, por ejemplo polipropileno, y no conductor de la electricidad.

El vaso poroso o la membrana porosa del “montaje anódico” puede ser cualquier membrana porosa de composición mineral u orgánica a condición de que resista químicamente la alcalinidad de los dos compartimentos anódicos y catódicos y ello para temperaturas que puedan llegar a 60°C. Su textura debe ser permeable al agua. Los métodos de obtención de las paredes porosas son múltiples. Se pueden citar como ejemplos no exhaustivos: las membranas tejidas, sinterizadas o expandidas. El diámetro de los poros se sitúa entre 10 nm y 50 μm y preferentemente entre 10 nm y 5 μm .

El espesor de la membrana porosa o separador depende del “montaje anódico” utilizado. El espesor puede ser fino entre 0,1 y 2 mm gracias al refuerzo mecánico de los soportes. En el caso de la figura 3 que se adjunta, el espesor será muy variable de 0,1 mm hasta 1 cm puesto que la membrana porosa no puede disponer de ningún soporte.

- Membranas porosas minerales: Son cerámicas que contienen óxidos de elementos tales como silicio, aluminio, titanio, zirconio u otros componentes contenidos en las arcillas naturales.

Se pueden preparar del modo siguiente. Se utilizará, por ejemplo, como material de constitución una suspensión de alúmina combinada con aditivos específicos tales como plastificantes o defloculantes.

La pasta obtenida de este modo será conformada por moldeo o extrusión y secada en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas.

La cerámica conformada de esta manera sufre un tratamiento a alta temperatura de 1300 a 1500°C según condiciones de aumento y disminución de temperatura controladas.

Pueden ser de forma paralelepípedica o tubular. Es posible igualmente utilizar materiales en forma cóncava o de pequeño crisol, tal como muestra la figura 3, o bien elementos planos.

- Membranas porosas orgánicas: Son numerosos los plásticos que resisten en medio alcalino. Se podrán escoger, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE o Teflon de Dupont), polietilenos o polipropilenos entre los más habituales.

Se puede citar el ejemplo de utilización de una membrana porosa de teflón con un espesor de 0,43 mm, un peso de 510 g/m² y una permeabilidad al aire de L/dm²/min a 196 Pa o de 30 m³/h/m² a 196 Pa de la Sociedad Mortelecque con la referencia TC 110. Esta membrana porosa es cortada y montada sobre las paredes con una junta. Este mismo material puede ser soldado igualmente alrededor de un soporte cilíndrico.

El anolito del compartimento anódico puede comprender una sal conductora o una base en solución tal como una solución acuosa alcalina de potasa o sosa. Estas soluciones alcalinas pueden tener concentraciones variables dentro de una gama de valores desde un mol hasta 20 moles/L de hidróxido, con una concentración preferente de 10 moles/L de hidróxido. El anolito preferente puede ser una solución de hidróxido sódico entre 50 y 760 g/L, y mejor entre 50 y 250 g/L.

El ánodo del “montaje anódico” puede estar constituido por un metal o un metaloide capaz de funcionar como ánodo en un baño electrolítico y debe ser estable en una solución cáustica. “Estable en una solución cáustica” significa que el ánodo no se debe descomponer, deteriorar o erosionar en dicha solución. Se pueden utilizar metales entre los ejemplos de níquel, cobalto, hierro, cromo y sus aleaciones. Por ejemplo acero y aleaciones ferrosas. Otros metales o metaloides pueden ser también utilizados con la condición de que sean capaces de funcionar como ánodo y que sean estables en una solución cáustica.

ES 2 290 783 T3

El ánodo puede ser un metal o un metaloide sólido o un metal depositado por electrólisis sobre un sustrato. Por ejemplo, el ánodo puede ser de níquel, una aleación de níquel o de níquel depositado sobre un sustrato. El sustrato puede ser un metal tal como acero, cobre o aluminio o plástico. Un ejemplo de aleación de níquel es el hastelloy, que está compuesto por 55% de níquel y 45% de cromo. El níquel y las aleaciones de níquel pueden ser depositadas electrolíticamente sobre un sustrato utilizando un baño de galvanoplastia de tipo Watts para el níquel o aleaciones, o pueden ser depositados a partir de níquel químico.

Igualmente, el ánodo puede ser de cobalto o de cobalto depositado por electrólisis sobre un sustrato como estas aleaciones. El ánodo puede ser también de acero suave, acero aleado, aleación de hierro o una aleación de hierro-cromo tal como el acero inoxidable. El material de construcción del ánodo no es restrictivo. Se pueden utilizar, por ejemplo, depósitos electrolíticos o electroquímicos sobre el ánodo. Se pueden utilizar metales nobles depositados electrolíticamente sobre un sustrato metálico, por ejemplo titanio platinado o iridiado. Consideraciones prácticas tales como el coste de la estabilidad en solución cáustica determinarán la elección del material a utilizar para el ánodo.

El baño de galvanoplastia puede ser una solución acuosa alcalina cuyo contenido en sal de hidróxido o sal de metal alcalino está comprendido entre 50 y 250 g/L. Entre los ejemplos de hidróxidos o sales de metales alcalinos se pueden citar el hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico y carbonato potásico. Se prepara el baño disolviéndolo en la solución acuosa del compuesto alcalino.

El baño de galvanoplastia puede comprender también una cantidad controlada de iones de zinc. La fuente de los iones de zinc para el baño de galvanoplastia puede ser cualquier sal de zinc soluble en un medio alcalino. Se pueden citar, por ejemplo, compuestos de zinc capaces de ser añadidos al baño de galvanoplastia: óxido de zinc o la sal soluble de zinc tal como sulfato de zinc, carbonato de zinc, sulfamato de zinc y acetato de zinc. La concentración de iones de zinc en el baño de galvanoplastia puede ser de 1 a 100 g/L (1000 ppm a 100.000 ppm) preferentemente entre 4 y 50 g/L (4.000 a 50.000 ppm). A pH 14 la especie de zinc dominante en el baño es el ion zincato. El baño puede contener también una cantidad controlada de iones metálicos que no son iones de zinc. De acuerdo con la invención estos metales adicionales pueden ser de cualquier ión metálico que pueda ser, efectivamente, depositado por electrólisis con el zinc sobre una pieza en forma de cátodo en un baño de galvanoplastia alcalino. Entre los ejemplos de estos iones metálicos se pueden citar los iones de metales de transición tales como iones de níquel, manganeso, hierro, cobalto y combinaciones de estos iones. Otros iones metálicos no indicados que pueden ser depositados con los iones de zinc sobre el cátodo en un baño alcalino de galvanoplastia pueden ser también utilizados y quedan comprendidos dentro del espíritu de la invención.

Los iones metálicos adicionales pueden ser también solamente los iones níquel, la fuente para los iones níquel en el baño de galvanoplastia puede ser cualquier compuesto de níquel capaz de ser solubilizado en solución alcalina acuosa formadora de complejo. Los ejemplos de compuestos de níquel son las sales orgánicas e inorgánicas de níquel, tales como sulfato de níquel, carbonato de níquel, acetato de níquel, sulfamato de níquel y formiato de níquel. La concentración de los iones de níquel (u otro metal) en el baño de galvanoplastia puede ser de 0,1 a 50 g/L, preferentemente dentro de una gama de valores comprendida entre 0,1 y 3 gramos/L.

Los iones metálicos pueden incluir también cualquier ión metálico. El baño de galvanoplastia puede comprender, por ejemplo, una mezcla de ión zinc y de ión hierro, una mezcla de ión zinc, ión níquel y de ión hierro. Las fuentes para estos iones metálicos adicionales, para el baño de galvanoplastia, pueden ser cualquier compuesto metálico que puede ser soluble en una solución alcalina acuosa. La concentración de los iones metálicos en el baño de galvanoplastia puede ser aproximadamente de 0,1 a 10 g/L (aproximadamente 100 a 10.000 ppm), preferentemente dentro de una gama de valores de 0,1 a 3 g/L (100 a 3.000 ppm).

El baño de galvanoplastia puede contener también, además del zinc y de los iones metálicos adicionales, como mínimo un aditivo habitualmente utilizado en los baños de galvanoplastia, de zinc y de zinc aleado, que mejoran el aspecto del depósito. Estos aditivos orgánicos pueden servir para mejorar las características físicas del depósito electrolítico y de las características formadoras de complejo del baño.

El aditivo puede ser de cualquier tipo de producto orgánico susceptible de ejercer un efecto en el depósito electrolítico de zinc o de sus aleaciones. El aditivo es potencialmente capaz de descomponerse electrolíticamente en ánodo y de producir un producto de degradación que va a afectar el proceso de tratamiento electrolítico. Estos productos de degradación pueden afectar gravemente el procedimiento electrolítico por ejemplo inhibiendo la velocidad de depósito, produciendo un depósito "velado o mate", aumentando la toxicidad del baño electrolítico o provocando la precipitación de las especies insolubles.

Por lo tanto, los aditivos orgánicos de acuerdo con la invención y potencialmente capaces de ser descompuestos en el ánodo no serán descompuestos con utilización del "Montaje Anódico". El "Montaje Anódico" de la invención impide la descomposición electrolítica evitando o minimizando el contacto de los aditivos orgánicos en el ánodo. Uno de los aditivos orgánicos potencialmente capaz de ser descompuesto en el ánodo puede comprender una amina. Las aminas son potencialmente oxidables en cianuro en las proximidades del ánodo. Entre los ejemplos de aminas oxidables en cianuro se pueden incluir las aminas alifáticas procedentes de la polimerización de las alquileniminas, tales como las polietileniminas con pesos moleculares entre 100 y 100.000 g/mol y solubles en el baño. Por ejemplo, se pueden utilizar las polietileniminas cuyo peso molecular está comprendido entre 150 y 2.000 g/mol. Estas polietileniminas se conocen comercialmente con la denominación Lugalvan G15, G20, G35 de la firma BASF.

ES 2 290 783 T3

Otras aminos alifáticas pueden ser igualmente utilizadas tales como la monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), y la heptaetilenoctamina. Una función de estas polialquilaminas alifáticas es la de formar complejos de los iones metálicos en el baño de zinc alcalino. Su concentración puede variar de 2 a 70 g/L.

Otro tipo de aditivos orgánicos capaces de ser descompuestos electrolíticamente en el ánodo es el producto de la reacción de imidazol y un monómero electrófilo tal como epicloridrina.

Entre los otros tipos de aditivos orgánicos susceptibles de ser descompuestos electrolíticamente en el ánodo se encuentran los polímeros de amonio cuaternario, tal como los polímeros procedentes de la síntesis de dicloretiléter sobre los condensados de urea sobre la dimetilaminopropilamina, comercializados con el nombre Mirapol WT por Rhodia. Estas moléculas, en contacto con el ánodo, pueden degradarse, disminuir la velocidad de depósito y provocar depósitos velados.

Otro tipo de aditivo capaz de ser descompuesto electrolíticamente en el ánodo es un formador de complejo tal como el gluconato o tartrato. Estos aditivos orgánicos pueden ser oxidados en el ánodo y pueden producir oxalato. Es evidente que el técnico en la materia puede utilizar otros aditivos orgánicos en el baño electrolítico tal como los abrillantadores y formadores de complejos de metales que pueden descomponerse o no electrolíticamente en el ánodo. Un formador de complejo conocido es por ejemplo el Quadrol (THEED) de BASF. El Quadrol (THEED) es la N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil)-etilendiamina.

La invención se caracteriza esencialmente por la depuración continua del baño electrolítico. La concentración de los aniones, tales como los sulfatos, los carbonatos y los hidróxilos, crece en los baños de zinc o de zinc aleado por la carbonatación del medio alcalino, pero también por el mantenimiento en sales de los metales que se deben someter a electrolisis y por el hecho de la reacción de reducción del agua en el cátodo provocada principalmente por la falta de rendimiento farádico en el cátodo del depósito de zinc o de zinc aleado. Es habitual considerar como inconveniente y penalizadores del rendimiento y del aspecto, las concentraciones de sales totales expresadas más allá de 190 g/L de sus sales de sodio (por ejemplo Na_2CO_3 y Na_2SO_4). Igualmente una concentración superior a 150 g/L de sosa conduce a la degradación de los productos orgánicos y a los defectos penalizadores para el rendimiento y el aspecto.

Gracias a la presente invención, los aniones son atraídos por el ánodo y concentrados en el compartimento anódico. Su extracción puede hacerse de manera continua o por fraccionamiento del baño. Se citará como ejemplo de extracción la precipitación en frío entre 3°C y 6°C o la precipitación por adición de un catión insolubilizante tal como bario. El técnico en la materia puede recurrir también a los subtratamientos especializados en el reciclado de los rechazos industriales.

El anolito se puede cargar accidentalmente de compuestos orgánicos. Estos compuestos pueden oxidarse en el ánodo y acumularse en el anolito. Su tratamiento *in situ* se puede hacer por mantenimiento regular de una solución oxidante, tal como persulfato sódico. En el caso de una oxidación hasta cianuro, el persulfato destruye el cianuro generado en el ánodo.

Otras sales y oxidantes pueden ser convenientes para la invención y los ejemplos citados no son limitativos.

La presente invención y sus ventajas aparecerán de manera más clara a base de los dibujos adjuntos a la descripción, en los cuales:

La figura 1 es una representación esquemática de un baño electrolítico de zinc níquel con una instalación de acuerdo con la invención.

La figura 3 es una representación esquemática del "Montaje Anódico" en una cuba de tratamiento electrolítico.

Es evidente para los técnicos en la materia que el contenedor y el compartimento anódico pueden tener varias configuraciones distintas. Por ejemplo, la figura 3 muestra que el contenedor (42) puede ser una bolsa plegable (44) suspendida en el catolito (46) de la cuba (48). Por lo menos una parte de la bolsa (44) o preferentemente la totalidad de dicha bolsa (44) puede estar constituida por una membrana porosa. Una pieza de cátodo (52) está dispuesta en el catolito (46). Un ánodo metálico (54) está dispuesto en el anolito (56) que está contenido en la bolsa (44).

Según otro aspecto de la invención, un contenedor puede comprender una pared común con la cuba y puede estar constituido por una membrana porosa. Una pieza de cátodo está dispuesta en el catolito y un ánodo metálico está dispuesto en el anolito.

En otro aspecto de la invención, un contenedor puede comprender un cilindro. El cilindro puede estar compuesto por una embocadura (84) y un cuerpo de cilindro. El cilindro puede estar posicionado dentro del catolito contenido la cuba. Como mínimo una parte del cilindro y preferentemente en la totalidad del cuerpo del mismo puede constituir un vaso poroso o una membrana porosa. La embocadura puede incluir una unión al anolito para la entrada y una unión del anolito a la salida. Las uniones permiten al anolito circular en el contenedor. Un ánodo está dispuesto en el contenedor y está unido al exterior. Una pieza de cátodo está dispuesta en el catolito.

ES 2 290 783 T3

Otros contenedores y configuraciones de compartimentos se pueden utilizar por el técnico en la materia. En la invención la pieza del cátodo puede ser cualquier tipo de pieza de acero o aleación ferrosa utilizada de manera típica en galvanoplastia. En el ejemplo de la figura se ha utilizado una plaquita de acero.

5 En otro aspecto de la invención, una conducción de salida del compartimento anódico conduce a una cuba tampón por debajo de la cual sale un conducto hacia un desulfatador criogénico de la parte superior del cual un conducto lleva a la cubeta tampón o de almacenamiento. De la parte baja de la cubeta tampón sale un conducto dotado de una bomba que lleva parte del anolito que ha sido tratado en el desulfatador a una conducción de entrada en el compartimento anódico. Un contenedor de persulfato sódico permite mediante una alimentación automática añadir persulfato sódico a la cuba tampón, debiéndose comprender que se podría también añadir este persulfato sódico directamente en el compartimento anódico.

15 La invención se ilustrará mediante los ejemplos siguientes. Estos ejemplos muestran las ventajas de la utilización del "montaje anódico" con membrana porosa en los baños de zinc alcalino y de zinc aleado. Estos ejemplos se han indicado como ilustración y no son limitativos para la invención.

Ejemplo 1

20 La cubeta es de polipropileno. Un baño acuoso de 15 litros de zinc-níquel conteniendo 120 g/L de hidróxido sódico alcalino conteniendo 10 g/L de zinc, 1,5 g/L de níquel, 20 g/L de tetraetilenpentamina (TEPA) y 2 g/L de Quadrol (THEED). Un "montaje anódico" (descrito en la figura 1) con una membrana porosa en un lado conteniendo 500 ml de una solución de 150 g/L de hidróxido sódico es colocado en el baño de zinc-níquel. La membrana porosa utilizada de PTFE es comercializada por Mortelecque con la designación TC 110.

25 Esta membrana porosa es de PTFE y por lo tanto resiste al medio alcalino.

Esta membrana porosa de PTFE tiene un diámetro medio de los poros igual a 5 μm .

30 Se sumerge en una cuba, conteniendo una solución acuosa de NaOH de 120 g/L, la membrana porosa en PTFE de manera que delimita en la cubeta dos compartimentos, vertiendo en uno de ellos 20 mL/L de una solución coloreada en violeta a 8% en peso de níquel comprendiendo en peso:

- 36,2% de sulfato de níquel hexahidratado

35 - 15% de tetraetilén pentamina

- el resto hasta 100% es agua.

40 Un día después la solución del compartimento que no ha recibido la solución coloreada en violeta no tiene color violeta.

La aplicación de una corriente entre el ánodo separado del baño por la membrana porosa de PTFE y una pieza a revestir de acero situada en el cátodo en el baño de zinc-níquel genera una sobretensión de menos de un voltio con respecto a un montaje no dotado del separador.

45 Se ha sumergido un ánodo metálico en el compartimento anódico. El metal anódico está compuesto por un depósito de níquel químico que contiene 10% de fósforo sobre acero. Una corriente de (5A) se hace pasar en la célula de 15L durante 75 h. Después del mantenimiento regular de níquel, zinc, sosa y aditivos orgánicos consumidos por electrólisis, el rendimiento catódico ha permanecido en más de 80% en 1,2 A/dm². No se ha apreciado erosión del depósito de níquel químico en el ánodo. Sin "montaje anódico" el rendimiento catódico habría descendido a 63% tal como se indica a continuación:

Rendimiento catódico del depósito de zinc-níquel obtenido con membrana porosa después de 25 Ah/L:

55

Ddc (A/dm ²)	Rendimiento (%)
0,7	84
0,8	86
0,9	85
1	80
1,1	80
1,2	84

60

65

ES 2 290 783 T3

Rendimiento catódico del depósito de zinc-níquel obtenido sin membrana porosa después de 25 Ah/L:

Ddc (A/dm ²)	Rendimiento (%)
0,7	75
0,8	77
0,9	71
1	68
1,1	67
1,2	63

Ejemplo 2

La cuba es de polipropileno. Un baño acuoso de 8000 L de zinc-níquel conteniendo 120 g/L de hidróxido sódico (alcalino) conteniendo 10 g/L de zinc, 1,5 g/L de níquel, 20 g/L de tetraetilenpentamina (TEPA), 2 g/L de Quadrol (THEED) se ha constituido para la prueba. Un montaje anódico constituido por 60 elementos, tales como los descritos en la figura 5A, es colocado en el baño. El conjunto de estos elementos es llenado de una solución de hidróxido sódico de 150 g/L a partir de una cubeta tampón dotada de una bomba. Un ánodo metálico compuesto de acero inoxidable es sumergido en cada uno de los compartimentos anódicos. El separador es una cerámica que satisface los criterios siguientes:

- La cerámica es resistente al medio alcalino.
- El diámetro medio de los poros es igual a 1,5 μm .
- Se sumerge la cerámica en una cuba que contiene una solución acuosa de NaOH de 120 g/L. Se vierte en uno de los dos compartimentos delimitados de esta manera 20 mL/L de una solución coloreada en violeta a 8% en peso de níquel que comprende en peso:
 - 36,2% de sulfato de níquel hexahidratado
 - 15% de tetraetilenpentamina
 - el resto hasta 100% es agua.

Un día después la solución en el compartimento que no ha recibido la solución coloreada en violeta no se ha coloreado en color violeta.

- La aplicación de una corriente entre el ánodo separado del baño por la cerámica y una pieza a revestir de acero colocada en forma de cátodo en el baño de zinc-níquel genera una sobretensión de un voltio con respecto a un montaje no dotado del separador.
- La porosidad abierta de la cerámica medida por intrusión de mercurio a presión es de 35%.

El baño descrito es sometido a electrolisis durante 1000000 Ah. En el curso de esta electrolisis el contenido de sulfatos en el baño ha aumentado de 2 a 15 g/L, el contenido de carbonato es aumentado de 0 a 8 g/L y la concentración en sosa se ha mantenido a 105 g/L. El rendimiento catódico del baño ha continuado constante con un valor de 80% a 1 A/dm². El aspecto del depósito sobre las piezas es constante, es decir, brillante y sin zonas veladas o mate. Por lo tanto la productividad se ha mantenido.

Ejemplo 3

(Comparativo)

Se ha reproducido de forma idéntica el montaje del ejemplo 2 pero en este caso la cerámica ha sido sustituida por una membrana perfluorada de intercambio de cationes facilitada por la sociedad Dupont con la referencia Nafion 424. El baño ha sido sometido a electrolisis durante 1000000 Ah. En el curso de esta electrolisis el contenido de sulfatos en el baño ha aumentado de 2 g/L a 25 g/L, el contenido de carbonatos ha aumentado de 0 a 30 g/L y el contenido de sosa ha aumentado de 115 a 160 g/L. El rendimiento catódico del baño ha disminuido de 80% a 60% a 1 A/dm². El aspecto del depósito sobre las piezas se ha degradado pasando a tener un aspecto mate y velado. Por lo tanto la productividad ha disminuido. Por ello se hace necesario llevar a cabo una operación de desulfatación y de decarbonatación, así como una operación de corte del baño de forma que se disminuyan las concentraciones de sulfato, carbonatos y sosa en el baño, volviendo a recuperar una productividad idéntica a la inicial.

ES 2 290 783 T3

Ejemplo 4

En este ejemplo el “montaje anódico” ha sido llenado con una solución de 150 g/L de sosa en agua. El metal anódico se compone de níquel metálico. Una célula idéntica a la del ejemplo 1 ha funcionado a 5A durante 6 h. El ánodo de níquel tenía una fina capa conductora de óxido de níquel y de hidróxido de níquel que no ha dificultado el procedimiento electrolítico. No ha habido pérdida de peso en el ánodo. El rendimiento catódico del baño se ha mantenido con un valor de 80% a 1 A/dm².

Ejemplo 5

El “montaje anódico” del ejemplo 1 ha sido llenado con una solución al 20% en peso de sosa cáustica líquida al 50%. El ánodo metálico estaba constituido por una placa de acero niquelado electrolíticamente a partir de un baño de tipo Watts, una electrolisis de 5A durante 90 h ha sido efectuada a 7V. Con un mantenimiento regular de níquel, zinc, sosa y aditivos orgánicos consumidos por la electrolisis, el rendimiento catódico ha permanecido estable a 80% a 1 A/dm². No se ha producido pérdida de peso en el ánodo.

Ejemplo 6

(Comparativo)

Se ha sometido a electrolisis un baño de 2L de zinc níquel conteniendo 30 g/L de polietilenimina (TEPA) durante 160 Ah, con un ánodo de níquel directamente en el baño. El análisis ha determinado 508 ppm de cianuro como producto de degradación y el rendimiento catódico ha disminuido a menos de 50% para 2 A/dm².

Ejemplo 7

El “montaje anódico” del ejemplo 1 ha sido llenado con una solución de 150 g/L de potasa, siendo el metal anódico en el ánodo un acero suave. El baño que se vio utilizado como en el ejemplo 1 ha sido sometido a electrolisis a 5A durante 6 h. Se ha producido una pérdida ligera de peso del ánodo. Después del análisis no se ha detectado traza alguna de cianuro.

Ejemplo 8

El “montaje anódico” del ejemplo 1 es llenado con una solución de 150 g/L de sosa. El metal del ánodo es cobalto. El baño de 15 l de zinc níquel alcalino contiene 20 g/L de polietilenimina y es sometido a electrolisis durante 30 Ah. Después de 30 Ah, el rendimiento catódico sigue estable a 60% a 2 A/dm² y no ha habido pérdida de peso en el ánodo.

Ejemplo 9

Se ha preparado un baño de zinc alcalino sin cianuro con 10 g/L de zinc, 130 g/L de sosa, 8 ml/L de un abrillantador y aproximadamente 5 g/L de tartrato sódico. La electrolisis ha sido conducida sin “montaje anódico” con un simple ánodo de acero suave. Después de 100 Ah por litro, se ha formado un precipitado blanco en el baño. El precipitado es de oxalato sódico producido por oxidación anódica. El precipitado de oxalato interfiere con el brillo y provoca un depósito de zinc mate y rugoso. La utilización de un “montaje anódico” con un ánodo de níquel evita la oxidación de tartrato en oxalato y elimina por lo tanto el defecto del aspecto del depósito provocado por la precipitación de los oxalatos.

Ejemplo 10

Un baño de aleación de zinc-hierro conteniendo 20 g/L de zinc, 300 ppm de hierro y 130 g/L de sosa y 50 g/L de trietanolamina (TEA), con la finalidad de acomplejar el hierro ha sido sometido a electrolisis durante un periodo de 100 Ah/L. La oxidación anódica de la TEA provoca productos de degradación que pueden interferir en el tratamiento de los rechazos de baño. La utilización de un “montaje anódico” con un ánodo de níquel puro evita la oxidación de la TEA.

Tal como se han mostrado en los ejemplos anteriores y de acuerdo con la invención, se han dado a conocer una instalación y un procedimiento con los que el zinc y el zinc aleado pueden ser depositados con toda seguridad sobre un sustrato utilizando un baño electrolítico que contiene particularmente polialcaniminas. Ello se puede conseguir sin corrosión anódica y sin generar productos de descomposición anódica en el lado catódico del baño de tratamiento electrolítico. Se puede utilizar un baño electrolítico que comprende aditivos orgánicos suplementarios y aditivos orgánicos descritos en lo anterior.

65

ES 2 290 783 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Instalación para depósito electrolítico de zinc o de aleaciones de zinc como mínimo con otro metal escogido entre el hierro, cobalto, níquel y manganeso sobre una pieza, comprendiendo:
- a) una cuba (64) subdividida por un separador (70) en un compartimento catódico y un compartimento anódico
- 10 b) la pieza está sumergida en un catolito acuoso (16) de pH alcalino contenido en el compartimento catódico y comprendiendo iones zincato y eventualmente iones del otro metal distinto al zinc, y
- c) un anolito acuoso (28) de pH alcalino, contenido en el compartimento anódico y rodeando un ánodo (30) de metal insoluble en el anolito (28), **caracterizada** porque
- 15 d) el separador (26) está realizado en un material de poros abiertos y supera las tres pruebas siguientes:
- 1) Los diámetros de los poros tienen una dimensión comprendida entre 10 nm y 50 μm .
- 2) Se sumerge en una cuba conteniendo una solución acuosa de NaOH de 120 g/L el separador a comprobar de manera que delimita en la cuba dos compartimentos, se vierte en uno de ellos 20 mL/L de una solución coloreada en violeta a 8% en peso de níquel comprendiendo en peso:
- 20 - 36,2% de sulfato de níquel hexahidratado,
- 25 - 15% de tetraetilenpentamina,
- resto hasta 100% de agua,
- un día después la solución del compartimento que no ha recibido la solución coloreada no está coloreada en violeta, y
- 30 3) Proporciona una sobretensión inferior a 5 voltios.
2. Instalación, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el separador está realizado en un material con poros abiertos cuyos diámetros de poros tienen una dimensión comprendida entre 10 nm y 5 μm .
- 35 3. Instalación, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el separador está realizado en una cerámica porosa con una porosidad abierta comprendida entre 10 y 60%.
- 40 4. Instalación, según la reivindicación 3, **caracterizada** porque la porosidad abierta está comprendida entre 20 y 50%.
5. Instalación, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el separador está realizado en politetrafluoroetileno o en poliolefina, tales como polipropileno o polietileno.
- 45 6. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el compartimento anódico comunica con un desulfatador (108).
7. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el compartimento anódico o una cubeta que comunica con éste comunica con un recipiente (118) de persulfato de un metal alcalino.
- 50 8. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el pH alcalino es superior a 12.
9. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catolito comprende un agente de formación de complejo de un metal.
- 55 10. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catolito y/o el anolito contienen de 50 a 250 g/L de hidróxido de metal alcalino.
- 60 11. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catolito contiene Zn, expresado en zinc metálico, con un contenido de 4 a 50 g/L.
12. Instalación, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catolito contiene el otro metal con un contenido comprendido entre 0,1 g/L y 50 g/L.
- 65

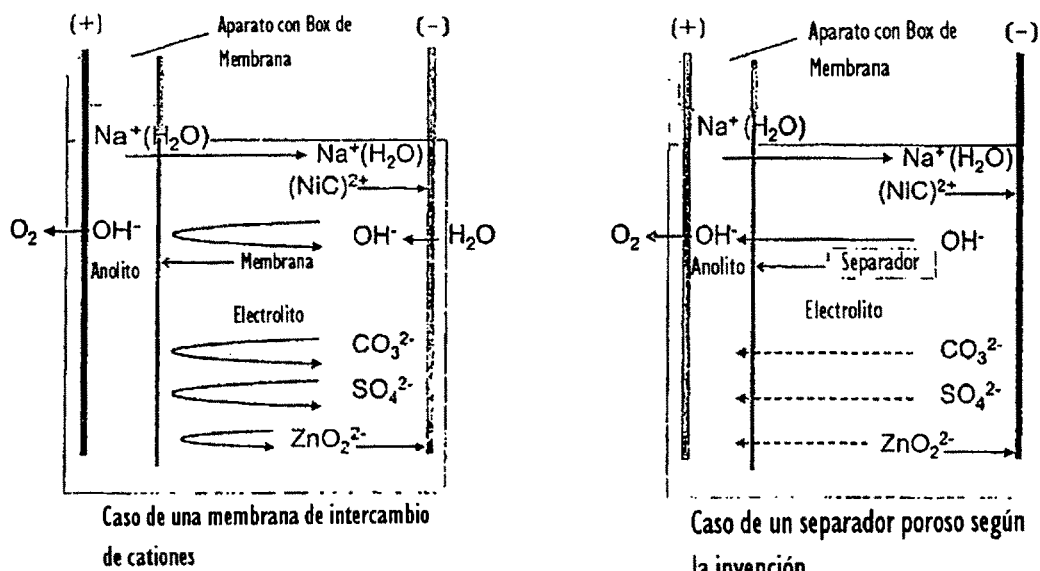


Figura 1

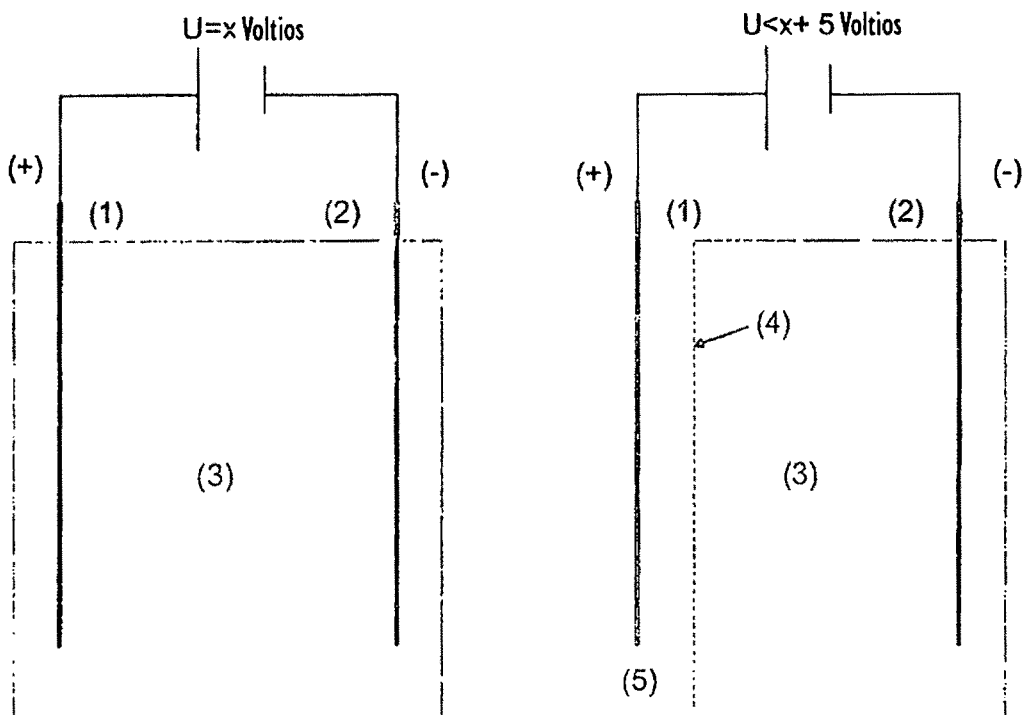


Figura 2

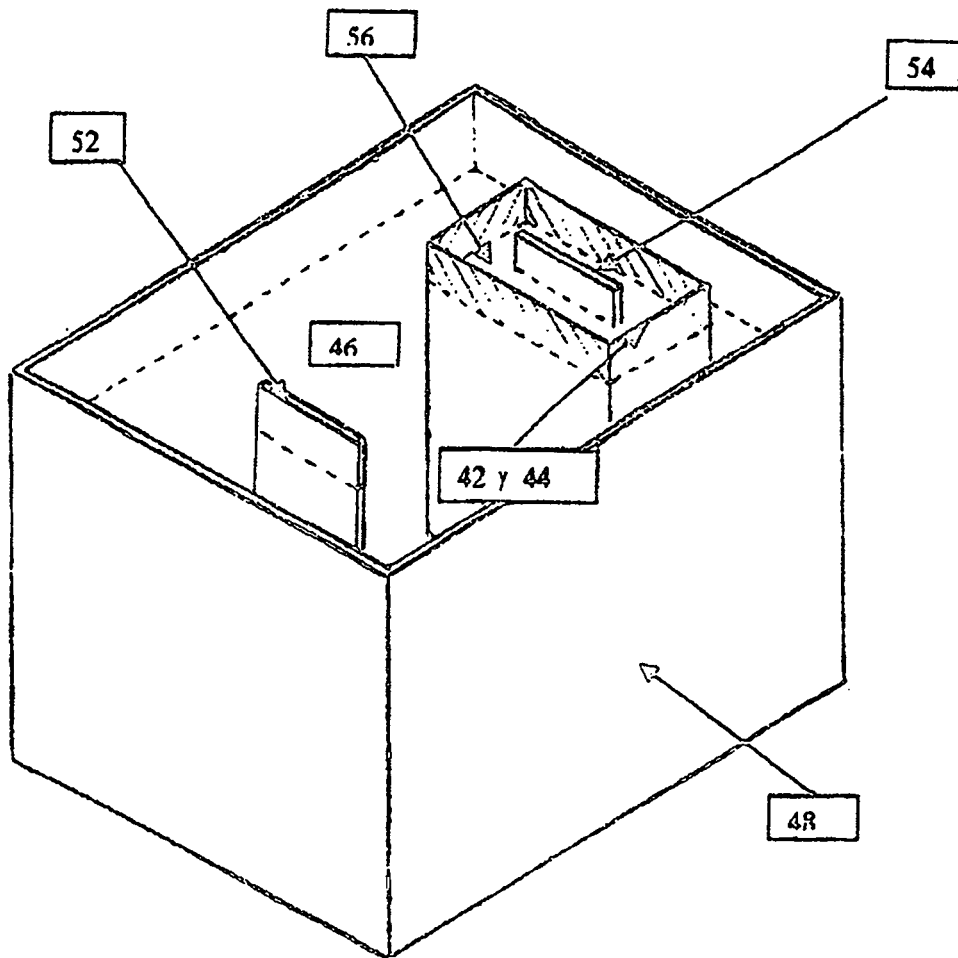


Figura 3