



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 25 C 1/00
C 25 C 7/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 25 C / 328 428 5	(22)	31.03.88	(44)	03.10.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Brandt, Birgit, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Möbius, Andreas, Doz. Dr. sc. nat., DD; Wiesener, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD; Kerti, József, Dr. sc. nat., HU				
(73)	Technische Universität Dresden, Mommsenstraße 13, Dresden, 8027, DD				
(54)	Verfahren zur Aufarbeitung von Metallchloridlösungen				

(55) Verfahren; Aufarbeitung; Metallchloridlösung; Elektrolyse; Verwertung; Beizen, Metall; Salzsäure; wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode; Anode; Diaphragma

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Metallchloridlösungen mittels Elektrolyse zur Verwertung der beim Beizen von Metallen mit Salzsäure anfallenden Lösungen einer oder mehrerer Metallchloride. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß für die Elektrolyse eine wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode als Anode verwendet wird. Es sollte eine mit einem Diaphragma umhüllte wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode eingesetzt werden, um den Zutritt von anodisch gebildeten Wasserstoffionen zur Kathode einzuschränken. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Metallchloridlösungen ökonomisch aufzuarbeiten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Metallchloridlösungen mittels Elektrolyse und unter Verwendung eines Metallgrundblechs als Kathode, gekennzeichnet dadurch, daß als Anode eine wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode von einem Diaphragma umhüllt ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Metallchloridlösungen mittels Elektrolyse zur Verwertung der beim Beizen von Metallen mit Salzsäure anfallenden Lösungen eines oder mehrerer Metallchloride oder zur Herstellung von Legierungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bestimmte Stahlsorten und andere Metalle werden vorzugsweise mit Salzsäure gebeizt. Für die dabei anfallenden Metallchloridlösungen besteht oft keine ökonomisch rentable Verarbeitungsmöglichkeit. Neben einer Verwendung als Fällmittel in der Wasserwirtschaft erfolgt zumeist eine energieaufwendige thermische Zersetzung zu Metalloxiden, die teilweise als Farbpigment verwendet oder wieder einer Verhüttung zugeführt werden. Eine elektrolytische Aufarbeitung wie bei Eisensulfatlösungen gemäß US-PS 3939207 (J. KERTI u. a.) aus der Schwefelsäurebeize ist nicht möglich, da anodisch Chlor entsteht, das billige Anodenmaterial Blei nicht in Chloridelektrolyten eingesetzt werden kann und bei Verwendung von teuren dimensionsstabilen Anoden aus der Chloralkalielektrolyse der gasdichte Aufbau der Elektrolysezelle sehr aufwendig wäre. DE-OS 2552512 ist ein typisches Beispiel für die Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Metallchloriden. Das anodisch entstehende Chlor wird abgesaugt. Das Verfahren ist nur für die Aufarbeitung großer Mengen von Metallchloridlösungen geeignet, da Anlagen zur Reinigung, Speicherung und Transport des Chlors vorhanden sein müssen. Aus diesem Grund werden Metallchloridlösungen aus Beizbädern bis heute nicht elektrolytisch im direkten Kreislauf aufgearbeitet. Die Salzsäure für den Beizprozeß muß also ständig durch neue Säure ergänzt bzw. die Metallchloridlösung thermisch zu Oxiden und Salzsäure zersetzt werden.

Die Literatur zeigt, welche Anstrengungen unternommen worden sind, um die Oxidation von Chloridionen an der Anode zu vermeiden bzw. um das anodisch entstehende Chlor der Elektrolyse zuzuführen. So werden z. B. nach DE-OS 2539137, DE-OS 2943533, JP 59-11892, JP 59-11893, JP 59-11894 die Verwendung von Membranen und Diaphragmen vorgeschlagen, die Chloridionen von der Anode fernhalten. Zur Verhinderung der Bildung von höherwertigen Metallionen werden beim Elektrolyten Stabilisatoren und weitere Zusätze beigegeben.

GB-1576280 beschreibt in einer 3-Kammerzelle mit Ionenaustauschermembran und Diaphragma die Rückgewinnung von Salzsäure im Mittelraum. Die anodische Oxydation von Eisen zu Fe^{3+} -Ionen wird ausgenutzt, um es aus der Salzsäure in Form eines Chlorkomplexes mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren. Damit kann eine reine Salzsäure gewonnen werden. In EP 0170632 wird bei der Elektrolyse chloridischer Bäder die Salzsäure dadurch zurückgewonnen, daß das anodisch entstehende Chlor mit Wasserstoff zu Salzsäure umgesetzt wird. Das erscheint zugleich teuer und aufwendig. Der Aufwand für das Absaugen von Chlor und dessen Bindung bzw. Verwendung wird in der Patentliteratur (so auch in DE-OS 2552512, s. o.) nicht weiter ausgeführt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein ökonomisches Verfahren zur Verwertung von Metallchloridlösungen, insbesondere von salzsauren Beizbädern der Metallindustrie.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist eine energetisch günstige Rückgewinnung von Salzsäure und Elektrolytmetall.

Es zeigt sich, daß für eine ökonomische Aufbereitung von Metallchloridlösungen mittels Elektrolyse eine Lösung zu finden ist, bei der die anodische Chlorentwicklung vermieden wird und die selbstverständlich auch langzeitstabil arbeitet.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß für die Elektrolyse eine wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode als Anode verwendet wird.

An diesen Anoden wird nach (1) gasförmiger Wasserstoff direkt zu Wasserstoffionen oxidiert, so daß



beispielsweise im Vergleich zum Anodenvorgang bei der Eisensulfatelektrolyse (2)

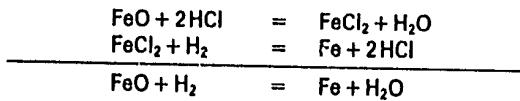


bzw. der Chlorentwicklung in einer Eisenchloridelektrolyse (3)



ein bedeutend niedrigeres Anodenpotential realisiert wird. Da bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Wasserstoffdiffusionsanoden die Chloridionen aufgrund des niedrigen Anodenpotentials nicht entladen werden, wird im Anodenraum Salzsäure produziert, die wieder zum Beizen verwendet werden kann. Das oder die Metalle werden kathodisch in guter Qualität abgeschieden.

Demzufolge resultiert bei der Kombination Beizbad-Elektrolyse mit Wasserstoffdiffusionsanoden folgende Bruttoreaktion (mit Eisen als Metall):



Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung einer wolframcarbid-katalysierten Wasserstoffdiffusionselektrode. Zum einen sind die Wolframoxide die eigentlichen katalytischen Verbindungen. Sie sind an der Oberfläche des Wolframcarbids immer vorhanden. Zum anderen wurde überraschend eine hohe Langzeitstabilität festgestellt. Bisher war angenommen worden, daß die Wolframoxide einer starken Korrosion unterliegen und auch dementsprechend Verunreinigungen gebildet werden. Die Lebensdauer von wolframcarbid-katalysierten Wasserstoffdiffusionselektroden wurde bisher als nicht ausreichend eingeschätzt. Im Gegensatz hierzu konnte von den Autoren festgestellt werden, daß die getesteten wolframcarbidkatalysierten Wasserstoffanoden über einen langen Zeitraum von mehr als 7000 Stunden im chloridischen Elektrolyten bei konstantem Potential arbeiteten und die Metalle sauber an der Kathode abgeschieden werden.

Damit wird es insgesamt möglich, Metallchloridlösungen ökonomisch aufzuarbeiten.

Vorzugsweise sollte eine mit einem Diaphragma umhüllte wolframcarbid-katalysierte Wasserstoffdiffusionselektrode eingesetzt werden, um den Zutritt von anodisch gebildeten Wasserstoffionen zur Kathode einzuschränken.

Das Wasser kann durch atmosphärische Verdampfung im Beizbad bzw. durch eine Aufkonzentrierung des Elektrolyten in Kombination mit der Nutzung der Elektrolyseabwärme, aus dem Kreislauf entfernt werden, um eine Verdünnung der Beizlösung zu verhindern.

Als Elektrolysegefäße können die in der Metallgewinnungselektrolyse üblichen Zellen verwendet werden, die Kathoden periodisch gezogen und durch neue Grundbleche ersetzt werden.

Bei der Aufarbeitung von Eisenchloridlösungen wird das Elektrolyteisen zur Vermeidung einer schnellen Korrosion unter Schutzgas eingeschmolzen und der vorgesehenen Verwendung zugeführt. In analoger Weise ist auch eine Aufarbeitung anderer Metallchloride möglich.

Es hat sich gezeigt, daß auch Legierungen ohne komplizierte Elektrolytzusammensetzungen mit Puffern, Komplexbildnern und Inhibitoren aus Mehrmetallchloridlösungen abgeschieden werden können.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem thermostatisierbaren Elektrolysegefäß wurde eine Wasserstoffdiffusionsanode und ein Eisenblech als Kathode angeordnet. Die Wasserstoffdiffusionsanode bestand aus einem flachen Kunststoffkasten bzw. in bipolarer Bauweise einem flachen Rahmen, welcher zwei Flansche zur Wasserstoffzu- und -abführung trug. Die in diesem Rahmen gasdicht eingeklebte Gasdiffusionselektrode wurde aus einer Mischung von Wolframcarbidpulver, Ruß, Aktivkohle und Polytetrafluorethylen im Verhältnis 80/10/5/5 gepreßt. Zur Verstärkung und Stromableitung wurde ein korrosionsfestes Metallnetz integriert. Der Wasserstoffüberdruck betrug 6,7 kPa. Der Elektrolytraum war durch ein säurebeständiges Gewebe in Anoden- und Kathodenraum geteilt. Der Elektrolyt, welcher in den Kathodenraum eintrat, hatte eine Zusammensetzung von 130 g Fe/l und 2 g HCl/l. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer Zellen wurde eine Abreicherung des Eisens auf 10 g/l und eine Anreicherung der Salzsäure auf 76 g/l erreicht. Dabei durchfloß der Elektrolyt zuerst die Kathoden- und anschließend die Anodenräume. Die anodische Stromausbeute betrug 100%, da keine anodische Oxydation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen auftritt wie bei der Verwendung von Bleianoden in traditionellen Elektrolysen. Die kathodische Stromausbeute betrug 85%. Die Stromdichte hatte einen Wert von 40 mA/cm². Die Zellspannung lag bei 1,1 V, die Elektrolyttemperatur wurde auf 80°C gehalten.

Beispiel 2

Abfälle von Eisen-Chrom-Nickel-Stahl wurden in siedender Salzsäure gelöst. Der Chromgehalt wurde durch Zugabe von CrCl₃ · 6H₂O auf einen höheren Wert als im Stahl eingestellt. Der Lösung wurde Natriumcitrat zugesetzt, und in einer Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 auf einem Eisengrundblech eine Eisen-Chrom-Nickel-Legierung abgeschieden. Die Stromdichte betrug 100 mA/cm², die Zellspannung 1,6 V und die Elektrolyttemperatur 80°C. Die kathodische Stromausbeute wurde zu 45% ermittelt.

Beispiel 3

In einer thermostatisierten Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 wurden bei einer Temperatur von 80°C, einer Stromdichte von 40 mA/cm², unter Verwendung eines Nickelblechs als Kathode und einer Wasserstoff-Gasdiffusionsanode, mit einem Elektrolyten, welcher 130 g/l CrCl₃ · 6H₂O, 30 g FeCl₂ · 4H₂O, 100 g NH₄Cl und 500 g NH₄CH₂COO enthielt, eine Fe/Cr/Ni-Legierung abgeschieden. Der etwa 10 µm dicke Überzug haftete gut und zeigte metallischen Glanz.