



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 612 359 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.09.95** Int. Cl.⁶: **C23G 1/36**

Anmeldenummer: **92919576.6**

Anmeldetag: **19.09.92**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE92/00808

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/06262 (01.04.93 93/09)

VERFAHREN ZUR REGENERATION VON ALTBEIZEN.

Priorität: **24.09.91 DE 4131793**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.94 Patentblatt 94/35

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.09.95 Patentblatt 95/37

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 571 728 DE-A- 3 906 791
DE-B- 1 155 610 US-A- 3 072 545
US-A- 3 801 481 US-A- 4 149 946
US-A- 4 149 951

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT Ak-
tiengesellschaft**
Postfach 10 15 01,
Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt (DE)

Erfinder: **BRÜCKEN, Volker**
Wiesbadener Strasse 126
D-6240 Königstein (DE)
Erfinder: **PÖTZSCHKE, Manfred**
Ulmenweg 45
D-6242 Kronberg (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von beim Beizen von Werkstücken aus un- und niedrig-legierten Stählen mittels Salzsäure anfallender, Salzsäure, Eisen- und Zinksalze enthaltender Altbeize durch Elektrolyse, wobei die Fe^{2+} -Ionen und die Zn^{2+} -Ionen an der Kathode metallisch abgeschieden und aus dem Kathodenraum entfernt werden.

Das Beizen bezweckt die Beseitigung der aus nicht-metallischen, vorzugsweise oxidischen Bestandteilen bestehenden, auf den Oberflächen von Werkstücken aus Stahl bei der Warmverformung oder Wärmebehandlung gebildeten Zunder- oder Rostschicht, um eine metallisch-blanke Oberfläche zu erhalten, die erforderlich ist, wenn die Stahloberfläche einen Schutzüberzug erhalten soll. Damit auf die Oberfläche von Werkstücken aus un- und niedrig-legierten Stählen eine Zinkschutzschicht durch Feuerverzinken aufgetragen werden kann, werden die Werkstücke bevorzugt in Salzsäure gebeizt, wodurch es zur Bildung von bis zu 300 g/l FeCl_2 in der Salzsäure kommt. Die blanke Stahloberfläche wird anschließend mit einer dünnen Zinkschutzschicht von 0,04 bis 0,1 mm Dicke durch Eintauchen des Werkstücks in geschmolzenes Zink überzogen. Falls jedoch die aufgetragene Zinkschutzschicht noch von der Oberfläche des Überzugs bis zur Stahloberfläche des Werkstücks reichende Poren und Risse aufweisen sollte, ist es notwendig, dieses Werkstück erneut in der Salzsäure zu beizen, mit der Folge, daß zusätzlich zu FeCl_2 noch bis zu 100 g/l ZnCl_2 in der Salzsäure entsteht.

Die anfallenden Abfallbeizen werden zum überwiegenden Teil je nach ihrer Zusammensetzung für chemische Prozesse verwendet. Dabei entstehen jedoch nicht unbeachtliche Mengen an zu deponierenden Reststoffen. Eine solche Beseitigung von Altbeizen auf Basis von Mineralsäuren wird in Zukunft wegen verschärfter Umweltauflagen sowie kleiner und erheblich teurer werdendem Deponieraum immer problematischer, so daß die Regeneration der Altbeizen, insbesondere auf der Basis von Salzsäure mit darin enthaltenem FeCl_2 und ZnCl_2 , erheblich an Bedeutung gewinnen wird.

Aus der US-A-3 801 481 ist ein Verfahren zur Regeneration von Metallionen enthaltenden Altbeizen durch Elektrolyse bekannt. Dabei werden das Eisen sowie andere Metalle an der Kathode und Eisenoxide sowie andere Metallsalze an der Anode abgeschieden und von dort entfernt.

Gegenstand der US-A-3 072 545 ist ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Metallen, vorzugsweise von Eisen aus Metallsalzen, wie Eisensulfat oder Eisenhalogenide enthaltenden Altbeizen. Dabei wird die Metallsalz enthaltende Lösung in den außenliegenden Kathodenraum einer aus drei Räumen bestehenden Elektrolysezelle eingeleitet. Der Kathodenraum ist von einem Mittelraum durch ein fluid-permeables, poröses Diaphragma und der Mittelraum wieder von einem sich daran anschließenden Anodenraum durch eine kationenselektive Membrane getrennt. Im dem Kathodenraum wird ein größerer Druck als in dem Mittelraum aufrechterhalten, so daß die Altbeize aus dem Kathodenraum durch das poröse Diaphragma in den Mittelraum strömt, aus diesem abgezogen und dem Anodenraum aufgegeben wird. An der Anode entwickelt sich Sauerstoff, und Wasserstoff wird aus dem Anodenraum über die kationenselektive Membrane in den Kathodenraum überführt.

Die US-A-4 149 946 beschreibt ein Verfahren zur Regeneration von schwefelsäurehaltiger, gelöstes Eisensulfat enthaltender Altbeize. Diese Altbeize wird in den Kathodenraum einer Elektrolysezelle, der auf beiden Seiten jeweils durch eine kationenselektive Membrane von einem Anodenraum getrennt ist, eingeleitet und den Anodenräumen gelöstes Ammoniumsulfat aufgegeben. Durch die Wirkung des elektrischen Stroms wird metallisches Eisen an der Kathode abgeschieden, und Ammoniumionen wandern aus den Anodenräumen durch die kationenselektive Membrane in den Kathodenraum, so daß der Ammoniumsulfatgehalt im Kathodenraum und der Schwefelsäuregehalt in den Anodenräumen ansteigen. Die regenerierte Schwefelsäure wird aus den Anodenräumen in den Kreislauf und die Ammoniumsulfatlösung aus dem Kathodenraum in die Anodenräume zurückgeführt.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Elektrolyseverfahren zur Regeneration von Altbeizen auf der Basis von Salzsäure, in der Eisen- und Zinksalze enthalten sind, bereitzustellen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, daß die Altbeize dem Kathodenraum einer Elektrolyse, der auf beiden Seiten durch eine Kationenaustauscher-Membrane von einem Schwefelsäure enthaltenden Anodenraum getrennt ist, aufgegeben wird, und die Cl^- -Ionen mit den aus den Anodenräumen in den Kathodenraum wandernden H^+ -Ionen zu freier Salzsäure reagieren, die dem Beizprozeß unmittelbar wieder zuführbar ist.

Im Rahmen der weiteren Ausgestaltung des Elektrolyse-Verfahrens betragen die Zellspannung 2 bis 12 V, vorzugsweise 4 bis 8 V, und die Stromdichte $\geq 1 \text{ kA/m}^2$, vorzugsweise 1 bis 5 kA/m^2 . Durch diese Maßnahmen läßt sich eine Trennleistung von bis zu 60 % erzielen. Als Anolyt dient Schwefelsäure mit einem Säuregehalt von bis zu 5 %, die durch die Anodenräume im Kreislauf strömt.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrolyse-Verfahrens besteht aus drei nebeneinander angeordneten Zellen, von denen die mittlere den Kathodenraum bildende Zelle von den beiden äußeren die Anodenräume bildenden Zellen durch jeweils eine Kationenaustausch-Membran getrennt ist. Die Eisen- und Zinksalze enthaltende Altbeize auf Basis von Salzsäure wird dem Kathodenraum zugeführt, wo unter
 5 Einwirkung des Gleichspannungsfeldes die Fe^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen an der Kathode nacheinander in metallischer Form abgeschieden werden. Die ladungsbedingte Wanderung der Cl^- -Ionen zu den Anoden wird durch die Kationenaustauscher-Membranen unterbunden, da diese nur für Kationen durchlässig sind. Die in den Anodenräumen gebildeten H^+ -Ionen wandern durch die Kationenaustauscher-Membranen, so daß die Cl^- -Ionen mit den H^+ -Ionen zu freier Salzsäure reagieren.

Die Metalle werden bevorzugt dendritisch abgeschieden. Die Dendrite werden mittels einer automatisch arbeitenden Kammvorrichtung von den Kathoden kontinuierlich abgestreift, fallen auf den Boden des Kathodenraums und werden von dort ausgeschleust.

Die Erfindung ist im folgenden anhand eines Fließschemas näher und beispielhaft erläutert.

Eine Altbeize der Zusammensetzung

FeCl_2	220 g/l
ZnCl_2	55 g/l
HCl	20 g/l

wird aus der Beizanlage (1) über die Leitung (2) dem Kathodenraum (3) der Elektrolysezelle (4) zugeleitet. An der Kathode (5) werden die Fe^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen nacheinander dendritisch abgeschieden. Der Kathodenraum (3) ist durch Kationenaustauscher-Membranen (6,7) begrenzt. Der elektrochemisch notwendige Ladungsausgleich der Altbeize erfolgt durch Wanderung von H^+ -Ionen aus den Anodenräumen (8,9) mit
 25 Anoden (10,11) in den Kathodenraum (3), so daß sich dort freie Salzsäure bildet. Die aus dem Kathodenraum (3) über Leitung (12) ablaufende, in die Beizanlage (1) zurückgeführte regenerierte Beizlösung setzt sich zusammen aus

FeCl_2	95 g/l
ZnCl_2	30 g/l
HCl	100 g/l.

Vom Boden des Kathodenraums (3) werden die dendritisch abgeschiedenen Metalle Eisen und Zink
 35 ausgeschleust. Der aus Schwefelsäure bestehende Anolyt wird mittels der Pumpe (13) im Kreislauf (14) durch die Anodenräume (8,9) geführt. Die Zellspannung beträgt 6 V und die Stromdichte 1 kA/m^2 .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration von beim Beizen von Werkstücken aus un- und niedrig-legierten Stählen mittels Salzsäure, anfallender, Salzsäure, Eisen- und Zinksalze enthaltender Altbeize durch Elektrolyse, wobei die Fe^{2+} -Ionen und Zn^{2+} -Ionen an der Kathode metallisch abgeschieden und aus dem Kathodenraum entfernt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Altbeize dem Kathodenraum einer Elektrolyse, der auf beiden Seiten durch eine Kationenaustauscher-Membrane von einem Schwefelsäure enthal-
 45 tenden Anodenraum getrennt ist, aufgegeben wird, und die Cl^- -Ionen mit den aus den Anodenräumen in den Kathodenraum wandernden H^+ -Ionen zu freier Salzsäure reagieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellspannung 2 bis 12 V, vorzugsweise 4 bis 8 V, und die Stromdichte $\geq 1 \text{ kA/m}^2$, vorzugsweise 1 bis 5 kA/m^2 , betragen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Kreislauf durch die Anodenräume geführte Schwefelsäure einen Säuregehalt von bis zu 5 % besitzt.

Claims

1. A method for the regeneration by electrolysis of waste pickle containing hydrochloric acid, iron and zinc salts produced upon the pickling of workpieces made of non-alloyed and low-alloyed steels by means of hydrochloric acid, wherein the Fe^{2+} ions and Zn^{2+} ions are metallically separated off at the cathode

and are removed from the cathode compartment, characterised in that the waste pickle is fed to the cathode compartment of an electrolysis stage which is separated from an anode compartment containing sulphuric acid on both sides by a cation-exchanger membrane, and the Cl^- ions react with the H^+ ions migrating from the anode compartments into the cathode compartment to form free hydrochloric acid.

2. A method according to Claim 1, characterised in that the cell voltage is 2 to 12 V, preferably 4 to 8 V, and the current density is $\geq 1 \text{ kA/m}^2$, preferably 1 to 5 kA/m^2 .

3. A method according to Claims 1 and 2, characterized in that the sulphuric acid circulated through the anode compartments has an acid content of up to 5%.

Revendications

1. Procédé de régénération par électrolyse d'un décapant usé contenant de l'acide chlorhydrique, des sels de fer et de zinc, se formant lors du décapage par l'acide chlorhydrique de pièces d'aciers non alliés ou faiblement alliés, dans lequel les ions Fe^{2+} et les ions Zn^{2+} sont déposés à la cathode sous forme métallique et sont éliminés du compartiment cathodique, caractérisé en ce que le décapant usé est versé dans le compartiment cathodique d'une électrolyse, qui est séparé des deux côtés par une membrane échangeuse de cations d'un compartiment anodique contenant de l'acide sulfurique, et en ce que les ions Cl^- réagissent avec les ions H^+ migrant des compartiments anodiques dans le compartiment cathodique pour donner de l'acide chlorhydrique libre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la tension de la cellule est de 2 à 12 V, de préférence de 4 à 8 V, et en ce que la densité de courant est supérieure ou égale à 1 kA/m^2 , de préférence de 1 à 5 kA/m^2 .

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide sulfurique passant en circuit fermé dans les compartiments anodiques possède une teneur en acide allant jusqu'à 5 %.

