

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 838 539 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.04.1998 Patentblatt 1998/18

(51) Int. Cl.⁶: C23G 1/36

(21) Anmeldenummer: 96117025.5

(22) Anmeldetag: 23.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(72) Erfinder:
• Külker, Heinz
D-33397 Rietberg (DE)
• Schiller, Johann
D-33397 Rietberg (DE)

(71) Anmelder:
Rietbergwerke Entwicklungs- und
Vertriebsgesellschaft mbH
33397 Rietberg (DE)

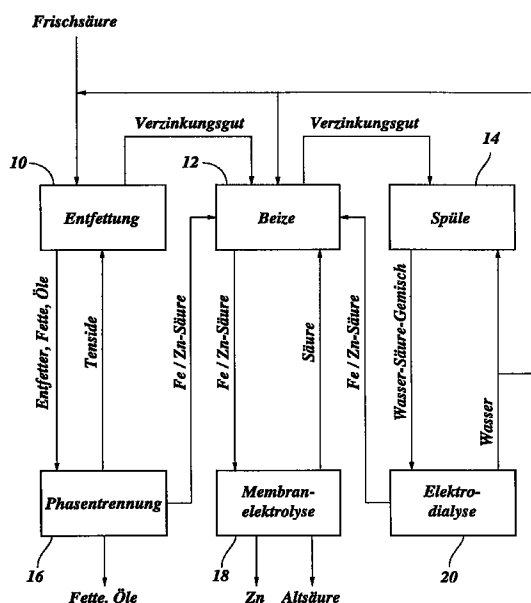
(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR
Artur-Ladebeck-Strasse 51
33617 Bielefeld (DE)

(54) Verfahren zum Vorbehandeln von Metallteilen

(57) Verfahren zum Vorbehandeln von Metallteilen, insbesondere für die Feuerverzinkung, bei dem die Metallteile in einem Entfettungsbad (10) entfettet und dann in einem Beizbad (12) mit Säure gebeizt werden, und bei dem zur Entfettung ein saures Entfettungsmittel eingesetzt wird, das die Entfettung fördernde Hilfsstoffe (Tenside) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- das Entfettungsmittel aus dem Entfettungsbad (10) abgezogen und chargenweise durch Phasentrennung in eine vorwiegend fetthaltige Phase, eine vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase und eine mit gelösten Metallen angereicherte Säure aufgespalten wird,
- daß man die vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase zum Entfettungsbad (10) zurückführt und Frischsäure zugibt, um das abgezogene Entfettungsmittel zu ersetzen, und
- daß man die mit gelösten Metallen angereicherte Säure in das Beizbad (12) einleitet.

Fig. 1



EP 0 838 539 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorbehandeln von Metallteilen, bei dem die Metallteile in einem Entfettungsbad entfettet und dann in einem Beizbad mit Säure gebeizt werden, und bei dem zur Entfettung ein saures Entfettungsmittel eingesetzt wird, das die Entfettung fördernde Hilfsstoffe (Tenside) enthält.

Eine solche Vorbehandlung ist insbesondere bei Korrosionsschutzverfahren durch Metallüberzug vorgesehen, beispielsweise vor dem Feuerverzinken von Metallteilen. Im Entfettungsbad werden die Metalloberflächen von anhaftenden Fetten und Ölen wie Walzölen, Ziehölen und dergleichen aus vorangegangenen Bearbeitungsschritten befreit (im folgenden soll der Begriff "Fette" als Oberbegriff für Fette und Öle verwendet werden). Das anschließende Beizen erfolgt zumeist stufenweise in mehreren Beizbädern und dient vornehmlich zur Entfernung von arteigenen Verunreinigungen, beispielsweise Rost oder Zunder. Im Fall von Fehlverzinkungen werden die Metallteile ohne vorherige Entfettung in ein Beizbad zur Entzinkung gegeben, damit die fehlerhaften Verzinkungsschichten vor der Neuverzinkung gelöst werden. Nach dem Beizen durchlaufen die Metallteile ein Spülbad und ein Flußmittelbad, bevor sie im Zinkkessel verzinkt werden. Durch das Spülen soll die Verschleppung insbesondere von Eisen in das Flußmittelbad und weiter in den Zinkkessel vermindert werden.

Aufgrund des Eintrags von Verunreinigungen haben die in den Entfettungs-, Beiz- und Spülbädern eingesetzten Prozeßlösungen nur eine begrenzte Standzeit, so daß sie in gewissen Abständen erneuert werden müssen. Die Altlösungen müssen bisher zumeist als Abfall entsorgt werden. Aus Umweltschutzgründen strebt man eine möglichst weitgehende Verringerung der zu entsorgenden Abfallmengen an. Dies gilt insbesondere für flüssige Abfallstoffe, deren umweltgerechte Entsorgung beträchtliche Schwierigkeiten und Kosten verursacht.

Zur Pflege des Entfettungsbades ist es bisher üblich, die mit spezifisch leichten Fetten angereicherte Oberflächenschicht kontinuierlich oder intervallweise abzuschöpfen und die demulgierten Fette beispielsweise in einem Koaleszenzabscheider abzuscheiden. Die abgeschiedenen Fette werden entsorgt, während die übrige Flüssigkeit wieder in das Entfettungsbad zurückgeleitet wird.

In der Hauszeitschrift "die Seppeler Gruppe" Nr. 8 3/96 (März 1996), Seite 3, herausgegeben von der Geschäftsleitung der Seppeler Gruppe. Rietberg, wird ein Vorbehandlungsverfahren der oben genannten Art vorgeschlagen, bei dem die Beizlösung kontinuierlich durch Membranelektrolyse regeneriert wird. Im Beizbad werden durch die aggressiven Säuren Metalle gelöst. Beim Beizen von unverzinkten und fehlverzinkten Stahlteilen reichern sich deshalb vornehmlich Fe und Zn als Hauptmetalle in der Beize an. Wenn die Metall-

konzentration einen bestimmten Grenzwert erreicht, wird die Beize unbrauchbar. Durch die Membranelektrolyse werden jedoch Fe und Zn ausgeschleust, so daß reine Säure in das Beizbad zurückgeleitet wird. Auf diese Weise kann der Metallgehalt im Beizbad stabilisiert werden und damit theoretisch eine unendliche Standzeit der Beize erreicht werden.

Da die Beize jedoch die Oberflächen der behandelten Metallteile benetzt, wird ein Teil der mit Metallionen verunreinigten sauren Beizlösung in das Spülbad verschleppt, so daß im Spülbad ein Gemisch aus Wasser und Säure entsteht. Bei dem in der oben genannten Veröffentlichung beschriebenen Verfahren wird dieses Gemisch durch Elektrodialyse wieder in Wasser und metallhaltige Säure aufgespalten. Das Wasser wird wieder dem Spülbad zugeführt, während die metallhaltige Säure, die aus dem Beizbad eingeschleppt wurde, wieder in das Beizbad zurückgeleitet wird.

Zum Regenerieren des Entfettungsbades ist bei dem vorgeschlagenen Verfahren eine Ultrafiltrationsstufe vorgesehen, in der die Fette aus dem Entfettungsmittel abgeschieden werden sollen. Wegen der Verschiedenartigkeit der eingetragenen Fette und Öle erweist sich die Prozeßführung bei der Ultrafiltration jedoch als problematisch.

Als Entfettungsmittel werden bei herkömmlichen Vorbehandlungsverfahren entweder alkalische oder saure wässrige Lösungen eingesetzt, denen geeignete Hilfsstoffe, vornehmlich Tenside, zugesetzt sind, die die Lösung bzw. Emulgation der Fette fördern und steuern. Alkalische Entfettungsmittel haben den Nachteil, daß sie die sauren Beizlösungen neutralisieren, wenn sie in das Beizbad verschleppt werden. Bei Verwendung alkalischer Entfetter ist deshalb generell im Anschluß an die Entfettungsstufe eine Spülung erforderlich.

In der Veröffentlichung von Brücken, Kölker, Stieglitz: "Stoffkreislaufschließung bei der Feuerverzinkung" in mo 50 (1996), 6, Carl Hanser Verlag, München, Seiten 458 - 460 wird deshalb als Entfettungsmittel ein Säuregemisch aus Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure mit nichtionogenen Tensiden und Inhibitoren vorgeschlagen. Ein Nachteil bei der Verwendung saurer Entfettungsmittel besteht jedoch darin, daß es auch bereits im Entfettungsbad zu einer Lösung von Metallen und damit zu einer Aufkonzentration der Metalle im Entfettungsbad kommt. Hierdurch würde die Standzeit des Entfettungsbades selbst dann begrenzt, wenn die Fette durch Ultrafiltration oder andere Verfahren abgeschieden werden könnten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Vorbehandeln von Metallteilen anzugeben, das im großtechnischen Maßstab stabil und wirtschaftlich anwendbar ist und es gestattet, die bei der Entfettung entstehende Menge an Abfallstoffen zu verringern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst,

- daß das Entfettungsmittel aus dem Entfettungsbad

abgezogen und chargenweise durch Phasentrennung in eine vorwiegend fetthaltige Phase, eine vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase und eine mit gelösten Metallen angereicherte Säure aufgespalten wird,

- daß man die vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase zum Entfettungsbad zurückführt und Frischsäure zugibt, um das abgezogene Entfettungsmittel zu ersetzen, und
- daß man die mit gelösten Metallen angereicherte Säure in das Beizbad einleitet.

Es sind verschiedene chemische und physikalische Verfahren bekannt, mit denen eine durch Tenside stabilisierte Emulsion von Öl in Wasser oder Wasser in Öl in ihre verschiedenen Phasen aufgespalten werden kann. Bei geeigneter Wahl der Emulgatoren und Demulgatoren entsprechend dem jeweiligen pH-Wert läßt sich dies beispielsweise erreichen, indem die Emulsion über den sogenannten Trübungspunkt hinaus erwärmt wird, ohne daß chemische Zusätze hinzugegeben werden müssen. Dieser Effekt wird erfindungsgemäß dazu genutzt, die Fette aus dem Entfettungsmittel abzuscheiden, ohne daß ein Filterungsprozeß erforderlich ist. Dies hat den Vorteil, daß die bei der Ultrafiltration auftretenden Probleme vermieden werden, die sich durch die große Bandbreite der auszufilternden Fette und - insbesondere bei sauren Entfettungsmitteln - durch die Verstopfung der Filtermembran mit Metallsalzen ergeben.

Da bei der Phasentrennung nicht nur die Fette abgespalten werden, sondern auch eine Trennung in Hilfsstoffe (Tenside) und Säure erfolgt, besteht die Möglichkeit, die nicht mit Fett und Metallen belasteten Hilfsstoffe zurückzugewinnen und wiederzuverwerten, um zusammen mit Frischsäure das aus dem Entfettungsbad abgezogene Entfettungsmittel zu ersetzen, wohingegen die mit Metallionen belastete Säure nicht wieder in das Entfettungsbad zurückgeleitet wird. Auf diese Weise können die Vorteile eines sauren Entfetters (keine Neutralisation der Beize) genutzt werden, ohne daß es zu einer Aufkonzentration von Metallen im Entfettungsbad kommt. Die bei der Phasentrennung erhaltene, mit Metallen belastete Säure braucht nicht entsorgt zu werden, sondern kann im Beizbad weiterverwendet werden und dient somit dazu, die Verdunstungs- und Verschleppungsverluste im Beizbad auszugleichen. Da diese Säure weder mit Hilfsstoffen noch mit Fetten belastet ist, stört sie den Beizprozeß nicht. Die Belastung mit Metallionen ist ebenfalls unschädlich, da die Beizlösung ohnehin einen vergleichsweise hohen Metallgehalt aufweist.

Somit wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das verbrauchte Entfettungsmittel praktisch vollständig wiederverwertet, so daß sich die bei der Entfettung entstehende Abfallmenge auf die abgeschiedenen Fette beschränkt.

Vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Wenn im Beizbad nur zinkfreie Stahlteile behandelt werden (keine Fehlverzinkungen), entsteht eine weitgehend Zn-freie Eisenbeize, die bei der Erneuerung des Beizbades als Wertstoff in der industriellen und kommunalen Abwasseraufbereitung verwertet werden kann. Wahlweise ist es auch möglich, die Beize ebenso wie bei dem bereits früher beschriebenen Verfahren durch Membranelektrolyse zu regenerieren. Im Fall einer Fe/Zn-Mischbeize läßt sich dann der Elektrolyseprozeß so steuern, daß im wesentlichen Zn abgeschieden wird, so daß man als Endprodukt wieder eine bei der Abwasseraufbereitung verwertbare Fe-Säure erhält. Letztlich wird dann bei diesem Verfahren die im Entfettungsprozeß zugeführte Frischsäure in einen anderen Wertstoff, nämlich in Fe-Säure, umgewandelt.

Die Phasentrennung bei dem verbrauchten Entfettungsmittel erfolgt vorzugsweise durch Erwärmung in einem Trennbehälter, so daß in dem Trennbehälter eine geschichtete Flüssigkeit entsteht. Die fetthaltige obere Flüssigkeitsschicht kann dann mit Hilfe von bekannten Schöpfgeräten oder Skimmern abgezogen werden. Je nach Temperatur, Metallgehalt und chemischer Zusammensetzung des Entfettungsmittels kann es vorkommen, daß sich in dem Trennbehälter zunächst nur eine Zweiphasenflüssigkeit bildet. Die obere Phase besteht dann aus einem Gemisch aus Fetten und daran gebundenen Hilfsstoffen sowie ungebundenen Hilfsstoffen, während die untere Phase aus metallhaltiger Säure besteht. Die obere Phase kann dann durch Zugabe von Frischsäure weiter aufgespalten werden, so daß man eine obere Phase erhält, die nur noch aus Fetten und daran gebundenen Hilfsstoffen besteht und wieder mit Hilfe eines Schöpfgerätes abgeschöpft oder abgeskimmt werden kann. Die verbleibende Flüssigkeit besteht dann im wesentlichen aus metallfreier Säure und Hilfsstoffen und kann als vollwertiges Entfettungsmittel in das Entfettungsbad zurückgeführt werden. Verbrauchte und eventuell ausgeschleppte Hilfsstoffe, z.B. Tenside, werden durch Nachsetzen ergänzt.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Stoffkreislaufdiagramm des Vorbehandlungsverfahrens; und

Fig. 2 ein detaillierteres Diagramm eines Beispiels für den Phasentrennungsprozeß.

Gemäß Figur 1 wird das Verzinkungsgut von einem Entfettungsbad 10 über ein oder mehrere Beizbäder 12 in ein Spülbad 14 überführt. Das Entfettungsbad 10 enthält ein Entfettungsmittel in der Form eines Säuregemisches mit Hilfsstoffen und weiteren Hilfsstoffen und wird auf einer Temperatur von etwa 25 bis 30 °C gehalten.

Die an der Oberfläche des Verzinkungsgutes haftenden Fette werden abgelöst und reichern sich in dem Entfettungsmittel an. Aufgrund des sauren Milieus werden auch Metalle zu einem gewissen Grad in dem Entfettungsmittel gelöst. Da fehlverzinkte Teile in der Regel nicht entfettet werden, handelt es sich bei den gelösten Metallionen in der Hauptsache um Eisen.

Das von Fetten gereinigte Verzinkungsgut wird dann im Beizbad 12 gebeizt. Bei der Beizlösung handelt es sich um ein Säuregemisch mit Salzsäure als Hauptbestandteil, durch das Verunreinigungen wie Rost oder Zunder von der Oberfläche des Verzinkungsgutes entfernt werden. Auch dabei geht im wesentlichen Eisen in Lösung. Da Jedoch auch fehlverzinkte Teile gebeizt werden, enthält die Beizlösung auch einen gewissen Anteil an Zinkionen.

Vom Beizbad 12 gelangt das Verzinkungsgut in das Spülbad 14, das zunächst reines Wasser enthält. Da Jedoch das Verzinkungsgut mit Beizlösung benetzt ist, werden Säure und Metallionen zu einem gewissen Grad auch in das Spülwasser eingetragen. Insgesamt ergibt sich somit durch Verschleppung ein Transport von Wasser, Säure und Metallionen aus dem Entfettungsbad 10 über das Beizbad 12 in das Spülbad 14. Weiterhin kommt es in allen drei Bädern zu Verdunstungsverlusten, die aus dem Spülbad ersetzt werden.

Dem Entfettungsbad 10 ist eine Phasentrennstufe 16 zugeordnet. Damit sich die Fette und die gelösten Metalle nicht übermäßig in dem Entfettungsmittel aufkonzentrieren, wird in gewissen Zeitabständen eine bestimmte Menge oder Charge an Entfettungsmittel aus dem Entfettungsbad 10 abgeleitet und in die Phasentrennstufe überführt. Dort wird durch Erwärmung des Entfettungsmittels auf etwa 40 bis 70 °C eine Phasentrennung herbeigeführt, so daß man letztlich drei verschiedene Phasen erhält, wie weiter unten im Zusammenhang mit Figur 2 noch näher beschrieben wird. Die spezifisch leichteste Phase besteht im wesentlichen aus den Fetten und daran gebundenen Hilfsstoffen. Diese Phase wird abgeschieden und beispielsweise einer thermischen Verwertung zugeführt. Eine weitere Phase besteht aus ungebundenen Hilfsstoffen und wird wieder in das Entfettungsbad 10 zurückgeleitet. Gleichzeitig wird in das Entfettungsbad 10 Frischsäure zugegeben, die zusammen mit den aus der Phasentrennstufe zurückgewonnenen Hilfsstoffen das abgezogene, verunreinigte Entfettungsmittel ersetzt. Indem die aus dem Entfettungsbad 10 abgezogene Menge an verunreinigtem Entfettungsmittel an den Eintrag von Verunreinigungen durch das Verzinkungsgut angepaßt wird, läßt sich so eine stabile Zusammensetzung des Entfettungsmittels im Entfettungsbad 10 aufrechterhalten und steuern.

Die in der Phasentrennstufe 10 erhaltene dritte Phase besteht im wesentlichen aus Säure, die mit Metallionen belastet ist. Diese von Hilfsstoffen und Fetten freie Säure wird dem Säuregemisch im Beizbad 12 zugegeben.

Im Beizbad 12 kommt es durch Metalleintrag aus der Trennstufe 16 und vor allem durch Lösungsprozesse an dem Verzinkungsgut zu einer Aufkonzentration an Metallionen (mit Fe und Zn als Hauptmetallen). Zur Pflege der Beizlösung ist eine Membranelektrolyseeinheit 18 vorgesehen. Wenn die Konzentration an Zn-Ionen in dem Beizbad 12 einen bestimmten Grenzwert (beispielsweise in der Größenordnung von 8 g/l) überschreitet, wird durch Membranelektrolyse Zn abgeschieden, so daß der Zn-Gehalt im Beizbad stabilisiert wird, während der Fe-Gehalt weiter ansteigt. Wenn der Fe-Gehalt auf einen Wert von 125 - 130 g/l angestiegen ist, wird wiederum in der Membranelektrolyseeinheit 18 eine "Endbehandlung" durchgeführt. Dabei wird der Zn-Gehalt auf weniger als 3 g/l gesenkt, so daß man als Endprodukt eine Säure mit einem Fe-Gehalt von etwa 125 - 130 g/l, einem Gehalt von 4 - 6 % freier Säure (HCl) und einem Zn-Gehalt von weniger als 3 g/l erhält, die als Altbeize abgeführt wird. Diese Altbeize ist als Wertstoff bei der Abwasseraufbereitung verwertbar und stellt somit keinen Abfallstoff dar. Der bei dieser Endbehandlung eintretende Säureverlust im Beizbad 12 wird durch die Zufuhr von Säure aus der Phasentrennstufe 16 ersetzt, so daß die Nachdosierung von Säure im Beizbad 12 erheblich gemindert ist.

Dem Spülbad 14 ist eine Elektrodialyseeinheit 20 zugeordnet, in der das im Spülbad entstehende Wasser-Säure-Gemisch in reines Wasser und metallbelastete Säure aufgespalten wird. Die Säure wird ebenfalls in das Beizbad 12 zurückgeleitet und ersetzt dort die Verschleppungs- und Nutzungsverluste. Das Wasser wird ins Spülbad 14 zurückgeleitet, so daß dort der Säure- und Metallgehalt innerhalb zulässiger Grenzen gehalten wird. Aufgrund der Verschleppung von Wasser, das das Verzinkungsgut benetzt, kann es je nach Ausmaß der Verdunstungsverluste zu einem mehr oder minder großen Wasserüberschuß kommen, so daß Wasser vom Spülbad 14 zum Beizbad 12 und/oder zum Entfettungsbad 10 zurückgeleitet werden kann. Durch geeignete Steuerung der Wasserrückführung in das Beizbad 12 und das Entfettungsbad 10, gegebenenfalls unter Zudosierung von Frischwasser, wird die jeweils erforderliche Säurekonzentration eingestellt.

Insgesamt erhält man so einen weitgehend geschlossenen Stoffkreislauf, in dem Wasser, Säure und Hilfsstoffe zirkulieren, wobei als Abfallstoffe lediglich Fette und Zn entstehen und außerdem ein Teil der Säure in Fe-Altsäure umgewandelt wird, die im Entfettungsbad 10 durch Frischsäure ersetzt wird.

In Figur 2 ist ein Beispiel für den Phasentrennungsprozeß schematisch dargestellt. Das aus dem Entfettungsbad 10 abgeschöpfte, mit Fetten und Metallen belastete Entfettungsmittel wird in einem Koaleszenzabscheider 22 in eine untere Phase 24 und eine obere Phase 26 aufgespalten. Die spezifisch leichtere obere Phase 26 besteht aus demulgierten Fetten und wird mit Hilfe eines Schöpfergerätes 28 an der Flüssigkeitsoberfläche abgeschöpft oder abgeskimmt und entsorgt oder

einer thermischen Verwertung zugeführt. Die untere Phase 24 besteht im wesentlichen aus der mit Metallionen belasteten Säure, den Hilfsstoffen sowie gelösten oder fein emulgierten Fetten. Bei der normalen Pflege des Entfettungsmittels wird diese Phase 24 wieder in den Entfettungsbehälter 10 zurückgeleitet.

Wenn jedoch der Metallgehalt im Entfettungsbad einen zulässigen Grenzwert übersteigt, wird die Phase 24 nicht unbehandelt in das Entfettungsbad zurückgeleitet, sondern vielmehr in einen Trennbehälter 30 eingeleitet und erwärmt, so daß es zu einer weiteren Phasentrennung kommt. In dem Trennbehälter 30 erhält man so eine geschichtete Flüssigkeit aus mindestens zwei Phasen 32, 34. Die untere Phase 32 besteht im wesentlichen aus weitgehend fett- und hilfsstofffreier, jedoch noch mit Metallionen belasteter Säure und wird in das Beizbad 12 eingeleitet. Die obere Phase 34 besteht im wesentlichen aus Fetten und gebundenen sowie ungebundenen Hilfsstoffen. Diese Phase wird beispielsweise mit Hilfe eines weiteren Schöpfgerätes 36 abgeschöpft und in einen Mischbehälter 38 eingeleitet. In den Mischbehälter 38 wird außerdem vorgewärmte Frischsäure zugegeben. Aufgrund dieser Zufuhr von Frischsäure sinkt der Metallgehalt der Emulsion, und dadurch verschiebt sich der Trübungspunkt zu tieferen Temperaturen. Infolgedessen kommt es zu einer weiteren Phasenaufspaltung in drei Phasen, nämlich eine untere Säurephase 40, eine mittlere Phase 42, die im wesentlichen aus ungebundenen Hilfsstoffen besteht, und eine Fettphase 44 aus Fetten und einem geringen Anteil daran gebundener Tenside. Die Fettphase 44 wird mit Hilfe eines Schöpfgerätes 46 abgeschöpft und entsorgt, während die Hilfsstoffe und die metallfreie Säure als Entfettungsmittel in das Entfettungsbad 10 zurückgeleitet werden.

Zum getrennten Abziehen der verschiedenen Phasen aus den geschichteten Flüssigkeiten im Koaleszenzabscheider 22, im Trennbehälter 30 und im Mischbehälter 38 sind dem Fachmann zahlreiche Verfahren bekannt, die hier nicht näher beschrieben werden.

Während in der obigen Beschreibung zur Verdeutlichung der verschiedenen Verfahrensschritte davon ausgegangen wurde, daß zusätzlich zu dem Trennbehälter 30 ein separater Mischbehälter 38 vorgesehen ist, kann es in der Praxis zweckmäßig sein, die in diesen Behältern ablaufenden Prozesse zeitlich nacheinander in einem einzigen Behälter durchzuführen. In diesem Fall erfolgt zunächst die Phasentrennung in die Phasen 32 und 34. Die metallhaltige Säure wird in das Beizbad 12 abgeleitet, so daß nur die aus Fetten und Hilfsstoffen bestehende Phase 34 in dem Behälter verbleibt. Die Frischsäure wird dann in diesen Behälter zugegeben, so daß sich die weitere Phasenaufspaltung in die Phasen 40, 42 und 44 ergibt. Nach Abschöpfen der Fettphase 44 werden die Hilfsstoffe und die Säure gemischt und gemeinsam in das Entfettungsbad 10 zurückgeleitet.

Gemäß einer weiteren Abwandlung der oben beschriebenen Verfahren ist es auch möglich, bereits im Trennbehälter 30 bzw. in der Trennstufe eine Aufspaltung in drei Phasen herbeizuführen, beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur. Bei den drei Phasen handelt es sich dann um Fette, Hilfsstoffe und metallhaltige Säure. Die Säure wird abgezogen und in das Beizbad 12 eingeleitet. Mit den Hilfsstoffen wird unter Zugabe von Frischsäure neues Entfettungsmittel angesetzt, und die Fette werden abgeschöpft und entsorgt. Auch in diesem Fall kann eine weitere Phasentrennung durch Zugabe von Frischsäure zu den Hilfsstoffen und/oder der abgeschöpften Fettphase zweckmäßig sein, um den Restfettgehalt des neu angesetzten Entfettungsmittels herabzusetzen bzw. aus der abgeschöpften Fettphase noch einen größeren Anteil an Hilfsstoffen zurückzugewinnen.

Selbstverständlich ist es auch möglich, die oben beschriebene Phasentrennung unabhängig von der normalen Pflege des Entfettungsmittels vorzunehmen. In diesem Fall wird das chargenweise aus dem Entfettungsbad 10 abgezogene Entfettungsmittel unmittelbar in den Trennbehälter 30 eingeleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vorbehandeln von Metallteilen, insbesondere für die Feuerverzinkung, bei dem die Metallteile in einem Entfettungsbad (10) entfettet und dann in einem Beizbad (12) mit Säure gebeizt werden, und bei dem zur Entfettung ein saures Entfettungsmittel eingesetzt wird, das die Entfettung fördernde Hilfsstoffe (Tenside) enthält, dadurch **gekennzeichnet**, daß
 - das Entfettungsmittel aus dem Entfettungsbad (10) abgezogen und chargenweise durch Phasentrennung in eine vorwiegend fetthaltige Phase (26, 44), eine vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase (42) und eine mit gelösten Metallen angereicherte Säure (32) aufgespalten wird.
 - daß man die vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase (42) zum Entfettungsbad (10) zurückführt und Frischsäure zugibt, um das abgezogene Entfettungsmittel zu ersetzen, und
 - daß man die mit gelösten Metallen angereicherte Säure (32) in das Beizbad (12) einleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß man die im Beizbad (12) weiter mit Metallen angereicherte Säure einer Membranelektrolyse (18) unterzieht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß man durch die Membranelektrolyse vorwiegend Zn abscheidet und die an Zn verarmte Säure in das Beizbad (12) zurückleitet.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß man die Säure im Beizbad (12) auf einen vorgegebenen Fe-Gehalt aufkonzentrieren läßt und dann durch Abscheidung von Fremdmetallen, insbesondere von Zn, zu einer Fe-Säure mit einem vorgegebenen Gehalt an freier Säure und einem vorgegebenen Höchstgehalt an Fremdmetallen verarbeitet, die als Hilfsstoff bei der Abwasseraufbereitung verwertbar ist.
- 5.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die aus dem Entfettungsbad (10) abgezogene Charge an Entfettungsmittel - vorzugsweise nach vorherigem Abschöpfen der demulgierten Fette (26) - zur Phasentrennung in einem Trennbehälter (30) erwärmt wird, so daß man eine nach Phasen getrennte geschichtete Flüssigkeit erhält.
- 15
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß man in einer ersten Phasentrennstufe (30) die metallhaltige Säure abscheidet, daß man in der oder den verbleibenden Flüssigkeit(en) in einer weiteren Trennstufe (38) durch Zugabe von Frischsäure eine weitere Trennung in eine vorwiegend fetthaltige Phase (44), eine vorwiegend die Hilfsstoffe enthaltende Phase (42) und Säure (40) induziert, und daß man die Hilfsstoffe (42) und die Säure (40) in den Entfettungsbehälter (10) zurückleitet.
- 20
- 25
- 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß man in der ersten Trennstufe (30) eine Temperatur einstellt, bei der nur eine Phasentrennung in eine Fette und Hilfsstoffe enthaltende Mischphase (34) und die mit gelösten Metallen angereicherte Säure (32) eintritt.
- 35

40

45

50

55

Fig. 1

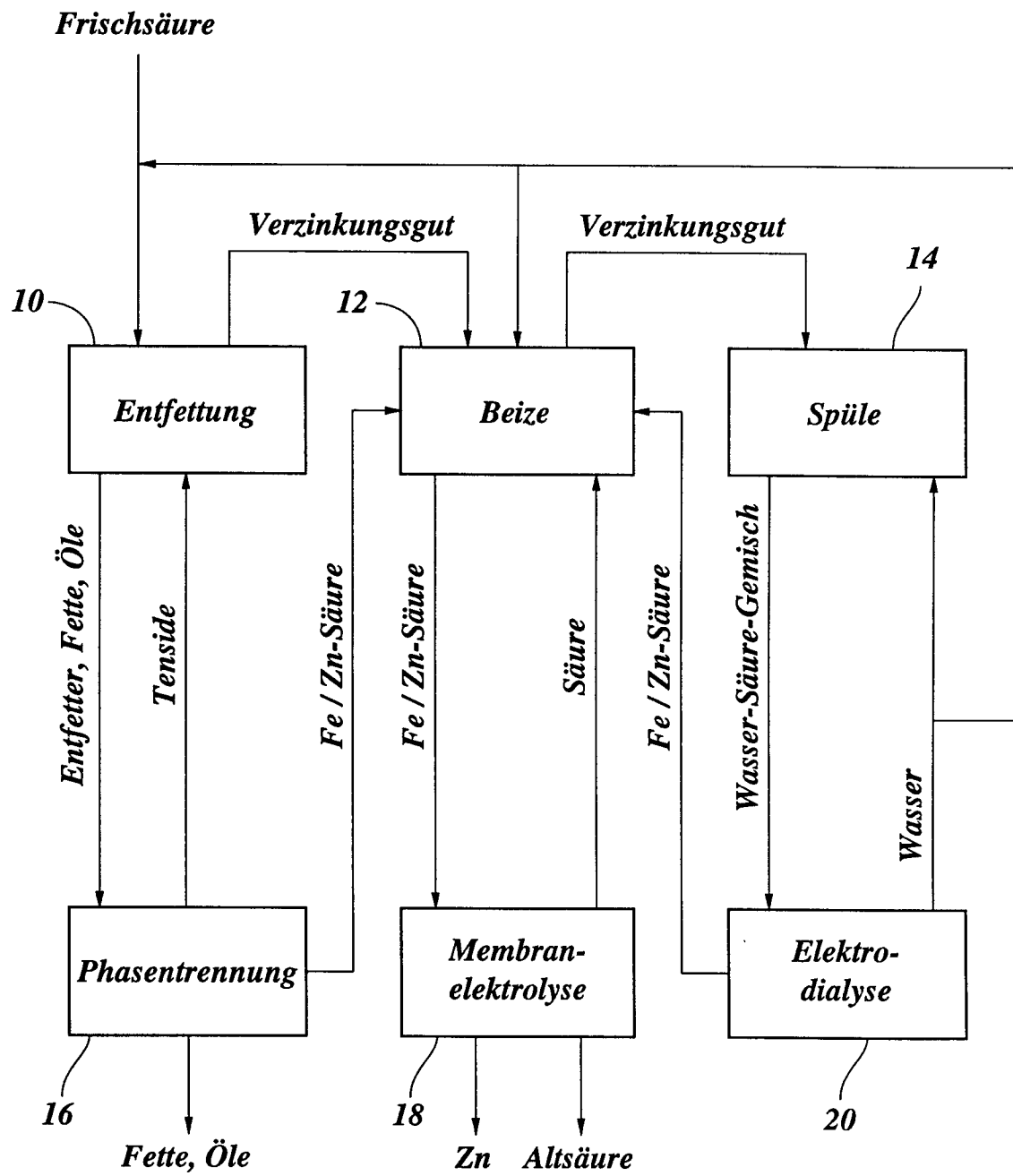
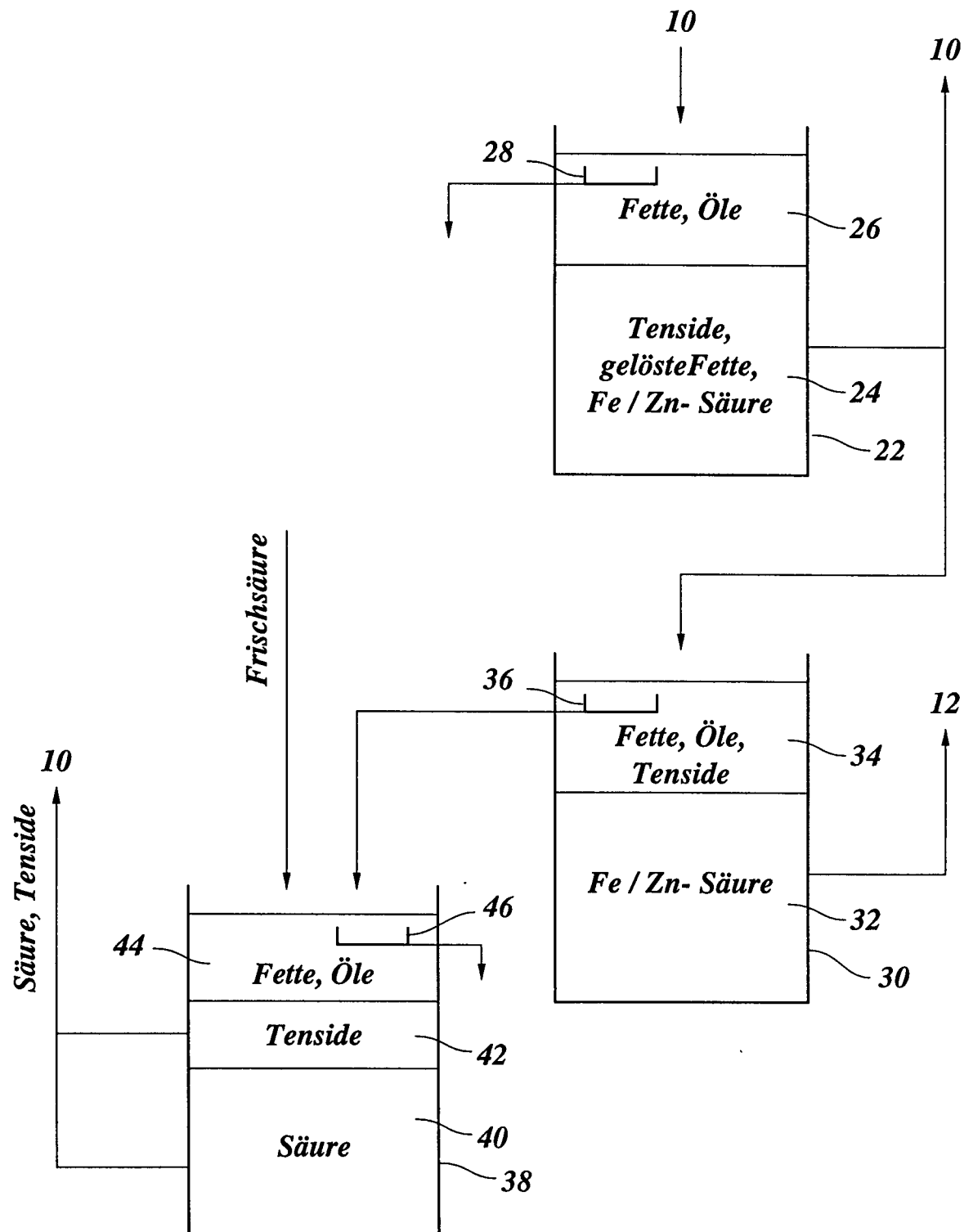


Fig. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7025

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
D, A	MO METALLOBERFLACHE, Bd. 50, Nr. 6, 1.Juni 1996, MUNCHEN DE, Seiten 458-460, XP002020233 BRÜCKEN V.: "Stoffkreislaufschliessung bei der Feuerverzinkung " * Seite 460, linke Spalte, Absatz 1 *	1
A	DE 41 23 827 A (DUERR GMBH & CO) 21.Januar 1993	
A	US 2 529 762 A (BRISSE A. H.) 14.November 1950	
A	DE 94 01 272 U (OEKOLOGIA BETEILIGUNGS HANDELS) 10.März 1994	
A	US 4 148 700 A (EDDLEMAN WILLIAM L) 10.April 1979	
A	MO METALLOBERFLACHE, Bd. 49, Nr. 8, 1.August 1995, Seiten 568-571, XP000522953 QUAB D ET AL: "ENTFETTUNGSBADER KONTINUIERLICH AUFBEREITEN CONTINUOUS PROCESSING OF DEGREASING BATHS"	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
		C23G1/36
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
		C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	5.März 1997	Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)