



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 028**

51 Int. Cl.:

B08B 9/28 (2006.01)

B08B 9/30 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23G 5/032 (2006.01)

C23G 5/04 (2006.01)

C23G 3/00 (2006.01)

C23G 1/00 (2006.01)

B08B 9/20 (2006.01)

B08B 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04742760 .4**

96 Fecha de presentación : **17.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1633499**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de superficie ecológico de un contenedor metálico, asociando una acción química y una acción mecánica.**

30 Prioridad: **04.06.2003 FR 03 06744**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **ArcelorMittal-Stainless France**
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Daint Denis, FR

72 Inventor/es: **Haegeli, Françoise y**
Henriet, Dominique

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 313 028 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

Procedimiento de tratamiento de superficie ecológico de un contenedor metálico, asociando una acción química y una acción mecánica.

La presente invención consiste en un procedimiento de tratamiento de superficie de un contenedor metálico que presenta al menos un orificio, el dicho procedimiento está en particular destinado al decapado de los contenedores conformados por planchas metálicas ensambladas por soldadura, engaste, remachado, pegado, etc...

Tales contenedores son, por ejemplo, toneles, cisternas fijas o movibles, silos de almacenamiento, depósitos, balones para el calentamiento del agua sanitaria, y de manera general, el conjunto de cuerpos huecos. El orificio al que se hace referencia puede, por ejemplo, destinarse a recibir tuberías, un sistema de llenado, de calentamiento o de evacuación. A la salida de su última etapa de fabricación, generalmente es necesario proceder a un tratamiento de su superficie interna y externa, con el fin de suprimir la capa de oxidación que puede alcanzar varias decenas de micrómetros de espesor. Cuando el contenedor está ensamblado por soldadura, la zona más afectada por esta contaminación es el cordón de soldadura.

Con el fin de obtener un estado de superficie compatible con las normas de acabado del producto, es pues necesario decapar, desengrasar, pasivar o proceder a un abrillantado de su superficie, lo que se hace habitualmente con ayuda de soluciones por inmersión en tinas de madera que contienen el reactivo de tratamiento que comprende ácidos.

Para contenedores cuyo volumen sobrepasa los diez litros, tales como balones de agua caliente, se puede también pulverizar el ácido con ayuda de una lanza. En este caso, el ácido se pulveriza en frío para evitar la intoxicación del operador con vapores.

Estos procedimientos acumulan diferentes inconvenientes, ya que al mismo tiempo que son peligrosos en su realización, generan fuertes cantidades de efluentes tóxicos que hay que eliminar y son además poco eficaces, pues la velocidad de decapado sigue siendo lenta.

Así, el procedimiento más conocido es el procedimiento fluorútrico que presenta graves inconvenientes, ya que implica el desprendimiento de vapores nitrosos. Estos vapores provocan una fuerte contaminación atmosférica y acuosa, y hacen particularmente peligrosas las condiciones de trabajo de los operadores.

Igualmente es posible mejorar el estado de superficie por procedimientos de abrasión tales como el molido o el cepillado. Tales procedimientos presentan sin embargo una productividad muy débil, y un precio de coste elevado.

Se ha propuesto, en EP 766 751 decapar los elementos metálicos tales como hilos en bobinas sometiéndolos a una pulverización de ácido en una atmósfera confinada como la de un túnel de decapado, en el interior del cual se introducen regularmente un gas que contiene oxígeno, con el fin de regenerar la solución de decapado que pierde con bastante rapidez su eficacia. Este procedimiento permite multiplicar la cinética global de decapado por un factor de 2,5 en el ejemplo más favorable. Sin embargo, este procedimiento aún tiene una productividad insuficiente y no permite controlar el problema de los vapores tóxicos generados. Además, la operación bajo túnel es específica del hilo.

BE-A-1003233 describe una instalación de tratamiento de los cuerpos huecos por pulverización interior.

La presente invención tiene pues por objetivo poner a disposición un procedimiento de tratamiento de superficie que no presente los inconvenientes del arte anterior y que permita en particular tratar contenedores metálicos sin generar grandes cantidades de efluentes tóxicos, con toda seguridad para los operadores, y con una productividad mejorada y elevada.

A este efecto, un primer objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento de tratamiento de superficie de un contenedor metálico que presente al menos un orificio, por lo menos con una solución de tratamiento, caracterizado por comprender las etapas que consisten en:

- colocar dicho contenedor en un recinto de tratamiento de tal manera que su orificio se oriente hacia abajo, dicho recinto comprendiendo una pluralidad de conductos de proyección de dicha solución bajo presión y al menos una cubeta receptora,
- introducir al menos un conducto de proyección por el orificio del dicho contenedor,
- hacer dicho recinto hermético al gas y a los líquidos del exterior, después
- proyectar una solución de tratamiento que contenga al menos un reactivo de desengrase, decapado, pasivación, abrillantado, limpieza, enjuague o coloración, por al menos un conducto de proyección bajo una presión superior a 8 bars, y
- coleccionar dicha solución en dicha cubeta receptora con el fin de reciclarla, y eventualmente

- proyectar sucesivamente otras soluciones de tratamientos por al menos un conducto de proyección, y coleccionar sucesivamente dichas otras soluciones después del uso en una cubeta receptora con el fin de reciclarlas, hasta la obtención del estado de superficie deseado.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede igualmente comprender las variantes siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

- la solución de tratamiento puede ser proyectada bajo una presión superior a 10 bars,
- 10 - la solución de tratamiento se proyecta bajo una presión inferior a 90 bars,
- la solución de decapado puede contener al menos un ácido seleccionado entre un ácido halogenado, un ácido orgánico y un ácido mineral,
- 15 - el ácido halogenado puede ser el ácido fluorhídrico, el ácido mineral puede ser el ácido sulfúrico o fosfórico, el ácido orgánico puede ser un ácido peroxigenado, en particular el ácido peracético,
- el contenedor o cuerpo hueco a tratar, puede estar hecho de hierro colado, de acero, de acero inoxidable, de titanio, de zirconio, de cobre, de níquel, o de otras aleaciones, y de preferencia de hierro colado, de acero o de acero inoxidable, y de manera en particular preferida de acero inoxidable,
- 20 - el potencial redox de la solución de decapado se mantiene a un valor predeterminado, situado por encima del potencial normal de las especies en solución, preferentemente 100 mV por encima, y de manera en particular preferida 100 mV por encima,
- 25 - el contenedor metálico puede ser obtenido por soldadura de planchas metálicas,
- el contenedor metálico puede ser un balón de agua caliente, pero también una cubeta de vinificación, una cisterna para el transporte de productos alimentarios o químicos, por ejemplo.

30 Un segundo objeto de la invención lo constituye un dispositivo de tratamiento de superficie de un contenedor metálico que presenta al menos un orificio, que comprende un recinto de tratamiento provisto de al menos una cubeta receptora, medios de mantenimiento del dicho contenedor, medios de proyección de una solución de tratamiento en el dicho recinto y en el interior del dicho contenedor, medios de recirculación de la dicha solución entre la dicha cubeta y los dichos medios de proyecciones, los dichos medios de recirculación comprendiendo una bomba que permita alimentar los dichos medios de proyección a una presión superior a 8 bars.

35 En fin, un tercer objeto de la invención lo constituye una línea de tratamiento de superficie de un contenedor metálico que presenta al menos un orificio, que comprende un dispositivo de acuerdo con la invención, y que comprende además una cadena transportadora que alimenta dicho dispositivo y dichos contenedores metálicos.

El dispositivo de acuerdo con la invención puede igualmente comprender las variantes siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

- 45 - comprende medios de control que comprenden al menos una sonda de medición, especialmente de la temperatura, de la concentración en iones H^+ , o del potencial redox de la solución de tratamiento, implantados en un punto cualquiera del circuito de recirculación de la solución,
- el dispositivo comprende un sistema de aspiración y condensación de los vapores de ácidos.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser aplicado a toda superficie metálica, y, en particular, al hierro colado, al acero, a los aceros en aleación, a las aleaciones ferrosas, al níquel y sus aleaciones, al cromo y sus aleaciones, al titanio y sus aleaciones, al zirconio y sus aleaciones, así como al cobre y sus aleaciones.

55 Está más particularmente destinado al tratamiento de los contenedores que presentan al menos un orificio y producidos por cualquier procedimiento de ensamblaje de planchas metálicas, tales como, por ejemplo, soldadura, remachado, pegado, grapado, punteado o incluso, por vaciado, repujado, extrusión, estampado, cimbrado o aterrajado.

60 Los presentes inventores han comprobado que la proyección de una solución de decapado a una presión superior a 8 bars, y de preferencia superior a 10 bars, permitía obtener tiempos de decapado divididos al menos por 6, con relación a procedimientos de inmersión en tinas de madera.

65 Sin querer estar atados por una teoría, se piensa que la proyección de la solución de decapado permite fisurar las calaminas e inyectar después la solución en sus fisuras. Esta acción mecánica está asociada a una acción química por un mecanismo de percolación-disolución química.

Sin embargo, para evitar cualquier riesgo de deterioro o de recorte del contenedor metálico, por ejemplo cuando el contenedor es de acero es preferible proyectar la solución de decapado a una presión inferior a 90 bars.

ES 2 313 028 T3

La velocidad de aporte de la solución permite además reducir la capa límite de difusión acelerando la renovación de la solución ácida en la superficie del contenedor.

5 Por otra parte, el conjunto de los vapores nocivos es captado y luego condensado, sin jamás salir del recinto en forma gaseosa.

10 El dispositivo de acuerdo con la invención tal y como se presenta en la figura 1 comprende un recinto 1 que se puede convertir en hermético a los gases y a los líquidos con relación al exterior del dispositivo. En este recinto 1 se instala una platina (no representada) provista de una cubeta receptora 2 conectada a un sistema de recuperación de una solución de tratamiento. El recinto 1 comprende igualmente un conducto de proyección inferior 3 destinado al tratamiento de la parte interna de un contenedor metálico 4, así como una serie de conductos 5, 5', 5'' en la parte superior del recinto 1 y destinadas al tratamiento de la parte externa del contenedor 4.

15 El recinto 1 puede comprender además un sistema de aspiración y de condensación de los vapores ácidos (no representados), así como un sistema de calentamiento del recinto 1, con una regulación automática.

20 Comprende al menos una cubeta receptora 2, pero puede contener tantas como soluciones de tratamiento diferentes existan, lo que puede permitir coleccionar cada solución en una cubeta específica y entonces facilitar su reciclaje y/o su recirculación en el recinto.

Por otra parte se pueden prever medios de adición de reactivos en este recinto 1, así como sensores 6, 6', 6'' que permitan seguir el buen desarrollo del tratamiento de superficie.

25 Estos sensores 6, 6', 6'' pueden ser implantados en diferentes lugares del dispositivo y especialmente, en la cubeta receptora 2 o sobre el circuito de colecta de la solución que va a ser proyectada bajo presión, pero también fuera del recinto 1 en una tina de madera de preparación de la solución.

30 Se podrá especialmente utilizar sensores 6, 6', 6'' que miden el potencial redox, la concentración en H^+ , la temperatura, o cualquier otro sensor que pueda permitir determinar si la solución debe ser tratada antes de ser utilizada.

35 Este dispositivo está pues destinado al tratamiento de la superficie de un contenedor metálico 4 que comprende al menos un orificio 4'. Este contenedor se introduce en el recinto 1 y se dispone de tal manera que su orificio 4' esté orientado hacia abajo. El conducto inferior de proyección 3 se inserta en el orificio 4', al interior del contenedor 4, luego se proyecta una solución de decapado a una presión superior a 8 bars, y a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 40 y 70°C.

40 Una solución de decapado utilizable en el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender un ácido o una mezcla de ácidos minerales que comprende un compuesto halogenado o un radical sulfato, ortofosfato o metafosfato, o incluso un ácido o una mezcla de ácidos orgánicos alifáticos o cíclicos, tal como un ácido peroxigenado como el ácido peracético o el ácido perbórico. Esta solución puede igualmente comprender mezclas de ácidos de naturaleza diferente, como una mezcla de ácido halogenado y de ácido mineral, por ejemplo.

45 El ácido peroxigenado puede por otra parte obtenerse *in situ* por adición de peróxido de hidrógeno sobre un ácido orgánico. La utilización de estos ácidos peroxigenados es particularmente ventajosa, porque las soluciones de decapado que los contienen pueden ser eliminadas por simple combustión sin desprendimiento de gases tóxicos.

50 La concentración de los ácidos comprende de preferencia entre 0,1 y 7 moles por litro, y de manera más particularmente preferida comprende entre 0,1 y 6 moles por litro, mientras que la concentración de los metales en la solución comprende de preferencia entre 0,2 y 2 moles por litro.

Esta solución de decapado comprende igualmente un compuesto oxidado proveniente del metal que constituye el contenedor a tratar en su valencia máxima. Este compuesto puede también estar asociado a la solución de decapado por disolución de una sal de síntesis en la solución o por acción de peróxido de hidrógeno, de ozono o de persales.

55 De manera general, cuando se desea decapar, se adoptará la composición de la solución a la composición y a la constitución de los óxidos a eliminar.

60 El potencial redox se elegirá con el fin de que sea superior al potencial de oxidación-reducción del par redox del constituyente principal, en una relación molar oxidante/reductor superior o igual a 4, en el medio considerado.

La temperatura de la solución está de preferencia comprendida entre 40°C y 80°C, y de una manera en particular preferida, en el orden de 60°C, a más o menos 2°C.

65 El fluido de proyección de solución se regula de manera que se equilibre el fluido de vaciado en el recinto.

Antes o después de la proyección de esta solución de decapado, el contenedor puede ser enjuagado con ayuda de soluciones acuosas calientes (60°C) o frías (15°C), por ejemplo. También se puede someter a una pasivación con peróxido de hidrógeno diluido en medio ácido, o cualquier otra solución (persales, etc...).

ES 2 313 028 T3

La realización del procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener una ganancia sorprendente en términos de productividad. Así, el decapado interno de un balón de agua caliente de 300 litros toma 10 minutos, contra 60 a 90 minutos en el caso de un procedimiento por inmersión.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de superficie de un contenedor metálico que presenta al menos un orificio, para al menos una solución de tratamiento, **caracterizado** porque comprende las etapas que consisten en:
 - colocar dicho contenedor en un recinto de tratamiento de tal manera que su orificio esté orientado hacia abajo, dicho recinto comprendiendo una cantidad de conductos de proyección de dicha solución bajo presión y al menos una cubeta receptora,
 - introducir al menos un conducto de proyección por el orificio del dicho contenedor,
 - hacer dicho recinto hermético al gas y a los líquidos del exterior, y luego
 - proyectar una solución de tratamiento que contenga al menos un reactivo de desengrase, decapado, pasivación, abrillantado, limpieza, enjuague o coloración, por al menos un conducto de proyección bajo una presión superior a 8 bars, y
 - coleccionar dicha solución en dicha cubeta receptora con el fin de reciclarla, y eventualmente,
 - proyectar sucesivamente otras soluciones de tratamientos por al menos un conducto de proyección, y coleccionar sucesivamente dichas otras soluciones después de usarlas en una cubeta receptora con el fin de reciclarlas, hasta la obtención del estado de superficie deseado.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** además porque dicha solución de tratamiento, que contiene al menos un reactivo de desengrase, decapado, pasivación, abrillantado, limpieza, enjuague o coloración, se proyecta bajo una presión superior a 10 bars.
3. Procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** además porque dicha solución de tratamiento, que contiene al menos un reactivo de desengrase, decapado, pasivación, abrillantado, limpieza, enjuague o coloración, se proyecta bajo una presión inferior a 90 bars.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** además porque dicha solución de decapado contiene al menos un ácido seleccionado entre un ácido halogenado, un ácido mineral y un ácido orgánico.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el ácido halogenado es el ácido fluorhídrico, el ácido mineral es el ácido sulfúrico o fosfórico, y el ácido orgánico es un ácido peroxigenado.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el ácido es el ácido peracético.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque dicho contenedor está constituido de hierro colado, de acero o acero inoxidable.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el potencial redox de la solución de decapado se mantiene a un valor predeterminado, situado por encima del potencial normal de las especies en solución.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual dicho contenedor metálico se obtiene por soldadura de las planchas metálicas.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual dicho contenedor metálico es un balón de agua caliente.
11. Dispositivo de tratamiento de superficie de un contenedor metálico (4) que presenta al menos un orificio (4'), **caracterizado** porque comprende un recinto (1) de tratamiento provisto de al menos una cubeta receptora (2), medios de mantenimiento de dicho contenedor (4), medios de proyección (3, 5, 5', 5'') de una solución de tratamiento en dicho recinto (1) y en el interior de dicho contenedor (4), de medios de recirculación de dicha solución entre dicha cubeta (2) y dichos medios de proyección (3, 5, 5', 5''), dichos medios de recirculación comprendiendo una bomba que permite alimentar dichos medios de proyección (3, 5, 5', 5'') a una presión superior a 8 bars.
12. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además un sistema de aspiración y de condensación de los vapores de ácido.
13. Dispositivo de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 11 ó 12, que comprende además medios de control (6, 6', 6'') que comprenden al menos una sonda de medición, especialmente de la temperatura, de la concentración en iones H^+ , o del potencial redox de dicha solución de tratamiento, implantados en un punto cualquiera del circuito de recirculación de dicha solución.

ES 2 313 028 T3

14. Línea de tratamiento de superficie de un contenedor metálico (4) que presenta al menos un orificio (4'), que comprende un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, y que comprende además una cadena transportadora que alimenta dichos contenedores metálicos (4).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

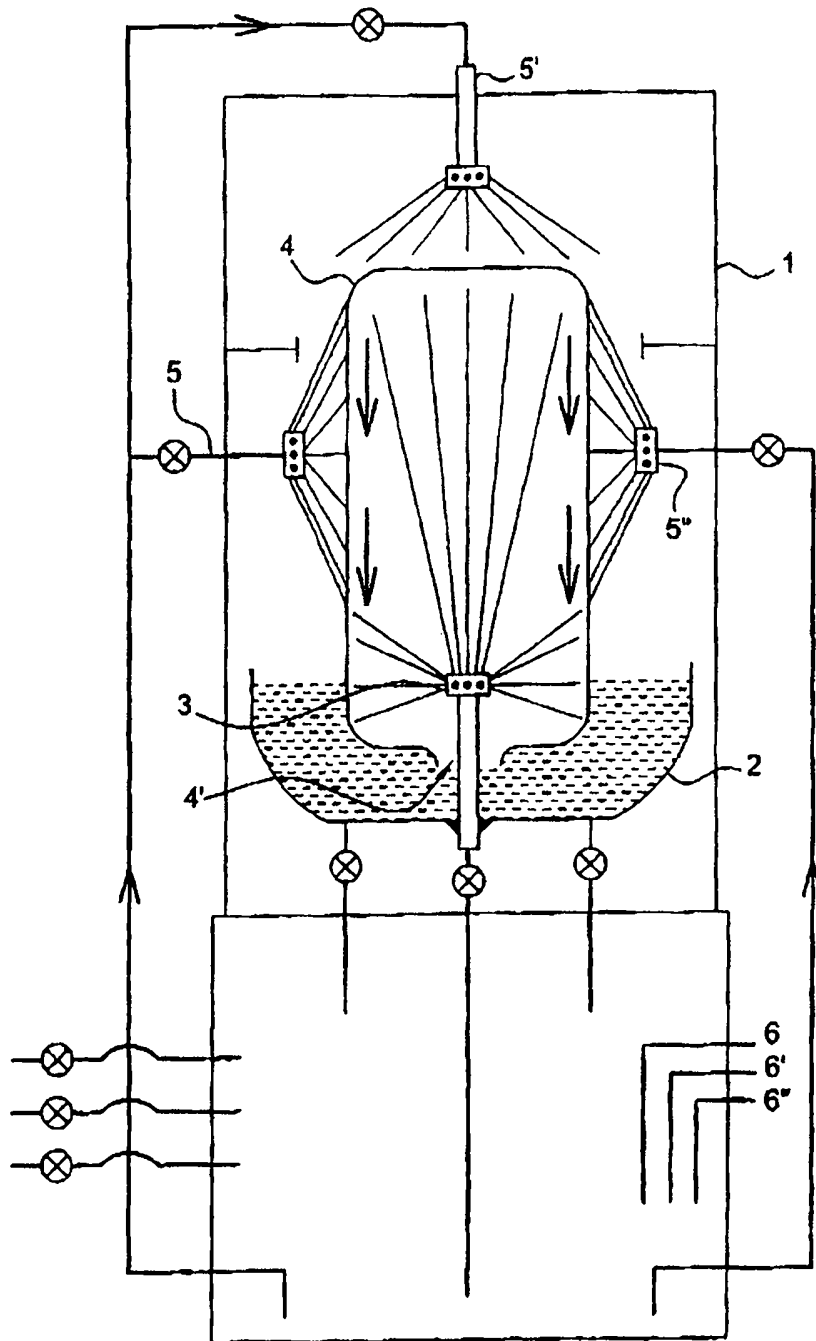


Fig. 1