



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

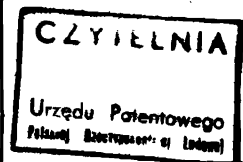
Zgłoszono: 26.04.79 (P. 215171)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.11.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl.³ C23C 1/00
C25D 3/00



Twórca wynalazku: Ryszard Mellerowicz

Uprawniony z patentu: Kombinat Produkcji i Montażu Obiektów
Budownictwa Ogólnego z Lekkich Konstrukcji
Stalowych „Metalplast”, Oborniki Wlkp.
(Polska)

Sposób bezściekowego metalizowania, zwłaszcza cynkowania powierzchni stalowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezściekowego metalizowania zwłaszcza cynkowania powierzchni stalowej.

Znane metody bezściekowego metalizowania, w których oczyszczanie powierzchni metalowej prowadzone jest w gazowych atmosferach utleniających i redukcyjnych mają ograniczone zastosowanie, ponieważ nadają się do ciągłego metalizowania taśm, blach, drutów. Przy metalizowaniu przedmiotów o zróżnicowanym kształcie obróbka powierzchniowa metalizowanej powierzchni polega na zanurzeniu w różnych kąpielach w celu usunięcia zanieczyszczeń takich jak: tłuszcze, smary, rdza, zgorzelina. Dla usunięcia tłuszczu najczęściej stosuje się zanurzenie powierzchni stalowej w kąpeli zawierającej związku alkaliczne najczęściej wodorotlenki, węglan sodowy lub ich mieszaninę oraz substancje powierzchniowo czynne.

Kąpiele te po zużyciu można poddawać w znany sposób regeneracji, najlepiej poprzez sedymentację i klarowanie. Można również prowadzić od tłuszczanie powierzchni metalowej w rozpuszczalnikach organicznych, parach rozpuszczalnika, w emisjach itp. Metody te znajdują jednak zastosowanie jedynie w mniejszych obiektach metalizowania, ze względu na intensywne parowania rozpuszczalników. W celu usunięcia rdzy i zgorzeliны stosuje się najczęściej trawienie w kwasach mineralnych, zwłaszcza w kwasie solnym i

2

siarkowym, które po zużyciu także można poddawać regeneracji. Niekiedy dodatkowo stosuje się dotrawianie lub aktywację powierzchni metalowej, zwłaszcza zanurzenie w topniku przy metalizowaniu metodą ogniową.

Powłoki metalowe nakłada się różnymi metodami: metodą ogniową polegającą na zanurzeniu w ciekłym metalu, metodą galwaniczną, metodą dyfuzyjną lub natryskową. Nałożone powłoki metalowe poddaje się obróbce wykańczającej polegającej na płukaniu w wodzie, środkach myjących, kąpielach chromianowych lub fosforanowych.

W procesie oczyszczania powierzchni przed metalizowaniem powstają ścieki. Zużyte kąpiele w większych obiektach metalizowania poddaje się regeneracji, tak że krążą one w obiegu zamkniętym.

Mimo tego powstają ścieki wynikające z ociekania kąpeli z obrabianej powierzchni pomiędzy poszczególnymi operacjami obróbki powierzchniowej, z przecieków, sytuacji awaryjnych, a zwłaszcza z procesu płukania pomiędzy poszczególnymi operacjami. Płukanie międzyoperacyjne stosuje się w celu ograniczenia przenoszenia składników kąpeli do następnej kąpeli oraz niepożądanych zanieczyszczeń takich jak: tłuszcze, żelazo, metale ciężkie.

Na powierzchni wynurzanej z kąpeli wynoszone są znaczne ilości cieczy, które zależnie od gę-

stości i lepkości kąpeli oraz kształtu powierzchni wahają się od 30 do 500 ml/m². Dla ograniczenia zużycia wody i ilości ścieków z płukania stosuje się coraz częściej kilkakrotne kaskadowe płukanie, jednakże powoduje to wydłużenie procesu obróbki powierzchniowej oraz zwiększa koszty aparaturowe. Część wody z płukania wykorzystywano do uzupełnienia kąpeli, a nadmiar popłuczyn spuszczano do ścieków lub poddawano utylizacji.

Znane są metody utylizacji popłuczyn wykorzystujące odparowanie wody, obróbkę jonitową, ultrafiltrację, elektrolizę przeponową, jednakże wszystkie te metody wymagają stosowania skomplikowanej aparatury lub dużych nakładów energetycznych, co powoduje, że metody te mimo, że pozwalają osiągnąć zamknięte obiegi wodne, nie znalazły jeszcze w praktyce przemysłowej większego zastosowania.

Znane jest także wykorzystanie wody z płukania po trawieniu w procesie regeneracji kwasu, ale także nie pozwala to wykorzystać całej ilości popłuczyn. Problem ścieków z procesu metalizowania nie rozwiązują także generalnie metody płukania w roztworach pośrednich, na przykład płukania w chlorkach w metodzie Lancy lub aktywacja w cyjankach przy metalizowaniu w kąpielach cyjankowych. Ocieki natomiast w większych, nowoczesnych obiektach zbierano z każdej operacji oddzielnie i zwracano do kąpeli, z której pochodziły. Nie rozwiązało to jednak problemu ścieków, ponieważ objętość ocieków nie przekraczała kilku procent ogólnej objętości ścieków.

Na ogół jednak ocieki odprowadza się do ścieków. W praktyce przemysłowej dominują nadal tradycyjne metody metalizowania i tradycyjne metody oczyszczania ścieków poprzez neutralizację związkami alkalicznymi. Ścieki z procesu metalizowania są trudne do oczyszczenia, ponieważ stanowią mieszaninę różnych związków chemicznych. Do utylizacji tych ścieków jest potrzebna odrębna skomplikowana instalacja.

Ze względu na zaostrzające się wymogi dotyczące czystości wód, nawet przy sprawnie działającej oczyszczalni ścieków, rzadko udaje się osiągnąć zadowalającą czystość ścieków i proces metalizowania wiąże się w związku z tym z emisją szkodliwych substancji do środowiska naturalnego.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego bezściekowego sposobu metalizowania powierzchni metalowej o dowolnym kształcie, aby całkowicie wyeliminować emisję ścieków do środowiska naturalnego przy minimalnych nakładach energetycznych, materiałowych i aparaturowych.

Sposób bezściekowego metalizowania obejmujący operację oczyszczania powierzchni metalowej, zwłaszcza w kąpeli odtłuszczającej, kąpeli trawiącej, kąpeli aktywującej lub kąpeli topnikowej, operację nakładania powłoki metalowej, zwłaszcza metodą zanurzania w ciekłym metalu, metodą galwaniczną lub dyfuzyjną, operacje obróbki

wykańczającej, zwłaszcza płukanie suszenie lub chromianowanie albo fosforowanie wraz z procesami regeneracji zużytych kąpeli, polega na tym, że powierzchnię metalową zanurza się kolejno w szeregu kąpeli zawierających obok składników właściwych dla danej kąpeli składniki kąpeli poprzedniej, przy czym pomiędzy poszczególnymi operacjami obróbki powierzchniowej stosuje się co najwyżej płukanie w rozcieńczonej lub oczyszczonej kąpeli pochodzącej z procesu poprzedzającego płukanie albo w zużytej kąpeli przeznaczonej do regeneracji pochodzącej z procesu następującego po płukaniu, a ocieki zebrane z całego procesu metalizowania lub ocieki zbierane oddzielnie z dowolnie wybranych operacji wykorzystuje się ponownie w procesie metalizowania poprzez dołączenie ich do zużytej odpowiedniej kąpeli zawierającej te same składniki jak dołączone ocieki, przy czym wszystkie zużyte kąpiele w znany sposób poddaje się regeneracji.

W przedstawionym sposobie w kolejnych kąpielach zwiększa się lub nie ulega zmianie liczba składników, natomiast stężenie określonego składnika w następnych kąpielach może być zależnie od potrzeb niższe, wyższe lub takie samo jak w kąpeli poprzedniej.

Niepożądane dotychczas zjawisko wynoszenia kąpeli na obrabianej powierzchni, któremu przeciwdziałano stosując płukanie w wodzie, wykorzystuje się do przenoszenia potrzebnych składników do następnej kąpeli, gdzie zostają ponownie wykorzystywane. Za składniki kąpeli nie są uważane niepożądane zanieczyszczenia kąpeli, które dostają się do niej w czasie procesu oczyszczania powierzchni, takie jak tłuszcze, żelazo i inne metale. Ponieważ każda następna kąpiel powstaje z kąpeli poprzedniej niepotrzebne jest płukanie w wodzie, a nawet niepotrzebny jest jakikolwiek proces płukania. Co najwyżej, jeżeli wyroby są silnie zatłuszczone i skorodowane lub jeżeli niepożądana jest nadmierna cyrkulacja kąpeli przez instalację do regeneracji można stosować płukanie w świeżej lub zużytej kąpeli lub nawet można stosować kaskadowe płukanie w kąpeli cyrkulującej w obiegu kołowym. Jeżeli celowe jest obniżenie stężenia jakiegoś składnika w następnych kąpielach stosuje się płukanie w odpowiednio rozcieńczonej kąpeli z procesu poprzedzającego płukanie.

Wyeliminowanie procesu międzyoperacyjnego płukania w wodzie powoduje, że ocieki, przecieki, ścieki awaryjne nazwane łącznie dla uproszczenia ociekami są silnie stężone. Zgromadzone razem rodzajem składników odpowiadają ostatniej kąpeli, stąd można je do niej dołączyć i powtórnie wykorzystać. Nie było to możliwe w dotychczasowych metodach metalizacji. Można również zwłaszcza w większych obiektach tak jak dotychczas czyniono gromadzić oddzielnie ocieki z różnych procesów i dołączyć je do odpowiedniej kąpeli, zawierającej identyczną liczbę składników. Parowanie wody z powierzchni kąpeli powoduje, że kąpiele samorzutnie się zatężają. Ubytki wody w kąpielach można uzupełniać świe-

zą wodą z płukania wyrobów po metalizowaniu.

W procesie metalizowania metodą galwaniczną kąpiel do obróbki wykańczającej na przykład kąpiel do chromianowania może powstać z poprzedniej kąpeli, natomiast w metodzie ogniowej proces wzrostu ilości składników w kolejnych kąpielach kończy się na kąpeli topnikowej. Praktyczne zastosowanie wynalazku jest stosunkowo proste. Odpowiednie stężenia składników w poszczególnych kąpielach ustalają się samorzutnie w zależności od wielkości i kształtu geometrycznego metalizowanej powierzchni oraz od parametrów początkowych kąpeli.

Wielokrotne wykorzystanie składników w różnych kąpielach pozwala na zmniejszenie zużycia surowców. Wyeliminowanie procesu płukania w wodzie pozwala znacznie zmniejszyć zużycie wody oraz skrócić długość linii produkcyjnej. Stąd nie ma problemu utylizacji popłuczyn, a wyłącznie występuje problem utylizacji małych ilości ocieków.

Zastosowanie wynalazku pozwala całkowicie wyeliminować emisję ścieków do środowiska naturalnego, a jednocześnie pozwala osiągnąć duże oszczędności surowców, wody, energii, robocizny. Powstające w procesach regeneracji zużytych kąpeli odpady przeważnie stałe, można wykorzystać jako surowce w innych procesach przemysłowych.

Konkretny układ technologiczny instalacji do metalizowania zależy od wielu czynników, a w szczególności od stopnia zatłuszczenia i skorodowania powierzchni, stopnia rozwinięcia i kształtu geometrycznego powierzchni, wielkości produkcji, wymagań dotyczących rodzaju i jakości nakładanej powłoki metalowej oraz rodzaju podłoża, jakie ma być metalizowane.

Sposób według wynalazku, który może być stosowany w różnych wariantach jest wyjaśniony w ośmiu przykładach wykonania ilustrowanych schematami technologicznymi, w których przykład I przedstawia cynkowanie ogniowe przedmiotów ze stali żymnowalcowanej, przykład II przedstawia cynkowanie ogniowe przedmiotów mocno skorodowanych i zatłuszczonych, przykład III przedstawia cynkowanie galwaniczne drobnych śrub w kielcach z zastosowaniem kąpeli aminochlorkowej, przykład IV przedstawia cynkowanie gal-

waniczne taśmy stalowej wraz z chromianowaniem, przykład V przedstawia proces cynkowania galwanicznego, przykład VI przedstawia proces aluminowania ogniowego, przykład VII przedstawia proces nikielowania bezprądowego przedmiotów stalowych, a przykład VIII przedstawia proces nikielowania przedmiotów miedzianych lub pomiedziowanych.

Przykład I. Wyroby stalowe w ilości 20.000.000 kg rocznie o łącznej powierzchni 2.500.000 m² pokrytej zgorzeliną w ilości 15 g/m² poddawane są cynkowaniu ogniowemu. Przedmioty stalowe kolejno zanurza się w kąpeli odtłuszczającej 1, trawiącej 2, topnikowej 3, suszy się w suszarce 4, zanurza się w ciepłym cynku 5, a potem chłodzi się w wodzie w wannie 6.

Skład chemiczny poszczególnych kąpeli i ocieków przedstawiony jest w tabeli I, a obieg kąpeli i ocieków przedstawiony jest na schemacie technologicznym fig. 1, gdzie dla uproszczenia zwilżacz stanowiący równowagową mieszaninę etoksylovanego alkilofenolu noszącego handlową nazwę rokafenol N-8 z fosforanem sodowym oznaczony został symbolem a, kwas solny symbolem b, inhibitor — urotropina symbolem c, topnik stanowiący mieszaninę chloru cynkowego, wapniowego, sodowego, amonowego o składzie podanym w tabeli symbolem d.

Zużyta kąpiel odtłuszczająca jest oczyszczona poprzez sedymentację i odstawianie od szlamów i tłuszczów w urządzeniu 8, kwas solny regeneruje się przez elektrolizę przeponową w urządzeniu 9, natomiast zużyty topnik ciągle oczyszcza się od żelaza poprzez utlenianie i zobojętnianie w instalacji 10, a oddzielony wodorotlenek żelazowy suszy się w suszarce 4. Pomiędzy poszczególnymi operacjami nie stosuje się płukania w wodzie, stąd ocieki stanowią stężoną kąpiel zawierającą wszystkie składniki występujące w topniku. Ocieki te magazynuje się w zbiorniku 7, dołącza się do zużytego topnika. Straty wody wynikające z parowania kąpeli uzupełnia się wodą z chłodzenia wyrobów po cynkowaniu w wannie 6.

Woda ta chłodzi się w chłodni 11. Zupełnie podobnie może przebiegać proces pokrywania powierzchni stalowej innymi metalami, zwłaszcza proces ogniowego cynkowania i ołowiowania.

Tabela I

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztworze wodnym w %								
		a	b	c	Cl	FE	Zn	Ca	Na	NH ₃
1.	Odtłuszczanie	1								
2.	Trawienie	0,3	14,5	0,15	21,3	5,5				
3.	Topnikowanie	0,2	0,3	0,15	21,9	0,3	9,2	2,2	1,2	1,3
4.	Suszenie									
5.	Cynkowanie ogniowe									
6.	Chłodzenie									
7.	Magazynowanie ocieków	0,3	4,2	0,15	18,1	2,3	10,5	1,1	1,0	0,6

Przykład II. Konstrukcje stalowe w ilości 100.000.000 kg rocznie o łącznej powierzchni 9.000.000 m² pokrytej zgorzeliną w ilości 70 g/m² poddawane są cynkowaniu ogniowemu. Konstrukcje stalowe odtłuszcza się 1, płucze się w rozcieńczonej kąpeli odtłuszczającej 2 w celu obniżenia stężenia zwilżacza w kwasie solnym, wytrawia się w kwasie solnym 3, płucze się w świeżym kwasie solnym powracającym z regeneracji służącym jednocześnie do dotrawiania 4, płucze się w topniku 5, zanurza w topniku 6, suszy się w suszarce 7, zanurza w ciekłym cynku 8, i chłodzi w wodzie 9. Wadliwe powłoki cynkowe trawi się w zużyтым topniku 5.

Skład chemiczny poszczególnych kąpeli i ścięków przedstawiony jest w tabeli II, a obieg kąpeli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 2, gdzie dla uproszczenia zwilżacz stanowiący równowagową mieszaninę etoksylovanego alkilofenolu noszącego handlową nazwę rokafenol N-8 z mieszaniną mono i dwuustrów fosforowych alkoholu tłuszczowego zubożonego dwuetanoloaminą noszących handlową nazwę rokanol PL-4, oznaczony został symbolem a, kwas solny symbolem b, inhibitor stanowiący równowagę mieszaninę sześciometylenoczeroaminy z dwufenyloaminą symbolem c, topnik stanowiący mieszaninę chlorku cynkowego, amonowego i cynowego o składzie podanym w tabeli II symbolem d. Zużyta kąpiel odtłuszczająca jest oczyszczana przez sedymentację od szlamów i tłuszczów w urządzeniu 12, które spala się na termicznym rozpadzie chlorku żelazowego na chlorowódór i tlenek żelazowy w instalacji 13.

Do procesu regeneracji kwasu solnego zwraca się także kwas solny i chlorek żelazowy wydzielony z zużytego topnika metodą ekstrakcji w instalacji 14. Ocieki z procesu odtłuszczania gromadzi się oddzielnie w zbiorniku 10 kąpeli odtłuszczającej. Pozostałe ocieki gromadzi się w zbiorniku 11 i dołącza się do zużytego topnika. Osad spala się, a odpady cynkowe z, wysyła się do huty cynku. Wodę chłodzi się w chłodni 15.

Na część wyrobów ocynkowanych sposobem według wynalazku nakłada się w znany sposób konwersyjną powłokę fosforanową, a następnie powłokę malarską. Bardzo podobny może być także proces cynkowania ogniowego.

Przykład III. Drobne śruby stalowe w ilości 100.000 kg rocznie cynkowane są metodą galwaniczną w bębnach obrotowych. Śruby stalowe wstępnie odtłuszcza się w parach trójchloroetyleny, które następnie oddziela się od tłuszczów przez destylację, następnie śruby odtłuszcza się 1, płucze się 2, trawi się w kwasie solnym 3, płucze się w zużytej kąpeli do cynkowania 4, płucze się ponownie 5, cynkuje się galwanicznie w kąpeli aminochlorkowej 6, płucze się trzykrotnie w wodzie 7, 8, 9, i suszy się w suszarce 10.

Skład chemiczny poszczególnych kąpeli i ocieków przedstawiony jest w tabeli III, a obieg kąpeli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 3, gdzie dla uproszczenia kąpiel odtłuszczająca stanowiąca równowagową mieszaninę wodorotlenku i fosforanu sodowego, oznaczona została symbolem a, kwas solny symbolem b, inhibitor trójetanolamina symbolem c, elektrolit stanowiący mieszaninę chloru cynkowego i amonowego symbolem d. Ocieki z wszystkich procesów gromadzi się w zbiornikach 11 i dodaje się do zużytej kąpeli do cynkowania. Zużyta kąpiel odtłuszczająca jest oczyszczona przez sedymentację od szlamów i tłuszczów w instalacji 12.

Zanieczyszczona kąpiel do cynkowania jest oczyszczona wg patentu PRL od żelaza w instalacji 13 przez oddzielenie wodorotlenku żelazowego, który następnie suszy się w suszarce 10. Nadmiar oczyszczonej kąpeli aminochlorowej dostarcza się do zakładu elektrochemicznego produkującego ogniwa Leclanche, natomiast osad m spala się.

Zupełnie podobnie może przebiegać proces galwanicznego cynkowania, kadmowania, niklowania przy użyciu kąpeli chlorowych.

Przykład IV. Taśma stalowa w ilości 200.000.000 kg rocznie cynkowana jest metodą gal-

Tabela II

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztworze wodnym w %							
		a	b	c	Cl	Fe	Zn	NH ₃	SN
1.	Odtłuszczenie	5							
2.	Płukanie	1,5							
3.	Trawienie	0,5	10,4	0,02	19,7	7,3			
4.	Płukanie	0,2	16,5	0,02	19,7	2,5			
5.	Płukanie i odcynkowanie	0,2	2,9	0,02	20,1	0,8	10,2	3,3	0,15
6.	Topnikowanie	0,2	0,8	0,02	20,3	0,2	9,8	3,3	0,15
7.	Suszenie								
8.	Cynkowanie ogniowe								
9.	Chłodzenie								
10.	Ocieki z odtłuszczania	3,1							
11.	Ocieki pozostałe	1,4	4,5	0,02	13,2	2,8	4,1	1,2	0,05

Tabela III

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztw. wodn. w %						
		a	b	c	Cl	Fe	Zn	NH ₃
1.	Odtłuszczenie	1						
2.	Płukanie	1						
3.	Trawienie	0,3	15,4	0,01	20,8	4,2		
4.	Płukanie i odcynkowanie	0,3	2,7	0,01	18,8	0,8	4,5	4,2
5.	Płukanie	0,3	0,4	0,01	18,5	0,1	4,7	4,3
6.	Cynkowanie galwaniczne	0,3	0,01	0,01	18,1	0,02	4,8	4,4
7.	Płukanie I	0,15	0,005	0,005	9,1	0,01	2,4	2,2
8.	Płukanie II	0,05	0,002	0,002	3,2	0,04	0,8	0,7
9.	Płukanie III	0,01	0,004	0,0004	0,6	0,008	0,16	0,15
10.	Suszenie							
11.	Magazynowanie ścieków	0,2	3,2	0,005	9,4	1,5	2,1	1,9

waniczną, a następnie powłoki cynkowe poddaje się obróbce wykańczającej polegającej na chromianowaniu. Taśmę odtłuszcza się 1, odtłuszcza się ponownie 2, wytrawia się w kwasie siarkowym 3, płucze się trzykrotnie w zużytej kąpeli po cynkowaniu 4, 5, 6, cynkuje się galwanicznie w kąpeli siarkowej 7, następnie płucze się w zużytej kąpeli do chromianowania 8, potem zanurza się powłokę cynkową w świeżej kąpeli chromianowej 9, dwukrotnie płucze się w wodzie 10, 11 i suszy się w suszarce 12. Skład chemiczny poszczególnych kąpeli przedstawiony jest w tabeli IV, a obieg kąpeli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 4, gdzie dla uproszczenia zwilżacz etoksylowany alkilofenol noszący handlową nazwę rokafenol N-8 oznaczony został symbolem a, wodorotlenek sodowy b, kwas siarkowy symbolem c, klej d, bezwodnik chromowy f. Zużyta kąpiel odtłuszczeniowa jest oczyszczana przez sedymentację od szlamów i tłuszczów w urządzeniu 15.

Zużyty kwas siarkowy poddaje się elektrolitycznej regeneracji w urządzeniu 16, a zanieczyszczona kąpiel do cynkowania jest oczyszczana od żelaza w urządzeniu 17 przez wydzielenie osadu wodorotlenku żelazowego, który następnie suszy się w suszarce 12. Zanieczyszczona kąpiel do chromianowania jest regenerowana przez elektrolizę w urządzeniu 18, w czasie której cynk wydziela się na katodzie, a chrom utlenia się na anodzie. Ocieki chromowe z procesu pasywacji i płukania po chromianowaniu gromadzi się oddzielnie w zbiorniku 14 i zawraca do procesu regeneracji kąpeli chromianowej. Pozostałe ocieki gromadzi się w zbiorniku 13 i dołącza do zużytej kąpeli do cynkowania. Osad m spala się.

Zupełnie podobnie może przebiegać proces cynkowania, kadmowania przy użyciu kąpeli siarczanowych.

Przykład V. Drobne przedmioty stalowe w ilości 500.000 kg wstępnie odtłuszcza się w parach trójchloroetylenu regenerowanego przez destylację.

Wstępnie odtłuszczone przedmioty ponownie od-

tłuszcza się elektrolitycznie w kąpeli alkalicznej 1, płucze się 2 dla obniżenia stężenia alkaliów w następnych procesach, wytrawia się w kwasie 3, płucze się dwukrotnie w zużytej kąpeli siarczanowej 4 i 5, cynkuje się w kąpeli siarczanowej 6, płucze się czterokrotnie w wodzie 7, 8, 9 i 10, suszy się w suszarce 11.

Skład chemiczny poszczególnych kąpeli przedstawiony jest w tabeli V, a obieg kąpeli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 5, gdzie kąpiel odtłuszczeniowa a, stanowi mieszaninę wodorotlenku sodowego, fosforanu sodowego i etoksylovanego alkilofenolu noszącego handlową nazwę rokafenolu N-8 zmieszanych w stosunku 2 : 2 : 1, kąpiel trawiąca oznaczona symbolem b stanowi mieszaninę kwasu siarkowego i fosforowego zmieszanych w stosunku 10 : 1, inhibitor c stanowi trójetanolaminę, a elektrolit d stanowi mieszaninę siarczanów i fosforanów cynku, sodu i glinu z niewielkim dodatkiem 0,1% cukru i 0,1% aldehydu salicylowego przy czym stosunek masowy cynku, sodu i glinu wynosi 20 : 2 : 1.

Zużyta kąpiel odtłuszczeniowa jest przez sedymentację oczyszczana od szlamów i tłuszczów w urządzeniach 13. Zużyty kwas podlega elektrolitycznej regeneracji w urządzeniu 14, a zanieczyszczoną kąpiel oczyszcza się od żelaza w instalacji 15 poprzez strącanie wodorotlenku żelazowego, który następnie suszy się.

Ocieki gromadzi się w zbiorniku 12 i dołącza do zużytej kąpeli do cynkowania. Nadmiar kąpeli do cynkowania zawierającej głównie siarczan cynkowy poddaje się elektrolizie, a odzyskany kwas siarkowy zawraca się do procesu trawienia. Osad m spala się.

Po czyszczeniu przedmioty są malowane metodą zanurzeniową. Podobnie może przebiegać proces kadmowania, cynkowania, niklowania, miedziowania.

Przykład VI. Drobne przedmioty stalowe w ilości 10.000.000 kg rocznie o łącznej powierzchni 800.000 m² pokrywane są glinem metodą ogniową. Przedmioty stalowe są wstępnie oczyszczone przez

Tabela IV

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztw. wodnym w ‰							
		a	b	c	d	SO ⁻²	Fe	Zn	f
1.	Odtłuszczenie I	0,5	5						
2.	Odtłuszczenie II	0,5	5						
3.	Trawienie	0,2	2	12,2	0,1	22,8	6,1	1	
4.	Płukanie	0,2	2	3,9	0,1	23,0	1,8	12,5	
5.	Płukanie II	0,2	2	1,8	0,1	23,1	1,6	12,3	
6.	Płukanie III	0,2	2	0,4	0,1	23,1	0,2	12,1	
7.	Cynkowanie galw.	0,2	2	0,1	0,1	22,9	0,05	12,3	
8.	Płukanie	0,08	1,5	2	0,04	18,9	0,008	2,3	8,2
9.	Chromianowanie	0,1	2	3	0,05	23,0	0,01	0,5	10,5
10.	Płukanie I	0,01	0,2	0,3	0,05	2,3	0,001	0,05	1,1
11.	Płukanie II	0,001	0,002	0,03	0,005	0,23	0,0001	0,005	0,1
12.	Suszenie								
13.	Ocieki cynkowe	0,3	3	3,7	0,08	21,8	1,9	8,2	
14.	Ocieki chromowe	0,02	0,4	0,6	0,01	4,6	0,002	0,1	2

Tabela V

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztw. wodn. ‰					
		a	b	c	d	Fe	Zn
1.	Odtłuszczenie	3,2					
2.	Płukanie	1,9					
3.	Trawienie	1,1	12,1	0,1	2,5	3,7	0,6
4.	Płukanie I	1,1	1,2	0,1	24,6	0,8	5,9
5.	Płukanie II	1,1	0,9	0,1	28,3	0,2	6,7
6.	Cynkowanie	1,1	0,4	0,1	28,9	0,05	6,9
7.	Płukanie I	0,5	0,2	0,05	13,8	0,02	3,3
8.	Płukanie II	0,2	0,08	0,02	5,3	0,01	1,2
9.	Płukanie III	0,1	0,03	0,01	2,2	0,05	0,5
10.	Płukanie IV	0,04	0,01	0,004	0,8	0,02	0,2
11.	Suszenie	—	—	—	—	—	—
12.	Ocieki	0,9	2,1	0,05	11,1	0,7	2,6

piaskowanie, a następnie aluminiowane sposobem według wynalazku. Przedmioty stalowe odtłuszcza się 1, trawi w kwasie solnym 2, płucze w topniku 3, zanurza w czystym topniku 4, suszy się 5, zanurza w ciekłym glinie 6, chłodzi się w wodzie 7. Skład chemiczny poszczególnych kąpiel i ocieków przedstawiony jest w tabeli VI, a obieg kąpiel i ocieków na schemacie technologicznym fig. 6, gdzie zwilżacz a stanowi etoksylogowany alkifenol noszący handlową nazwę rokafenol N-8, inhibitor b stanowi sześciometylenocztveroamina, kwas solny oznaczony został symbolem c, topnik stanowiący mieszaninę chlorku amonowego, czteroboranu sodowego i soli sodowej karboksymetylocelulozy zmieszanych w stosunku masowym 20 : 10 : 1, oznaczony został symbolem d. Wyroby po wstępnym piaskowaniu nie zanieczyszczają silnie kąpiel odtłuszczej i trawiej. Regeneracja tych kąpiel jest

niepotrzebna, ponieważ nieustannie odnawiane są poprzez uzupełnianie strat poziomu cieczy wynoszonej na powierzchni wyrobów. Ocieki gromadzi się w zbiorniku 8 i dołącza się do zużytego topnika. Częściej regeneracji podlega kąpiel topnikowa dla utrzymania niskiego zanieczyszczenia żelazem przez utlenianie, neutralizację i ciągłą filtrację w urządzeniu 2. Woda z chłodzenia chłodzi się w chłodni 10 i służy do uzupełniania strat wody w kąpielach.

Po aluminiowaniu powłokę w znany sposób barwi się metodą chemiczną.

Przykład VII. Drobne przedmioty stalowe w ilości 50.000 kg rocznie o łącznej powierzchni 12.000 m² niklowane są metodą bezprądową. Przedmioty stalowe odtłuszcza się 1, ponownie się odtłuszcza 2, a następnie płucze 3, wytrawia się w kwasie siarkowym 4, płucze dwukrotnie w zużytej

Tabela VI

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztw. wodnym w %				
		a	a	c	Fe	d
1.	Odtłuszczenie	1,1				
2.	Trawienie	0,5	0,2	14,1	1,7	
3.	Płukanie	0,5	0,2	0,9	0,1	28,3
4.	Topnikowanie	0,5	0,2	0,1	0,01	29,1
5.	Suszenie	—	—	—	—	—
6.	Aluminiowanie ogniowe	—	—	—	—	—
7.	Chłodzenie	—	—	—	—	—
8.	Ocieki	0,6	0,15	2,8	0,5	8,3

kąpieli po nikiowaniu 5 i 6, nikiuje się metodą bezprądową 7, czterokrotnie płucze się w wodzie 8, 9, 10 i 11 i suszy się w suszarce 12.

Skład chemiczny poszczególnych kąpieli i ocieków przedstawiony jest w tabeli VII, a obieg kąpieli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 7, gdzie kąpiel odtłuszczająca tworzy zwilżacz a oznaczający mieszaninę etoksylovanego alkilofenolu noszącego handlową nazwę rokafenol N-8, fosforanu, wodorotlenku i krzemianu sodowego zmieszanych w stosunku masowym 4 : 3 : 2 : 1, inhibitor b stanowi dwuetanoloamina, kwas siarkowy oznaczony został symbolem c, kąpiel do nikiowania stanowiąca mieszaninę siarczanu niklowego, siarczanu amonowego, kwasu borowego i sacharyny zmieszanych w stosunku masowym 50 : 200 : 50 : 1 oznaczona została symbolem d, zużyta kąpiel odtłuszczająca poddawana jest regeneracji w urządzeniu 14.

Zużyty kwas siarkowy regeneruje się poprzez elektrolizę w urządzeniu 15. Zużyta kąpiel do nikiowania jest oczyszczana od żelaza w urządzeniu

16. Kąpiel do nikiowania wynoszona na poniklowanej powierzchni w wyniku czterokrotnego kaskadowego płukania wraca do procesu i w związku z tym w obiegu kąpieli niklowej wzrasta stężenie soli siarczanu niklowego i amonowego. Nadmiar kąpieli do nikiowania odprowadza się z obiegu nikiowania i poprzez elektrolizę odzyskuje się kwas siarkowy zwracany do procesu trawienia. Ocieki gromadzi się w zbiorniku 13 i dołącza się do zużytej kąpieli nikiującej. Osad m spala się.

Podobnie może przebiegać proces bezprądowego miedziowania, chromowania, cynkowania. Jeżeli głównym celem nikiowania jest nałożenie cienkiej warstewki niklu proces kończy się kaskadowym kilkukrotnym płukaniem w wodzie, natomiast jeżeli powłoka niklowa ma stanowić podkład pod inne powłoki, to zamiast płukania można nakładać następne powłoki np. powłokę miedziową, niklową i chromową.

Przykład VIII. W poprzednich przykładach przedstawiono metalizowanie powierzchni stalowej. Wynalazek znajduje jednak zastosowanie do metalizowania dowolnych metali. Przykładem może być proces nikiowania miedzi. Jeżeli wyroby lub powłoki miedziowe są zanieczyszczone, wówczas przy nikiowaniu trzeba zastosować klasyczną obróbkę powierzchniową polegającą na odtłuszczeniu i trawieniu.

Elementy miedziane odtłuszcza się 1, płucze 2, trawi w kwasie siarkowym 3, płucze czterokrotnie w kąpiel nikiującej 4, 5, 6 i 7, nikiuje się 8, a następnie czterokrotnie płucze się w wodzie 9, 10 i 11 i suszy się w suszarce 12.

Skład chemiczny poszczególnych kąpieli i ocieków przedstawiony jest w tabeli VIII, a obieg kąpieli i ocieków na schemacie technologicznym fig. 8, gdzie zwilżacz a oznacza równowagową mieszaninę etoksylovanego alkilofenolu noszącego nazwę handlową rokafenol N-8 z wodorotlenkiem i fosforanem sodowym, kwas siarkowy oznaczony został symbolem b, kąpiel do nikiowania stanowiąca mie-

Tabela VII

Lp.	Proces	Zawartość składników w roztw. wodnym w %					
		a	b	c	d	Fe	Ni
1.	Odtłuszczenie I	3,8					
2.	Odtłuszczenie II	2,5					
3.	Płukanie	0,7					
4.	Trawienie	0,2	0,1	7,1	2,9	4,3	0,2
5.	Płukanie I	0,2	0,1	1,7	18,1	0,7	1,1
6.	Płukanie II	0,2	0,1	0,4	20,3	0,1	1,2
7.	Niklow. bezpr.	0,2	0,1	0,1	20,7	0,03	1,2
8.	Płukanie I	0,1	0,05	0,05	10,3	0,05	0,6
9.	Płukanie II	0,04	0,015	0,015	2,8	0,015	0,2
10.	Płukanie III	0,01	0,005	0,005	0,8	0,005	0,1
11.	Płukanie IV	0,002	0,001	0,001	0,2	0,001	0,02
12.	Suszenie	—	—	—	—	—	—
13.	Ocieki	0,15	0,05	2,5	9,3	1,4	0,5

Tabela VIII

Lp.	Proces	Zawartość składnika w roztworze wodnym w %				
		a	b	c	Cu	Ni
1.	Odtłuszczenie	1,1				
2.	Płukanie	0,9				
3.	Trawienie	0,4	9,2	1,1	3,5	0,3
4.	Płukanie I	0,4	3,1	24,1	1,2	6,5
5.	Płukanie III	0,4	0,4	27,3	0,15	7,3
6.	Płukanie II	0,4	1,3	26,3	0,4	7,1
7.	Płukanie IV	0,4	0,1	27,6	0,04	7,4
8.	Niklowanie	0,4	0,03	27,8	0,01	7,5
9.	Płukanie I	0,1	0,01	9,1	0,002	2,4
10.	Płukanie II	0,04	0,004	2,3	0,001	0,6
11.	Płukanie III	0,01	0,001	0,5	0,0003	0,15
12.	Suszenie	—	—	—	—	—
13.	Ocieki	0,3	2,5	11,3	0,9	2,9

szanie siarczanu niklowego, siarczanu amonowego i kwasu borowego zmieszanych w stosunku masowym 5:1:1 oznaczona została symbolem c. Zużyta kąpiel odtłuszczająca poddawana jest regeneracji w urządzeniu 14. Zużyty kwas siarkowy regeneruje się przez elektrolizę w urządzeniu 15. Zużyta kąpiel do niklowania jest oczyszczana od miedzi przez cementycję pyłem niklowym w urządzeniu 16. Z nadmiaru kąpeli do niklowania otrzymuje się przez elektrolizę kwas siarkowy zwracany do procesu trawienia. Osad m spala się. Ocieki z całego procesu gromadzi się w zbiorniku 13 i dołącza się do zużytej kąpeli niklującej.

Wynalazek znajduje szczególne zastosowanie przy cynkowaniu powierzchni stalowej, jednakże nadaje się także do nakładania niektórych innych metali, zwłaszcza glinu, cyny, kadmu, niklu, ołowiu, miedzi, chromu, manganu, kobaltu, żelaza. W procesie metalizowania można wykorzystywać znane kąpiele odtłuszczające, trawiące, znane topniki i elektrolity dobrane i zestawione zgodnie z wymogami w wynalazku lub też można dobrać nowe kąpiele o składzie ułatwiającym stosowanie wynalazku. Do regeneracji zużytych kąpeli można stosować znane metody regeneracji, jak również można opracować nowe metody regeneracji ułatwiające stosowanie wynalazku. Wynalazek znajduje zastosowanie przy zakładaniu powłok metalowych znaną metodą zwłaszcza ogniową, galwaniczną, bezprądową, dyfuzyjną, natryskową na powierzchnię innego metalu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób bezciekowego metalizowania obejmujący operacje oczyszczania powierzchni metalowej, zwłaszcza w kąpeli odtłuszczającej, kąpeli trawiącej, kąpeli aktywującej lub kąpeli topnikowej przy metalizowaniu ogniowym, operację nakładania powłoki metalowej zwłaszcza metodą zanurzania w ciekłym metalu, metodą galwaniczną lub dyfuzyjną, operację obróbki wykańczającej zwłaszcza płukanie, suszenie, lub chromianowanie albo fosforowanie wraz z procesami regeneracji zużytej kąpeli, **znamienny tym**, że powierzchnię metalową zanurza się kolejno w szeregu kąpeli zawierających obok składników właściwych dla danej kąpeli składniki kąpeli poprzedniej, przy czym przed zanurzeniem w kolejnych kąpielach stosuje się co najwyżej płukanie w rozcieńczonej lub oczyszczonej kąpeli pochodzącej z procesu poprzedzającego płukanie albo w zużytej kąpeli przeznaczonej do regeneracji pochodzącej z procesu następującego po płukaniu, a ocieki zebrane z całego procesu metalizowania lub ocieki zbierane oddzielnie z dowolnie wybranych operacji wykorzystuje się ponownie w procesie metalizowania poprzez dołączenie ich do zużytej odpowiedniej kąpeli zawierającej te same składniki jak dołączone ocieki, przy czym wszystkie zużyte kąpiele w znany sposób poddaje się regeneracji.

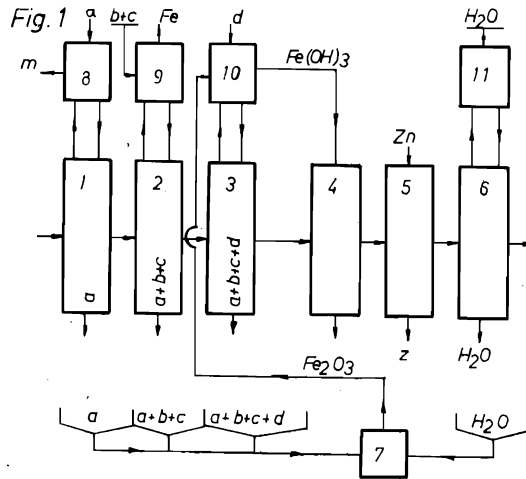


Fig. 2

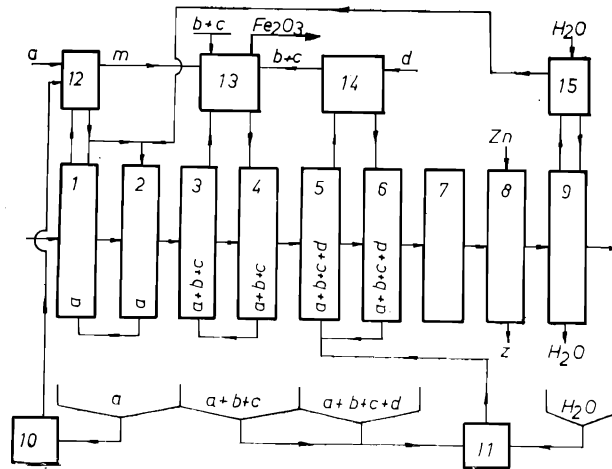


Fig. 3

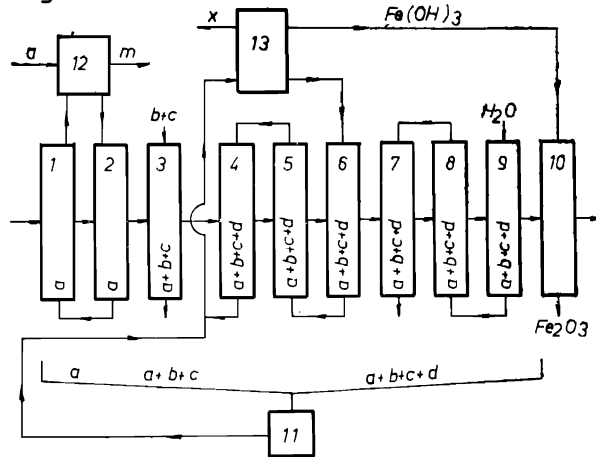


Fig. 4

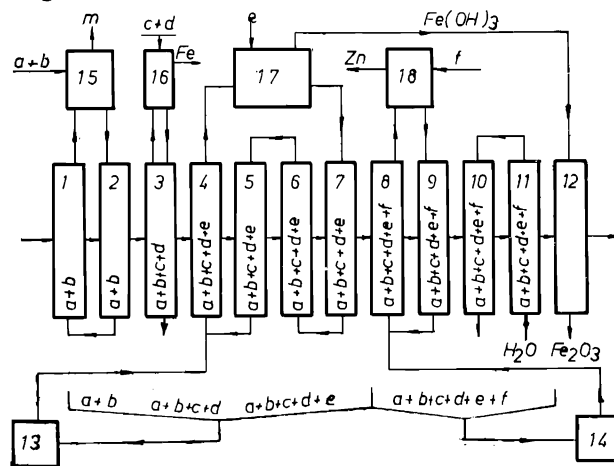


Fig. 5

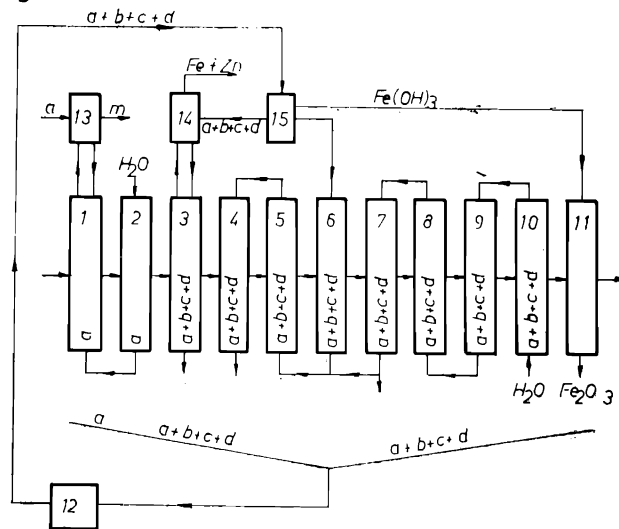


Fig. 6

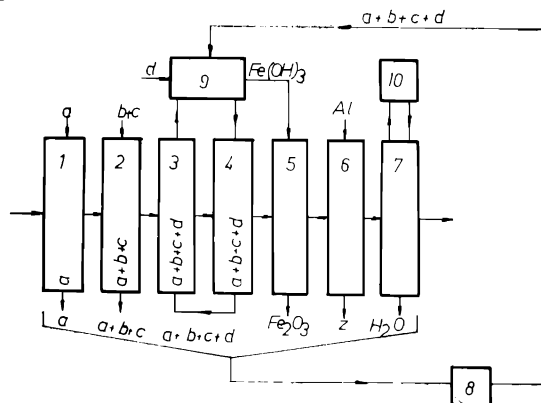


Fig. 7

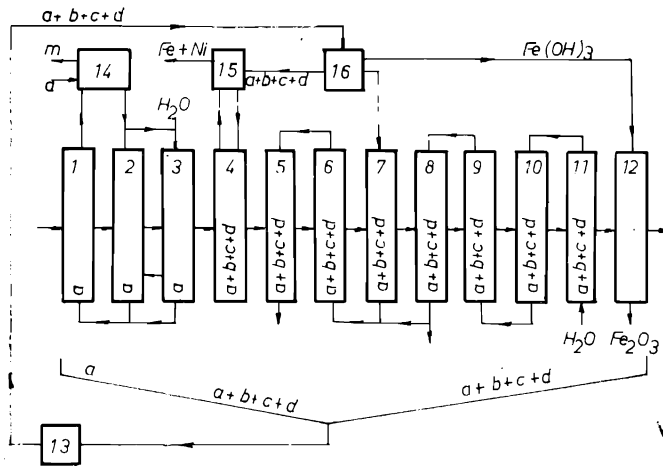


Fig. 8

