

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88109498.1**

51 Int. Cl.4: **C23G 1/08**

22 Anmeldetag: **15.06.88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51

71 Anmelder: **CHEMA CHEMIEMASCHINEN GMBH**
Am Leveloh 2
D-4322 Sprockhövel 1(DE)

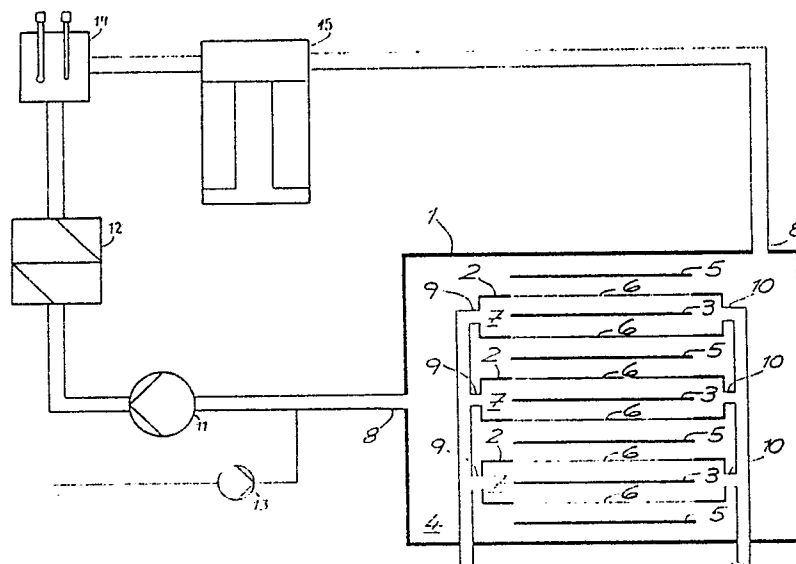
64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE GB LU SE

72 Erfinder: **Bringmann, Markus, Dr. Dipl.-Ing.**
Bahnhofsallee 24
D-4010 Hilden(DE)

74 Vertreter: **Masch, Karl Gerhard et al**
Patentanwälte Andrejewski, Honke & Partner
Theaterplatz 3 Postfach 10 02 54
D-4300 Essen 1(DE)

54 **Beizen von Halbzeugen.**

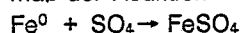
57 Bei einem Verfahren zum Beizen von Halbzeugen verwendet man eine saure Eisen(III)-chlorid-Lösung. Eine entsprechende Vorrichtung besteht aus einem Elektrolysezellenbehälter (1) mit wenigstens einer Ionenaustauschermembran (6) Diese Ionenaustauschermembran besteht jeweils aus einer 0,05 bis 0,50 mm starken Trägerfolie aus Polyester, Polyäthylen oder Polyvinylchlorid mit aufgebrachtem Austauscherharz. (Zu veröffentlichen mit der einzigen Zeichnungsfigur)



EP 0 346 510 A1

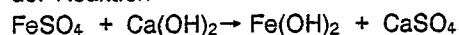
Beizen von Halbzeugen

Die Erfindung betrifft das Beizen von Halbzeugen. In der Stahlindustrie werden u. a. während der Halbzeugverarbeitung zur Entfernung von Zunder und Rost aus der Metalloberfläche Naßprozesse, wie z. B. das Beizen, eingesetzt. Für das Stahlbeizen wird bis jetzt üblicherweise ausschließlich Schwefelsäure und seltener Salzsäure in sehr großen Mengen verwendet. Das in dieser Branche sehr verbreitete Schwefelsäure-Beizen wird aus Gründen der niedrigen Betriebskosten gerne eingesetzt. Während dieses Prozesses entstehen kontinuierlich große Mengen an Eisensulfatlösungen gemäß der Reaktion



Diese verbrauchten Schwefelsäure-Beizlösungen mit einem Eisengehalt von ca. 100-150 g/l, die allgemein unter dem Namen "Grünsäure" bekannt sind, müssen in der Nordsee verklappt oder auch durch kostenintensive Behandlung entsorgt werden.

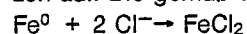
Es gibt heute grundsätzlich zwei Entsorgungsmethoden dieser Beizrückstände. Das erste Verfahren ist die Neutralisation mit Kalk, wobei gemäß der Reaktion



große Mengen an Eisenhydroxiden und Gips entstehen, die schließlich auf Sondermülldeponien gebracht werden. Beim Beizen von einer Tonne Stahl fallen rund 50 kg Eisensulfat an, wovon während der Neutralisation ca. 80 kg Eisenhydroxide und 120 kg Gips entstehen. Wenn man bedenkt, daß in Deutschland jährlich Millionen Tonnen Stahl gebeizt werden, erkennt man sofort die Größe dieser Abfallhalde.

Das zweite Entsorgungsverfahren, das noch kostenintensiver ist und selten eingesetzt wird, ist das Verarbeiten der verbrauchten Beizlösungen durch Ausfrieren zum sogenannten Eisenvitriol, das reines Eisensulfatpulver darstellt. Der Bedarf in der Industrie an diesem Produkt ist jedoch so gering, daß die Stahlwerke die teuer hergestellte Chemikalie kostenlos abgeben. Wenn aufgrund der gesetzlichen Auflagen alle Stahlwerke mit Ausfrierungsanlagen ausgestattet werden, wird man den Abfall aufgrund des Mangels an Abnehmern nicht in flüssiger, sondern in pulveriger Reinstform haben.

Ähnliche Probleme treten beim Salzsäurebeizen auf. Die gemäß der Reaktion



entstehenden Eisenchloride werden praktisch ausschließlich neutralisiert und enden ebenfalls in Form von Eisenhydroxiden auf Sondermülldeponien.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Beizen von Halbzeugen wirtschaftlicher und insbesondere umweltkonformer durchzuführen.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung die Verwendung einer sauren Eisen(III)-chlorid-Lösung zum Beizen von Halbzeugen, Vorzugsweise ist diese Lösung durch Zugabe von Salzsäure auf eine HCl-Konzentration von 0,5 bis 2 mol/dm³ Lösung, insbesondere 1,0 mol/dm³ Lösung eingestellt. Außerdem empfiehlt sich die Verwendung mit bis 45 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% FeCl₃.

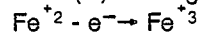
Die Erfindung geht hierbei von der Erkenntnis aus, daß die bisher nur zum Ätzen von Metallen eingesetzten Eisen(III)-chlorid-Lösungen grundsätzlich auch zum Beizen eingesetzt werden können und dabei überraschend gute Ergebnisse zeigen. Daß entsprechende Maßnahmen bisher nicht versucht worden sind, ist vermutlich auf die bisher zu hohen Anschaffungskosten bzw. wenig wirksamen bzw. gefährlichen Regenerierungsmöglichkeiten zurückzuführen. Diese Hinderungsgründe konnten jedoch jetzt beseitigt werden. Gegenstand der Erfindung ist insoweit die bevorzugte Verwendung von Eisen(III)-chlorid-Lösungen, die zumindest teilweise durch elektrolytische Regeneration zumindest teilweise verbrauchter Eisen(III)-chlorid-Beizlösung erhalten worden sind.

Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert:

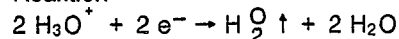
Ein wichtiger Teil eines abwasserfreien und somit gesetzeskonformen Systems ist der Einsatz einer Dampfspülkammer oder Kaskadenpülsektion, die für eine besonders kleine Spülwassermenge sorgt. Diese Spülwasser werden nämlich im Prozeß weiterverarbeitet. Der wichtigste Bestandteil des neuen Beizsystems ist jedoch die Anlage zur kontinuierlichen Regeneration der Beizlösung. Während des Stahlbeizens entstehen aus Eisen(III)-chlorid und Eisenoxiden sowie metallischen Eisen gemäß der Reaktion



kontinuierlich Eisen(II)-Ionen, die ebenfalls kontinuierlich zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden müssen, wobei jede chemische Umwandlung, wie z. B. mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure, aufgrund des sehr großen Chemikalienbedarfs ausgeschlossen wäre. Das Durchlaufverfahren zur kontinuierlichen Regeneration von Eisenchloridlösungen basiert auf der anodischen Oxidation von Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen gemäß der Reaktion



in einer Reihe von Anolytzen, die von Kathoden mittels anionpermeablen Ionenaustauschermembran abgetrennt sind. Als Katholyt wird eine mit Salzsäure angesäuerte Natriumchloridlösung eingesetzt. Während der Kathodenreaktion gemäß der Reaktion



entsteht aus den dissoziierten Salzsäure zugehörigen Hydroniumionen freies Wasserstoffgas. Der Stromfluß in beiden Elektrolyten erfolgt durch die Bewegung von Chloridionen aus dem Katholyten in den Anolyt bzw. die Eisenchloridlösung, wo sie mit dem gemäß der oben stehenden Reaktion entstehenden Eisen(III)-Ionen das dissoziierte Eisen(III)-chlorid bilden, was mit der summarischen Reaktion $\text{Fe}^{+3} + 3 \text{Cl}^-$ (aus Katholytlsg.) $\rightarrow \text{FeCl}_3$ dargestellt werden kann. Der anodische Oxidationsprozeß wird mittels Messung von Reduktions- und Oxidationspotential der Eisenchloridlösung überwacht und geregelt.

Während des Beizens findet eine Metallauflösung in der Prozeßlösung statt, was die Steigerung der Dichte der Eisenchloridlösung zur Folge hat. Diese Dichteänderung wird in einem elektromechanischen Dichteregler erfaßt und mit den Spülwässern automatisch korrigiert. Somit wird während des Beizens eine neue Eisenchloridlösung, die im Sammelbehälter aufgefangen wird, hergestellt. Diese Eisen(III)-chlorid-Lösung, die eine marktübliche Konzentration von 40 Gew.-% aufweist, ist ein Wirtschaftsgut und kann an Metallätzwerke zur Herstellung von Ätzformteilen oder Leiterplatten sowie an industrielle und kommunale Kläranlagen zur Schlammkonditionierung verkauft werden. Bei einem derzeitigen Eisen(III)-chloridpreis von rund DM 200,-/Tonne ist das ein interessanter Kostenfaktor.

Die Vorteile dieser Handhabung sind zu sehen in dem umweltkonformen Kreislaufprozeß, weil keine Spülwässer anfallen, der gleichmäßigen Beizgeschwindigkeit, die eine sprunghafte Erhöhung der Produktqualität und Steigerung der Kapazitäten der bestehenden Beisanlagen (im Vergleich zum Schwefelsäurebeizen) bewirkt, den geringen Betriebskosten (Energieverbrauch ca. 4 kWh/kg $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$), Ertrag aus gewonnener Eisen(III)-chlorid-Lösung, der Unabhängigkeit von Ätzungsentsorgungen und der damit einhergehenden erhöhten Produktionssicherheit und schließlich und endlich der fehlenden Emission von Salzsäuredämpfen (erhöhte Ergonomie der Arbeitsplätze).

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zum kontinuierlichen elektrolytischen Regenerieren einer zumindest teilweise verbrauchten, insbesondere einer zum Beizen von Metallen eingesetzten Eisen(III)-chlorid-Lösung, bestehend aus einem Elektrolysezellenbehälter, der mit Hilfe wenigstens einer Ionenaustauschermembran in einen mit einem Katholyten gefüllten Katholytraum mit wenigstens einer Kathode und in wenigstens einen mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung als Anolyten gefüllten Anolytraum mit jeweils einer Anode, einer kontinuierlich auch teilweise verbrauchte Lösung zuführenden Zuleitung und einer kontinuierlich regenerierte Lösung abführenden Rückführleitung

unterteilt ist. Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschermembran jeweils aus einer 0,05 bis 0,50 mm starken Trägerfolie aus Polyester, Polyäthylen oder Polyvinylchlorid mit aufgebrachtem Austauscherharz besteht.

Für die weitere Ausgestaltung bestehen auch hier mehrere Möglichkeiten. So ist das Trägerfolienmaterial vorzugsweise fluorisiert. Das aufgetragene Austauscherharz besteht nach einer bevorzugten Ausführungsform aus Vinylpyridiniumhalogenid, insbesondere -bromid. Besonders geeignet sind solche Ionenaustauschermembranen, sofern sie einen spezifischen elektrischen Widerstand von höchstens 7 Ohm/cm², eine Selektivität von 65 bis 90 % (0,5 N KCl) und eine Transportzahl t_+ von 0,75 bis 0,85 aufweisen. Ionenaustauschermembranen mit den genannten Eigenschaften sind für andere Einsatzgebiete handelsüblich. Nach einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Katholyt aus einer sauren Alkalimetallchloridlösung, die mittels einer pH-Meßeinrichtung, welche mit einer Salzsäuredosierpumpe gekoppelt ist, in einem pH-Bereich von 0,5 bis 6,5 kontinuierlich konstant gehalten wird. Fernerhin sollte die Anordnung so getroffen sein, daß die gebeizten nichteisenhaltigen Metalle durch die Ionenaustauschermembran in die Katholytlösung überführbar sind, aus der sie durch periodische pH-Wert-Erhöhung, Ausfällung und Abfiltration selbsttätig entferntbar sind.

Die Erfindung beruht auf dem Erkenntnis, daß die genannten Ionenaustauschermembranen für die Regenerierung zumindest teilweise verbrauchter Lösungen praktisch ideal sind. Unkontrollierbare Katholyt/Anolyt-Vermischungen sind nicht mehr möglich. Zuzufolge des niedrigen spezifischen elektrischen Widerstandes der Ionenaustauschermembran ist ein geringer Spannungsabfall und somit Energieverbrauch gewährleistet. Entsorgungstechnisch problematische Abfälle fallen nicht an. Gelöste, nichteisenhaltige Metallionen werden durch die Membran in den Katholyten überführt, aus dem sie problemlos entfernt werden, die regenerierte Lösung wird insoweit nicht aufgesättigt.

Im folgenden wird die Vorrichtung anhand einer Ausführungsbeispiel darstellenden Schemazeichnung erläutert.

Die in der einzigen Figur in Aufsicht dargestellte Vorrichtung dient zum kontinuierlichen elektrolytischen Regenerieren einer zumindest teilweise verbrauchten Ätzlösung in Form einer zum Ätzen von Metallen eingesetzten Eisen(III)-chlorid-Lösung und besteht in ihrem grundsätzlichen Aufbau aus einem Elektrolysezellenbehälter 1. In diesem Behälter 1 sind drei Anolytzellen 2 eingesetzt, in denen Anoden 3 aus kunststoffimprägniertem Graphit angebracht sind. Zwischen den Anolytzellen 2 befinden sich in einem gemeinsamen Katholytraum 4 Kathoden 5. In den Wänden der Anolytzellen 2

sind Ionenaustauschermembranen 6 so angebracht, daß sie den Anolytraum 7 vom Katholytraum 4 absolut dicht trennen. Diese Ionenaustauschermembranen 6 bestehen jeweils aus einer etwa 0,2 mm starken Polytetrafluoräthylenfolie mit aufgefropftem quaternarisierten Vinylpyridiniumbromid. Der Katholytraum 4 ist mit einer Alkalimetallchloridlösung gefüllt, die über die Leitungen 8 in einem Kreislauf mittels einer Pumpe 11 geführt ist. Der Pumpe 11 nachgeschaltet ist ein Wärmetauscher 12, zum ggf. erforderlichen Kühlen der Lösung. Der pH-Wert der Katholytlösung wird mittels einer Meßeinrichtung 14, die selbsttätig eine Salzsäuredosierpumpe 13 ansteuert, kontinuierlich geregelt und somit auf einem gewünschten Niveau gehalten. Der hinter die Meßeinrichtung 14 geschaltete Filter 15 dient der Trennung der ausgefällten Metallhydroxide. In die Anolyträume 7 wird über Zuleitungen 9 die zu regenerierende Lösung gleichmäßig eingeführt. Nach der anodischen Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) wird das aufbereitete Ätzmedium über eine Rückführleitung 10 in eine nicht dargestellte Beizmaschine oder einen Lagertank rückgeführt.

Ansprüche

1. Verfahren zum Beizen von Halbzeugen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine saure Eisen(III)-chlorid-Lösung verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisen(III)-chlorid-Lösung durch Zugabe von Salzsäure auf eine HCl-Konzentration von 0,5 bis 2 mol/dm³ Lösung, insbesondere 1,0 mol/dm³ Lösung eingestellt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisen(III)-chlorid-Lösung bis 45 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% FeCl₃ enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisen(III)-chlorid-Lösung zumindest teilweise durch elektrolytische oder chemische Regeneration zumindest teilweise verbrauchter Eisen(III)-chlorid-Beizlösung erhalten worden ist.

5. Vorrichtung zum kontinuierlichen elektrolytischen Regenerieren einer zumindest teilweise verbrauchten, insbesondere einer zum Beizen von Metallen nach Anspruch 4 eingesetzten, sauren Eisen(III)-chlorid-Lösung, bestehend aus einem Elektrolysezellenbehälter, der mit Hilfe wenigstens einer Ionenaustauschermembran in einen mit einem Katholyten gefüllten Katholytraum mit wenigstens einer Kathode und in wenigstens einen mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung als Anolyten gefüllten Anolytraum mit jeweils einer Anode, einer kontinuierlich zumindest teilweise verbrauchte Lösung zuführenden Zuleitung und einer kontinuierlich rege-

nerierte Lösung abführenden Rückführleitung unterteilt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschermembran (6) jeweils aus einer 0,05 bis 0,50 mm starken Trägerfolie aus Polyester, Polyäthylen oder Polyvinylchlorid mit aufgebrachtem Austauscherharz besteht.

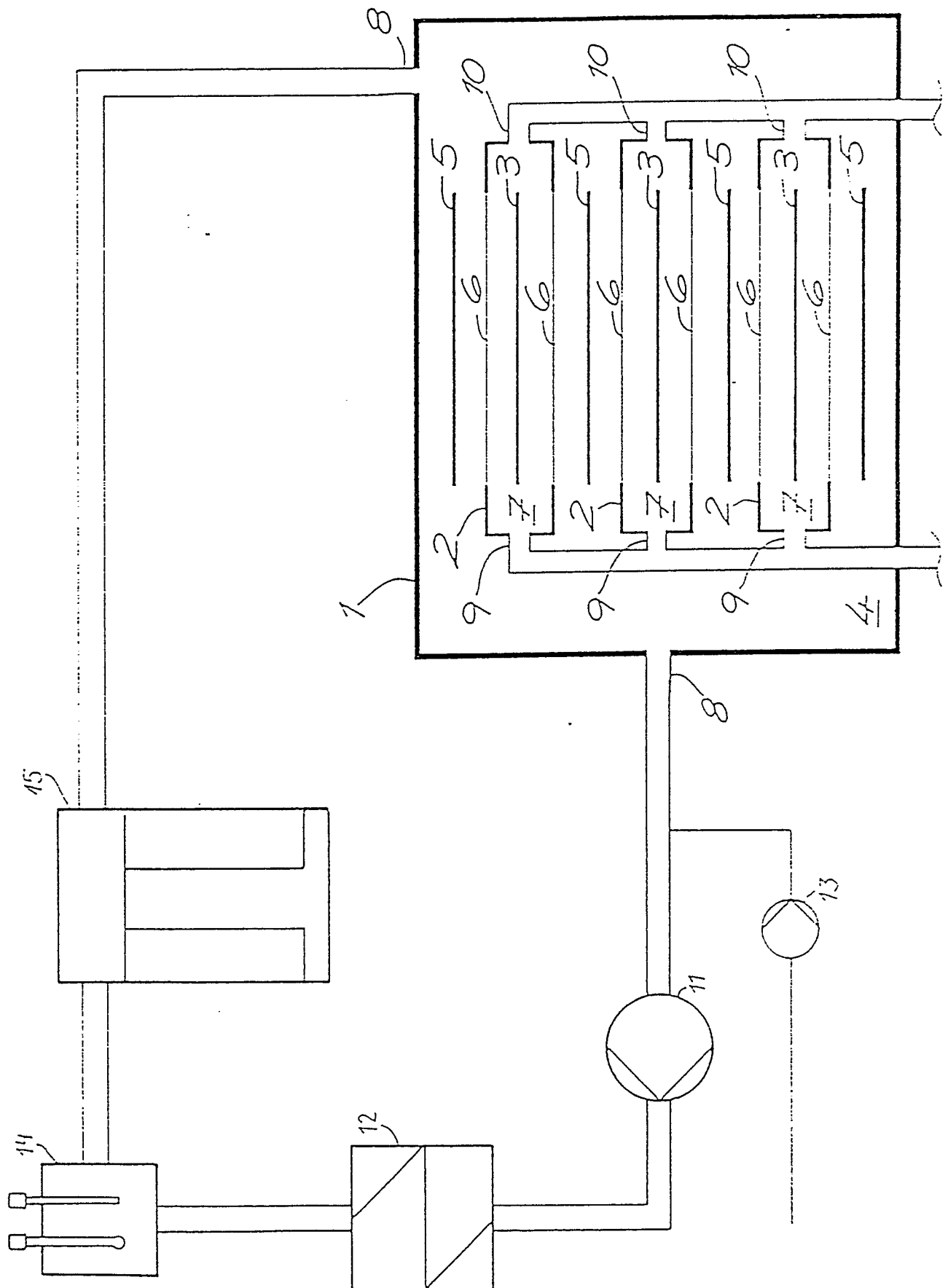
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerfolienmaterial fluoriert ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgebrachte Austauscherharz aus Vinylpyridiniumhalogenid besteht.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschermembran (6) einen spezifischen elektrischen Widerstand von höchstens 7 Ohm/cm², eine Selektivität von 65 bis 90 % (0,5 n KCl) und eine Transportzahl t_{+} von 0,75 bis 0,85 aufweist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katholyt aus einer sauren Alkalimetallchloridlösung besteht, die mittels einer pH-Meßeinrichtung (14), welche mit einer Salzsäuredosierpumpe (13) gekoppelt ist, in einem pH-Bereich von 0,5 bis 6,5 kontinuierlich konstant gehalten wird.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die gebeizten, nichteisenhaltigen Metalle durch die Ionenaustauschermembran (6) in die Katholytlösung überführbar sind, aus der sie durch periodische pH-Wert-Erhöhung, Ausfällung und Abfiltration selbsttätig entfernbar sind.



**Nummer der Anmeldung**

EP 88 10 9498

EPA Form 1503 03 82



GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei Ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden,
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

X MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche 1-4: Verfahren zum Beizen mit Säure
FeCl₃-Lösunge
2. Patentansprüche 5-10: Vorrichtung zum elektrolytischen
Regenerieren einer verbrauchten
sauren FeCl₃-Lösung

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind,
- nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen,
- nämlich Patentansprüche: 1 - 4