

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 603 763 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(49) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.09.95**

(51) Int. Cl.⁶: **C23G 1/06, C23G 1/36**

(21) Anmeldenummer: **93120411.9**

(22) Anmeldetag: **17.12.93**

(54) **Verwendung von leicht entfernaren Inhibitoren in Beizsäuren.**

(30) Priorität: **24.12.92 DE 4244245**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.94 Patentblatt 94/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.09.95 Patentblatt 95/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 521 790 FR-A- 1 283 323
US-A- 2 583 098 US-A- 3 056 746
US-A- 3 113 113 US-A- 4 381 249

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 16, 21.
April 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no.
101823u, RYU, K. 'Pickling inhibitor' Seite 262
;

METAL FINISHING Bd. 64, Nr. 10 , 1. Oktober
1966 , HACKENSACK, NJ US Seiten 58 - 63
**HUDSON 'Effectiveness of Organic Com-
pounds as Pickling Inhibitors in Hydrochlo-
ric and Sulfuric Acid'**

WERKSTOFFE UND KORROSION Bd. 18, Nr. 8

, 1. August 1967 , WEINHEIM DE Seiten 673 -
680 MACHU 'Über das Beizen von Warmband
mit Salzsäure und die totale Regeneration
der salzsauren Beizbäder sowie die Rolle
der Inhibitoren bei diesen Verfahren'

(73) Patentinhaber: **NORSK HYDRO CHEMTECH
GmbH**
Wanheimer Strasse 429-431
D-47055 Duisburg (DE)

(72) Erfinder: **Wasow, Günther, Dr.**
Karl Marx Allee 133
D-10243 Berlin (DE)
Erfinder: **Klicker, Lothar**
Flachsbeckweg 20
D-45654 Recklinghausen (DE)
Erfinder: **Fieten, Hay**
Rue du Trône 232
B-1050 Brüssel (BE)
Erfinder: **Tebbe, Klaus, Dr.**
Hermannstrasse 103
D-45479 Mülheim (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).

EP 0 603 763 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Inhibitoren in Beizsäuren, die sich bei der Aufarbeitung der gebrauchten Beizsäuren mit herkömmlichen Verfahren eliminieren lassen. Die Erfindung betrifft ferner Beizsäuren, die diese Inhibitoren enthalten sowie ein Verfahren zur Reinigung der verbrauchten Beizsäuren.

Vor dem Feuerverzinken werden Eisenteile zur Entrostung und Entzunderung gebeizt. Als Beizlösung wird im allgemeinen eine Salzsäure mit einem Chlorwasserstoffgehalt bis max. 15 % eingesetzt.

Die Beize selbst hat nicht nur die Aufgabe, eine metallisch blanke Oberfläche zu schaffen, sondern muß auch im Zinkbad eine lückenlose Benetzung gewährleisten, wobei die nachfolgende Behandlung nicht beeinträchtigt werden darf.

Die Gebrauchseigenschaften der Beize werden wesentlich durch den Zusatz von Inhibitoren und Aktivatoren bestimmt. Inhibitoren verzögern den Angriff auf das Eisen, sollen aber die Lösung der Oxide kaum behindern.

Aktivatoren sind im allgemeinen nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe (z. B. Alkylphenol-Ethylenoxid-addukte), die einen gleichmäßigen Angriff der Säure auch an den Stellen der Metalloberfläche garantieren sollen, die noch Restfett enthalten.

Die Inhibitor-Aktivator-Systeme sollen die folgenden Eigenschaften besitzen:

- Inhibierung des Angriffs der Säure auf das blanke Metall
- keine wesentliche Beeinträchtigung des Ablösens von Zunder- und Rostschichten
- keine Beeinträchtigung der Rekombination von atomarem Wasserstoff zur Verhinderung einer Versprödung durch Wasserstoffpenetration

Nach Beendigung des Beizvorgangs soll die mit Metallsalzen angereicherte Beizsäure entsorgt werden. Aus der Literatur sind einige Aufbereitungsverfahren bekannt. Fast immer stört dabei die Anwesenheit von organischen Verunreinigungen, wie Inhibitoren und aus dem vorgeschalteten Entfettungsbad mitgeschleppte Entfetter, Öle und Fette. Besonders problematisch sind die heute fast ausschließlich verwendeten Inhibitoren Hexamethylentetramin und Thioharnstoff, weil sie sich nicht mit üblichen Methoden entfernen lassen.

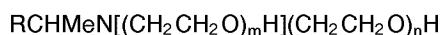
Verbleibende organische Verunreinigungen können einzelne Schritte des Aufbereitungsverfahrens stören, so z. B. Diffusionsdialyse, Elektrodialyse, Elektrolyse, Fällungsreaktionen, Flüssig-Flüssig-Extraktion und Sprühhörsverfahren. Weiterhin wird die Anwesenheit von organischen Verunreinigungen die Qualität der erzeugten Endprodukte stark negativ beeinflussen.

Darüberhinaus sollten die im Beizprozeß eingesetzten Additive keine toxische Substanzen darstellen oder bilden, da damit die Wiederverwertbarkeit der Endprodukte eingeschränkt würde und Sondermüll anfielen.

Für die praktische Anwendung im Beizvorgang sind die folgenden zusätzlichen Inhibitor-Eigenschaften von erheblichem Vorteil:

- Keine Änderung der chemischen Zusammensetzung und Wirkungsparameter während der Standzeit des Beizbades
- Kompatibilität mit eingeschleppten Bestandteilen aus dem Entfettungsbad
- Ausreichende Löslichkeit während der gesamten Standzeit des Bades
- Benetzung der Metalloberfläche und Erzeugung einer gleichmäßigen, für Nachbehandlungen gut geeigneten Oberfläche.

Die Verwendung von Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen als Inhibitoren in Metallbeizen ist bekannt. So werden hierfür gemäß JP-A-49089635 Verbindungen der Formel



(R = C4-C18-Kohlenwasserstoff, m + n = 0-25)

vorgeschlagen. Gemäß DE-A-15 21 790 werden zu diesem Zweck bestimmte Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen im Gemisch mit Thioharnstoffverbindungen eingesetzt.

In US-A-2583098 wird die Notwendigkeit aufgezeigt, den Korrosionsinhibitor vor der Aufarbeitung der Beizlösung zu entfernen, beispielsweise durch Aktivkohle-Absorption. Ein Zusammenhang zwischen Inhibitor-Typ und Entfernungsmöglichkeiten wird jedoch nicht gesehen.

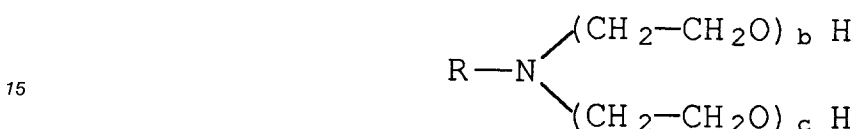
Es bestand daher ein Bedarf nach Inhibitoren, die einerseits die obengenannten Aufgaben während des Beizvorgangs erfüllen bzw. die im weiteren genannten Vorteile aufweisen, gleichzeitig mit herkömmlichen Methoden einfach zu eliminieren sind, somit bei der Aufbereitung der verbrauchten Beize keine Störungen verursachen und selbst auch leicht entsorgt werden können.

Überraschend wurde gefunden, daß ein Gemisch bestimmter Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen diese Anforderungen erfüllt.

Sie weisen überdies noch weitere Vorteile auf:

- sie selbst besitzen gleichzeitig befriedigende Aktivator-Eigenschaften, so daß sich eine gesonderte Zugabe von Aktivator-Substanzen erübrigt;
- die benötigte Einsatzkonzentration im Beizbad ist gering;
- die Restaktivität bei niedrigen Konzentrationen nach einer Eliminierungsstufe ist nicht so hoch, daß eine absolute Eliminierung des Inhibitors zwingend erforderlich wird.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung eines Gemisches von Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R ein Alkylrest mit 16 bis 18 C-Atomen ist, bestehend aus

- 95 - 97 Gewichtsteilen Alkylaminpolyethylenoxid mit einer Summe aus $b + c$ von 6,8 bis 7,2 und
 - 3 - 5 Gewichtsteilen Alkylaminpolyethylenoxid mit einer Summe aus $b + c$ von 2,8 bis 3,5,
- als Inhibitor in sauren Metallbeizen.

Es ist von Vorteil, wenn die Oberflächenspannung des Inhibitorsystems, gemessen in einer Lösung von 50 mg Inhibitor und 100 g FeCl_2 in 1 Liter 5 %iger Salzsäure im Bereich von 33 bis 45 mN/m, vorzugsweise von 38 bis 42 mN/m liegt; der Nernst'sche Verteilungskoeffizient des Inhibitors in der zuvor genannten salzsäuren Eisen-II-chloridlösung gegenüber einer Ölphase, bestehend aus 50 g Octadecansäure (Stearinsäure) und 950 g n-Heptan, sollte zweckmäßig mindestens O/W - 1 : 25 betragen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind saure Metallbeizen, enthaltend ein Gemisch von Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 als Inhibitoren sowie ein Verfahren zur Reinigung dieser Metallbeizen nach Verbrauch, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das enthaltene Inhibitor/Aktivator-Gemisch vor der weiteren Aufarbeitung entfernt.

Durch die hohe Aktivität der erfindungsgemäß eingesetzten Inhibitoren sind nur geringe Einsatzmengen (20 - 500 mg/l Beizsäure gegenüber 500 - 10000 mg/l bei Hexamethylentetramin) erforderlich, bei denen keine störenden Nebeneffekte, wie z. B. Schaumbildung, auftreten. Sie sind darüber hinaus auf einfache Weise mit herkömmlichen Verfahren, insbesondere durch Adsorption, aus der verbrauchten Beize zu entfernen und umweltfreundlich zu entsorgen. Auch eine Rückgewinnung des Inhibitors durch Eluieren des Filtermaterials und dessen Wiederverwendung ist möglich.

Als weitere Entfernungungsverfahren kommen beispielsweise Emulsionsspaltung (Koaleszenzgeräte, Mikro- bzw. Ultrafiltration) und Ausschäumen (Flotation) infrage.

Bei der Entfernung des Inhibitor-Aktivator-Systems aus der verbrauchten Beize über Adsorptionsmittel (z. B. Aktivkohle) wirkt die stark grenzflächenaktive Verbindung mit dem niederen Ethoxylierungsgrad auf die Oberfläche des Filtermaterials hydrophobierend, so daß über Adsorptionsvorgänge das gesamte Inhibitor/Aktivator-System und ggf. ölige sowie grenzflächenaktive Stoffe, die aus dem Entfettungsbad stammen, entfernt werden.

Es ist zweckmäßig, vor der Adsorptionsstufe die enthaltenen Öle und Fette weitestgehend abzuscheiden, um das Adsorptionsmittel nicht unnötig zu erschöpfen.

Dadurch wird in der verbrauchten Beize der Gehalt an organischen Stoffen so stark gesenkt, daß sie bei der Gewinnung von Wertstoffen aus der Altbeize nicht stören.

Beispiele:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Für eine frisch anzusetzende saure Metallbeize werden 25 m³ Salzsäure mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 15 % und 250 kg Hexamethylentetramin als Inhibitor und 1,5 kg Alkylphenol als Aktivator eingesetzt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Für eine frisch anzusetzende saure Metallbeize werden 25 m³ Salzsäure mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 15 % und 12,5 kg oxethyliertes C16/18-Alkylamin mit einem Oxethylierungsgrad von 7 als Inhibitor-Aktivator-System eingesetzt.

Beispiel 3

Für eine frisch anzusetzende saure Metallbeize werden 25 m³ Salzsäure mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 15 % und 2,4 kg oxethyliertes C16/C18-Alkylamin mit einem Oxethylierungsgrad von 7 und 0,1 kg oxethyliertes C16/18-Alkylamin mit einem Oxethylierungsgrad von 3 als Inhibitor-Aktivator-System eingesetzt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Für eine frisch anzusetzende saure Metallbeize werden 25 m³ Salzsäure mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 15 % und 1,5 kg oxethyliertes Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid als Inhibitor-Aktivator-System eingesetzt.

Nach dem Abfall des Säuregehaltes der verschiedenen Beizlösungen auf einem Wert von 5 % Chlorwasserstoff wurden die Beizlösungen ausgetauscht.

Die inhibierende Wirkung der so anfallenden Lösungen wurde über die Einwirkung der Lösung auf Probekörper aus Stahlblech bei 60 °C über die Dauer von 4 Stunden getestet im Vergleich zu einer 15 %igen Salzsäure. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Gewichtsverlust von Stahl St 38 in verbrauchter Beizlösung		
	Gewichtsverlust (g/m ²)	Prozentwert (%)
Salzsäure ohne Inhibitor	88,02	100
Beispiel 1 (Vgl.)	2,71	3,1
Beispiel 2 (Vgl.)	2,82	3,2
Beispiel 3	2,59	2,9
Beispiel 4 (Vgl.)	1,85	2,1

Die verbrauchten Beizlösungen wurden einer Adsorption an Aktivkohle unterworfen. Hierzu wurden 5 Liter der Beizlösung über eine mit 100 g Aktivkohle befüllte Säule geschickt. Von den so behandelten Beizlösungen wurde erneut der Angriff auf Stahlblech unter den zuvor genannten Bedingungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 a dargestellt:

Tabelle 2 a

Gewichtsverlust von Stahl St 38 in durch Adsorption behandelter Beizlösung, nach erster Säule		
	Gewichtsverlust (g/m ²)	Prozentwert (%)
Salzsäure ohne Inhibitor	91,40	100
Beispiel 1 (Vgl.)	7,15	7,8
Beispiel 2 (Vgl.)	81,44	89,1
Beispiel 3	86,25	94,4
Beispiel 4 (Vgl.)	8,45	9,2

Anschließend wurden die so behandelten Beizlösungen über eine zweite, mit 100 g Aktivkohle befüllte Säule geschickt. Die resultierenden Werte für den Gewichtsverlust von Stahl sind in Tabelle 2 b dargestellt.

Es ist erkennbar, daß bereits nach einer einfachen Adsorptionsstufe die erfindungsgemäßen Inhibitor/Aktivator-Systeme im Gegensatz zu Inhibitoren gemäß Stand der Technik weitestgehend entfernt werden können, so daß der Säureangriff ungehindert erfolgen kann.

Tabelle 2 b

5	Gewichtsverlust von Stahl St 38 in durch Adsorption behandelter Beizlösung, nach zweiter Säule		
		Gewichtsverlust (g/m ²)	Prozentwert (%)
	Salzsäure ohne Inhibitor	91,40	100
	Beispiel 1 (Vgl.)	7,77	8,5
	Beispiel 2 (Vgl.)	84,24	92,2
10	Beispiel 3	86,62	94,8
	Beispiel 4 (Vgl.)	71,59	78,3

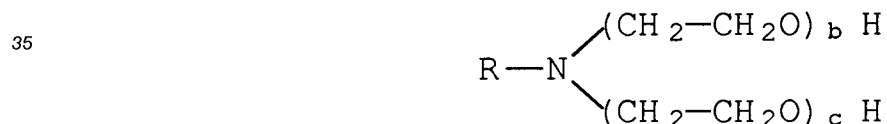
15 Darüberhinaus wurde versucht, die Inhibitoren durch Flotation zu entfernen. Hierfür wurde in die anfallende verbrauchte Beizlösung über eine Dauer von 30 Minuten Luft über eine Fritte eingeleitet. Von den so behandelten Beizlösungen wurde wie zuvor der Angriff auf Stahlblech ermittelt. Für die Ergebnisse siehe Tabelle 3.

Tabelle 3

20	Gewichtsverlust von Stahl St 38 in durch Flotation behandelter Beizlösung		
		Gewichtsverlust (g/m ²)	Prozentwert (%)
	Salzsäure ohne Inhibitor	93,60	100
25	Beispiel 1 (Vergleich)	8,05	8,6
	Beispiel 2 (Vergleich)	74,13	79,2
	Beispiel 3	75,62	80,8

30 Patentansprüche

1. Verwendung eines Gemisches von Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel



40 in der R ein Alkylrest mit 16 bis 18 C-Atomen ist, bestehend aus
 95 - 97 Gewichtsteilen Alkylaminpolyethylenoxid mit einer Summe aus b + c von 6,8 bis 7,2 und
 3 - 5 Gewichtsteilen Alkylaminpolyethylenoxid mit einer Summe aus b + c von 2,8 bis 3,5,
 als Inhibitor in sauren Metallbeizen.

- 45 2. Verwendung der Alkylaminpolyethylenoxid-Verbindungen gemäß Anspruch 1 in Konzentrationen von 20 - 500 mg/l, insbesondere 50 -150 mg/l, in der Beizsäure.

3. Saure Metallbeizen, enthaltend Inhibitoren gemäß den Ansprüchen 1 und 2.

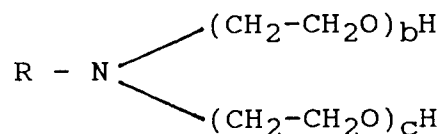
- 50 4. Verfahren zur Reinigung von verbrauchten sauren Metallbeizen, enthaltend Inhibitoren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das enthaltene Inhibitor-Aktivator-System vor der weiteren Aufbereitung entfernt.

- 55 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des Inhibitors über Adsorption an herkömmlichen Adsorptionsmitteln erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des Inhibitors über Adsorption an Aktivkohle erfolgt.

Claims

1. The use of a mixture of alkylaminoepolyethylene oxide compounds of the general formula



wherein R is an alkyl radical having from 16 to 18 carbon atoms, consisting of

95-97 parts by weight of alkylaminoepolyethylene oxide in which the sum of $b + c$ is from 6.8 to 7.2 and

3-5 parts by weight of alkylaminoepolyethylene oxide in which the sum of $b + c$ is from 2.8 to 3.5, as an inhibitor in metal pickling acids.

2. The use of the alkylaminopolyethylene oxide compounds according to claim 1 in concentrations of 20-500 mg/l, especially 50-150 mg/l, in the pickling acid.

3. Metal pickling acids, containing inhibitors according to claim 1 or 2.

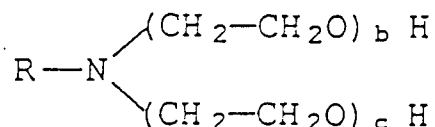
4. A method of cleaning used metal pickling acids containing inhibitors according to claim 3, characterised in that the contained inhibitor/activator system is removed before further working up.

5. A method according to claim 4, characterised in that the removal of the inhibitor is carried out by adsorption with conventional adsorbents.

6. A method according to claim 5, characterised in that the removal of the inhibitor is carried out by adsorption with activated carbon.

Revendications

1. Utilisation d'un mélange de composés alkylaminepolyéthylèneoxydes, de formule générale



dans laquelle R représente un radical alkyle ayant de 16 à 18 atomes de carbone, constitué par de 95 à 97 parties en poids d'alkylaminepolyéthylèneoxyde ayant une somme $b + c$ de 6,8 à 7,2 et de 3 à 5 parties en poids d'alkylaminepolyéthylèneoxyde ayant une somme $b + c$ de 2,8 à 3,5, comme inhibiteur dans les bains de décapage acides pour les métaux.

2. Utilisation des composés alkylaminepolyéthylèneoxydes selon la revendication 1 dans des concentrations de 20 à 500 mg/l, en particulier de 50 à 150 mg/l, dans l'acide de décapage.

3. Bains de décapage acides pour des métaux comportant des inhibiteurs selon les revendications 1 et 2.

4. Procédé pour la purification de bains de décapage acides usés pour les métaux, comportant des inhibiteurs selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on élimine le système inhibiteur-activateur contenu avant le traitement ultérieur.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'élimination de l'inhibiteur s'effectue par adsorption sur des moyens d'adsorption conventionnels.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'élimination de l'inhibiteur s'effectue par adsorption sur du charbon actif.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55