

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83101720.7

51 Int. Cl.³: **C 23 G 1/36**

22 Anmeldetag: 23.02.83

30 Priorität: 24.02.82 DE 3206538

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Gewerkschaft Keramchemie**
Berggarten 1
D-5433 Siershahn(DE)

72 Erfinder: **Heimgard, Hans-Jürgen, Dr.**
In der Staring 2
D-5433 Siershahn(DE)

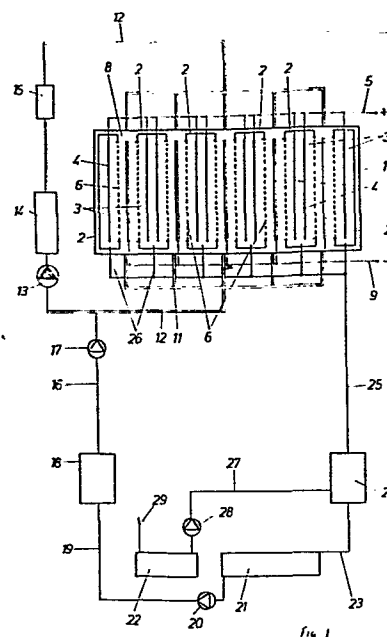
72 Erfinder: **Simon, Hans-Jürgen**
Kreuzhardsweg 7
D-5451 Pleckhausen(DE)

74 Vertreter: **Kossobutzki, Walter**
Waldstrasse 6
D-5419 Helferskirchen(DE)

54 **Verfahren zur elektrolytischen Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit.**

57 Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit, die höchstens 90 g freie Schwefelsäure/l und mindestens 40 g Eisenionen/l enthält, wird dieselbe aus einer Beizanlage abgezogen und in einer Elektrolysiervorrichtung, die mindestens zwei Elektrolysezellen mit durch Diaphragmen von den Katholyten aufnehmenden Kathodenräumen getrennten Anodenräumen aufweist, werden unter Anwesenheit eines bisulfatbildenden Zusatzelektrolyten die Eisenionen an der Kathode zu metallischem Eisen reduziert und abgeschieden.

Zur Verbesserung des Verfahrens wird der Katholyt in parallel geschalteten Kathodenräumen durch Umpumpen im Kreislauf in Bewegung gehalten, die verbrauchte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit wird mit einer Konzentration des bisulfatbildenden Zusatzelektrolyten von 0,1 - 0,5 mol/l kontinuierlich oder chargenweise dem Katholyten zudosiert, der Stoff- und Stromtransport von den Kathodenräumen in die Anodenräume erfolgt ausschließlich über die Diaphragmen durch ein elektrisches Potential mit einer Stromstärke von 5 - 15 A/dm², die Stromstärke wird in Abhängigkeit von der zudosierten Menge der verbrauchten Schwefelsäure-Beizflüssigkeit geregelt und die regenerierte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit wird im freien Überlauf parallel aus den einzelnen Anodenräumen abgegeben.



Gewerkschaft Keramchemie, Berggarten 1, 5433 Siershahn

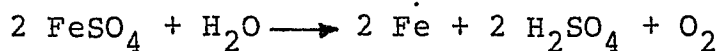
Verfahren zur elektrolytischen Regenerierung von ver-
brauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur elektro-
5 lytischen Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-
Beizflüssigkeit gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Es ist ein Verfahren zur Wiederaufbereitung verbrauchter
Schwefelsäure-Beizflüssigkeit bekannt, bei dem das Eisen-
10 sulfat teilweise durch Auskristallisation aus der ver-
brauchten Schwefelsäure-Beizflüssigkeit entfernt und nor-
malerweise einer Deponie zugeführt wird. Lediglich die
freie Schwefelsäure wird zurückgewonnen.

15 Eine Möglichkeit in der kompletten Regenerierung von ver-
brauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit besteht in der An-
wendung der elektrochemischen Zersetzung des Eisensulfates
in wässriger Lösung, die nach folgender Reaktionsgleichung
abläuft:

20



Dazu sind aus der Literatur viele Lösungsvorschläge bekannt,
die jedoch entweder an ihrer Wirtschaftlichkeit, beispiels-
25 weise bei der Verwendung von Quecksilberkathoden, oder an
ihrer Durchführung im technischen Maßstab scheitern.

Ein nach dieser Reaktionsgleichung ablaufendes Verfahren
zur Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüs-
30 sigkeit, die höchstens einen Gehalt von etwa 100 g Schwefel-
säure/l und mindestens 25 g Eisenionen/l enthält, ist aus
der DE-OS 24 56 058 bekannt. Bei diesem Verfahren wird in

der verbrauchten Schwefelsäure-Beizflüssigkeit durch Zusatz von Salzen eine Ammoniumsulfat-, Magnesiumsulfat- und/oder Alkalimetallsulfatkonzentration von 0,5 - 1,0 mol/l eingestellt. Sodann strömt diese verbrauchte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit der Reihe durch alle Kathodenräume einer aus mehreren kaskadenförmig hintereinander angeordneten Elektrolysierzellen aufgebauten Elektrolysiervorrichtung, bei der die Anodenräume durch Diaphragmen von den ihnen zugeordneten Kathodenräumen getrennt sind. Dabei wird der Eisengehalt der Schwefelsäure-Beizflüssigkeit auf einen Wert von 7 - 15 g Eisenionen/l erschöpft. Anschließend wird diese Schwefelsäure-Beizflüssigkeit in den Anodenraum der ersten Elektrolysierzelle zurückgefördert und strömt durch diesen und die weiteren Anodenräume in mit der in den Kathodenräumen aufrechterhaltenen Strömung identischer Richtung. Die auf die Fläche des Diaphragmas bezogene Stromdichte wird auf einem Wert von 15 - 22 A/dm² und die Arbeitstemperatur der Elektrolyse auf einem Wert von 70 °C - 90 °C gehalten.

20

Durch die Einhaltung der zur Durchführung dieses Verfahrens erforderlichen Verfahrensparameter ergeben sich jedoch hier Nachteile in bezug auf eine technische und wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens. So erfordert die kaskadenförmige Hintereinanderschaltung der einzelnen Elektrolysierzellen einen hohen konstruktiven Aufwand. Es stellt sich in den einzelnen Kathoden- und Anodenräumen eine an das Verfahren gekoppelte Konzentrationsabstufung ein. Da die Einstellung dieser stationären Konzentrationsprofile mehrere Stunden in Anspruch nimmt, ist ein diskontinuierlicher Betrieb oder eine Unterbrechung aus technischen Gründen bei einer dementsprechend ausgebildeten Elektrolysiervorrichtung mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden. Im Falle einer Störung in nur einer Elektrolysierzelle wirkt sich die Störung auf alle nachfolgenden Elektrolysierzellen aus. Die erforderliche Konzentrationsabstufung in den einzelnen Elektrolysierzellen kann infolge einer geringen, unkontrollierten Erhöhung des pH-Wertes

35

sehr leicht zu einer Verschlammung durch Hydroxidausfällung führen, was erhebliche Störungen im Betriebsablauf mit sich bringt. Bei der kaskadenartigen Hintereinanderordnung der einzelnen Elektrolysierzellen ist nur eine

- 5 sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit vorhanden. Eine zu geringe Strömungsgeschwindigkeit hat aber eine schlechte Durchmischung in den Elektrodenräumen und damit Konzentrationsschichtungen zur Folge. Darüber hinaus sind Stofftransporte in flüssiger Phase im freien Gefälle in der
- 10 Praxis störanfällig. Die verhältnismäßig hohe Stromdichte bewirkt durch Spitzenentladung eine starke Auswuchsbildung von Eisen an den Kanten und Unebenheiten der Kathode, was ebenfalls zu Betriebsstörungen führt. Zusätzlich tritt dabei eine unerwünschte Wasserstoffentwicklung noch stärker
- 15 in Erscheinung. Die damit einhergehende übermäßig starke Belegung der Kathoden durch Wasserstoffadsorption führt nicht nur zu einer Inkorporation von atomarem Wasserstoff in dem abzuscheidenden Eisen, was wiederum durch Versprödung des Metalls ein Abblättern mit sich zieht, sondern
- 20 auch zu einer ungleichförmigen, sekundären Stromlinienverteilung und damit zu einer geringeren Stromausbeute. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß dieses Verfahren einen hohen Gehalt an Zusatzelektrolyten benötigt. Dieser führt in Verbindung mit dem Eisensulfat schnell zu einer Über-
- 25 schreitung des Löslichkeitsproduktes. Als Folge davon können bei geringen Temperaturschwankungen Verstopfungen im Leitungs- und Behältersystem aufgrund auskristallisierter Salze auftreten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur elektrolytischen Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 zu schaffen, das sowohl in technisch, als auch in wirtschaftlich sinnvoller Weise durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden die im Kennzeichen des Patentanspruches 1 aufgeführten Verfahrensschritte vorgeschlagen.

10

Der vorgeschlagene Verfahrensablauf ermöglicht eine konstruktiv einfache Ausbildung der Elektrolysiervorrichtung. Eine Konzentrationsabstufung in den einzelnen Elektrolysezellen entfällt somit, so daß ein diskontinuierlicher Betrieb ohne besonderen Zeitaufwand für das Anfahren möglich ist. Durch die Zudosierung der verbrauchten Schwefelsäure-Beizflüssigkeit in den Katholyten kann in einfacher Weise ein so stabiler pH-Wert eingestellt werden, daß eine Verschlämmung durch Hydroxidausfällung nicht mehr auftritt. Durch das Umpumpen des Katholyten können Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden, die eine gute Durchmischung in den Kathodenräumen sicherstellen und Konzentrationsschichtungen ausschließen. Der Gehalt an Zusatzelektrolyten ist gering, so daß keine Verstopfungen durch Überschreiten der Löslichkeitsprodukte der vorhandenen Salze auftreten. Auswuchsbildungen von Eisen und unerwünscht starke Wasserstoffentwicklung werden vermieden.

Durch das Merkmal des Anspruches 2 ist sichergestellt, daß sich die Zugabe des Zusatzelektrolyten, falls überhaupt erforderlich, direkt auf die Elektrolysezellen auswirkt.

Bei einer Betriebstemperatur gemäß Anspruch 3 wird ein optimaler Wirkungsgrad der Elektrolysiervorrichtung erreicht. Durch das Merkmal des Anspruches 4 ergibt sich eine gleichmäßige Stromlinienverteilung.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in einer Zeich-

nung in vereinfachter Weise dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In dieser Zeichnung ist ein Elektrolysierbehälter 1 gezeigt, in dem in diesem Ausführungsbeispiel unter Freilassung von Zwischenräumen sechs sogenannte Anodentaschen 2 ortsfest nebeneinander eingesetzt sind, die jeweils einen Anodenraum 3 zur Aufnahme von Anoden 4 besitzen. Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist in den beiden äußeren Anodentaschen 2 jeweils nur eine Anode 4 angeordnet, während die vier inneren Anodentaschen 2 jeweils zwei Anoden 4 aufnehmen. Diese Anoden 4 sind in an sich bekannter Weise über eine Leitung 5 an den Pluspol einer Spannungsquelle angeschlossen. Die parallel zu den Anoden 4 verlaufenden Seitenwände der Anodentaschen 2 sind durch dichtend eingesetzte Diaphragmen 6 gebildet, wobei die beiden äußeren Anodentaschen 2 nur eine derart ausgebildete Seitenwand besitzen.

In den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Anodentaschen 2 sind jeweils als Bleche ausgebildete Kathoden 7 angeordnet, wobei der gesamte außerhalb der Anodentasche 2 befindliche Raum des Behälters 1 als Kathodenraum 8 bezeichnet ist. Dieser Kathodenraum 8 ist durch die Kathodenräume der einzelnen voneinander nicht getrennten Elektrolysierzellen gebildet. Alle Kathoden 7 sind über eine Leitung 9 mit dem Minuspol einer Spannungsquelle verbunden.

An beiden Längsseiten des Elektrolysierbehälters 1 sind in diesem Ausführungsbeispiel jeweils vier Rohrleitungen 10, 11 angeschlossen, die in einem gemeinsamen Rohrstrang 12 münden. In diesen Rohrstrang 12 ist eine Pumpe 13 eingesetzt, mittels der die im Kathodenraum 8 befindliche Flüssigkeit, der Katholyt, umgepumpt und damit im Kreislauf geführt wird. Der Rohrstrang 12 führt durch eine an sich bekannte Heiz- und Kühleinrichtung 14, mittels der die Temperatur des Katholyten auf einem vorgegebenen Wert von 75 °C - 100 °C gehalten werden kann. Hinter dieser Heiz-

und Kühleinrichtung 14 führt der Rohrstrang 12 durch einen Behälter 15, in dem der pH-Wert des Katholyten gemessen und bedarfsweise durch Zugabe eines Zusatzelektrolyten, beispielsweise Ammoniumsulfat, eine Konzentration
5 von 0,1 - 0,5 mol/l, beispielsweise 0,4 mol/l, eingestellt wird.

In den Rohrstrang 12 zwischen dem Elektrolysierbehälter 1 und der Pumpe 13 mündet eine Rohrleitung 16, die eine
10 Dosierpumpe 17 aufnimmt und an einen Vorratsbehälter 18 angeschlossen ist. Dieser Vorratsbehälter 18 nimmt verbrauchte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit auf, die ihm über eine Rohrleitung 19 mit einer Dosierpumpe 20 von einer Schwefelsäure-Beisanlage 21 mit nachgeordnetem Spülbehälter 22 zugeleitet wird. Die Beisanlage 21 erhält die
15 Schwefelsäure-Beizflüssigkeit über eine Rohrleitung 23 aus einem Vorratsbehälter 24, der seinerseits über eine Rohrleitung 25 mit Abzweigstücken 26 mit den einzelnen Anodenräumen 3 der Anodentaschen 2 in Strömungsverbindung
20 steht.

Beim Betrieb der Elektrolysiervorrichtung wird bei angelegter Spannung der Katholyt durch die Pumpe 13 im Kreislauf gleichzeitig und parallel durch den Kathodenraum 8 bzw.
25 die Kathodenräume der einzelnen nicht besonders voneinander getrennten Elektrolysierzellen des Elektrolysierbehälters 1 umgepumpt. Dabei wird dem Katholyt kontinuierlich oder chargenweise über die Dosierpumpe 17 verbrauchte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit, die höchstens einen Gehalt
30 von 90 g Schwefelsäure/l und mindestens 40 g Eisenionen/l enthält, zudosiert. Der Katholyt tritt, nachdem er auf eine vorbestimmte Temperatur erwärmt oder abgekühlt und die ebenfalls vorgegebene Zusatzelektrolytkonzentration eingestellt wurde, über die Rohrleitungen 10 in den Kathoden-
35 raum 8 bzw. die Kathodenräume der einzelnen Elektrolysierzellen ein, die er gleichzeitig und parallel durchströmt. Durch das angelegte elektrische Potential, das eine Stromdichte von 5 - 15 A/dm², bezogen auf die Diaphragmenfläche,

besitzt, scheidet sich das im Katholyt vorhandene Eisen bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung an den einzelnen Kathoden 7 ab, während der andere Teil des Säuregehaltes des Katholyten in Form von HSO_4^- -Ionen durch die Diaphragmen hindurch in die Anodenräume 3 wandert.

Der aus dem Kathodenraum 8 bzw. den Kathodenräumen der einzelnen Elektrolysezellen austretende Katholyt enthält nur noch eine geringe Menge freier Schwefelsäure; seine Rest-
10 eisenkonzentration beträgt 10 - 30 g Eisenionen/l. Die regenerierte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit wird über die Abzweigstücke 26 im freien Überlauf aus den Anodenräumen 3 abgezogen und über die Rohrleitung 25 dem Vorratsbehälter 24 zugeführt. Je nach Erfordernis werden die Kathoden 7
15 ausgewechselt.

Der bei dem Elektrolysiervorgang auftretende Wasserverlust kann durch Zudosierung von Spülwasser aus dem Spülbehälter 22 über die Leitung 27 mit einer Dosierpumpe 28 in den Vorratsbehälter 24 ausgeglichen werden. An den Spülbehälter 22
20 selbst ist eine Frischwasserleitung 29 angeschlossen.

Gewerkschaft Keramchemie, Berggarten 1, 5433 Siershahn

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Regenerierung von verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit, bei dem die verbrauchte, höchstens 90 g freie Schwefelsäure/l und mindestens 40 g Eisenionen/l enthaltende Schwefelsäure-Beizflüssigkeit aus einer Beisanlage abgezogen und in einer Elektrolysiervorrichtung, die mindestens zwei Elektrolysezellen mit durch Diaphragmen von den Katholyten aufnehmenden Kathodenräumen getrennten Anodenräumen aufweist, unter Anwesenheit eines bisulfatbildenden Zusatzelektrolyten die Eisenionen an der Kathode zu metallischem Eisen reduziert und abgeschieden werden und anschließend die regenerierte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit in die Beisanlage zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet,
 - 15 daß der Katholyt in allen parallel geschalteten Kathodenräumen durch Umpumpen im Kreislauf in Bewegung gehalten wird, daß die verbrauchte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit mit einer Konzentration des bisulfatbildenden Zusatzelektrolyten von 0,1 bis 0,5 mol/l kontinuierlich oder chargenweise dem Katholyten zudosiert wird, daß der Stoff- und Stromtransport von den Kathodenräumen in die Anodenräume ausschließlich über die Diaphragmen durch ein elektrisches Potential mit einer Stromstärke von 5 - 15 A/dm², bezogen auf die Diaphragmenfläche, erfolgt, daß die Stromstärke innerhalb der vorgegebenen Grenzen in Abhängigkeit von der zudosierten Menge an verbrauchter Schwefelsäure-Beizflüssigkeit geregelt wird und daß die regenerierte Schwefelsäure-Beizflüssigkeit im freien Überlauf parallel aus den einzelnen Anodenräumen abgegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, .
daß der Zusatzelektrolyt in Abhängigkeit vom pH-Wert dem
Katholyt zudosiert wird.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der im Kreislauf umgepumpte Katholyt außerhalb der
eigentlichen Elektrolysiervorrichtung zur Aufrechterhal-
10 tung einer Arbeitstemperatur der Elektrolyse von 75 °C
bis 100 °C aufgeheizt oder abgekühlt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 3,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Eisen aufgrund der beidseitig der Kathode angeord-
neten Anoden auf beiden Seiten der Kathode abgeschieden
wird.

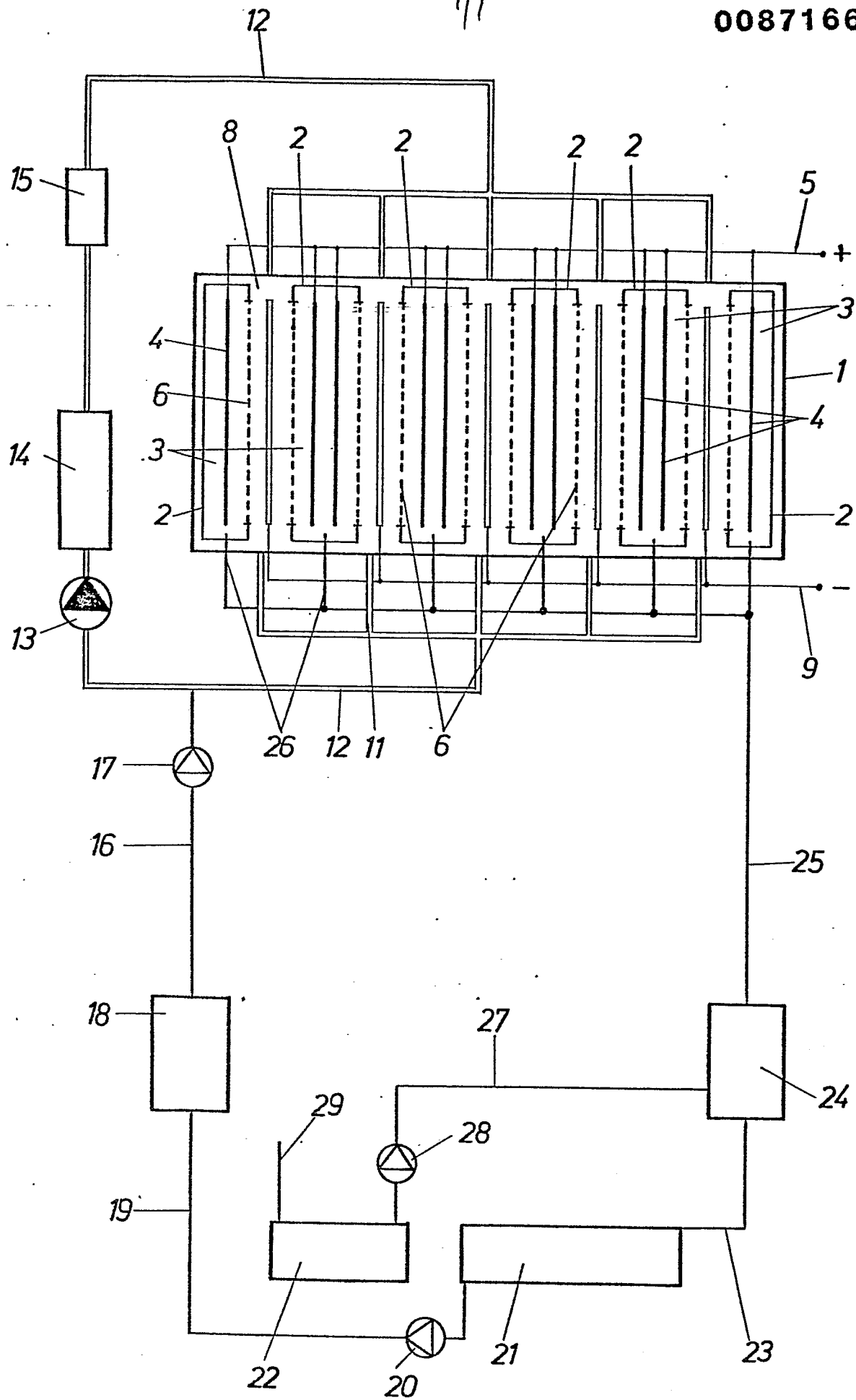


FIG 1.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0087166
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1720

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	FR-A-2 252 422 (LICENCIA TALALMANYOKAT ERTEKESITO VALLALAT) * Ansprüche 1,5 *	1	C 23 G 1/36
A	BE-A- 459 377 (P. DE LATRE)		
A	DE-A-1 571 728 (K. DÜRKES)		
A	US-A-3 072 545 (W. JUDA)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 G 1/36 C 25 C 1/06 C 25 C 7/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-05-1983	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			