

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 084 478****A2**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 83400049.9

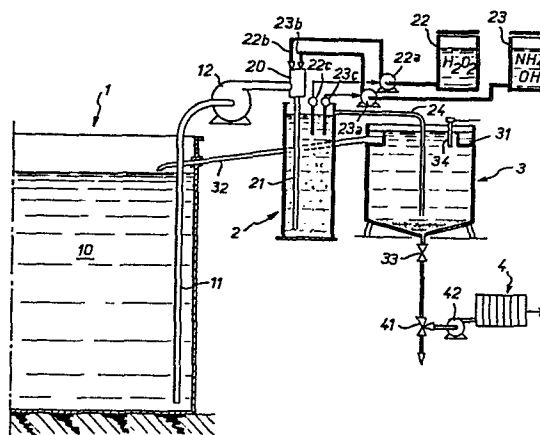
(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 1/12**

(22) Date de dépôt: 10.01.83

(30) Priorité: 15.01.82 FR 8200605

(43) Date de publication de la demande:  
27.07.83 Bulletin 83/30(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: **COMPAGNIE ROYAL ASTURIENNE DES MINES****12 place de la Liberté  
B-1000 Bruxelles(BE)**(72) Inventeur: **Dreulle, Noel****6 rue Foucques  
F-59500 Douai(FR)**(72) Inventeur: **Van Ceulen, Alain****340 Boulevard Pasteur  
F-59500 Douai(FR)**(72) Inventeur: **Eusebe, Claude****Résidence Pasteur 351 boulevard Pasteur  
F-59500 Douai(FR)**(74) Mandataire: **CABINET BONNET-THIRION****95 Boulevard Beaumarchais  
F-75003 Paris(FR)**(54) **Procédé de régénération en continu de bains de fluxage dans la galvanisation au trempé de pièces en acier.**

(57) Le bain de fluxage, dans la cuve (1), composé de chlorures de zinc et d'ammonium, se pollue par du fer dissous provenant des pièces à galvaniser. Pour éliminer ce fer on prélève par la pompe (12) un courant constant de bain de fluxage, on y ajoute des quantités dosées d'eau oxygénée et d'ammoniaque en sorte que l'eau oxygénée soit en rapport stoechiométrique avec le fer (II) et que le pH soit sensiblement de 4, on laisse l'eau oxygénée réagir avec le fer (II) en milieu calme dans le réacteur (2), puis on laisse précipiter l'hydroxyde ferrique dans le décanteur (3), d'où le liquide clair est renvoyé à la cuve (1), tandis que les boues d'hydroxyde sont purgées par la canalisation (3), pour être éventuellement soumises à filtration dans le filtre (4).



Procédé de régénération en continu de bains de fluxage dans la galvanisation au trempé de pièces en acier

L'invention a trait à un procédé de régénération du contenu de cuves de fluxage, constitué de chlorures de zinc et d'ammonium en solution aqueuse, où sont plongées des pièces en acier avant galvanisation au trempé.

5 Au cours du processus de galvanisation au trempé, c'est-à-dire par immersion des pièces dans un bain de zinc en fusion, les pièces subissent des traitements de surface préparatoires comprenant un dégraissage en bain alcalin, un décapage en bain acide, et une opération dite fluxage qui consiste à recouvrir  
10 les pièces d'une mince couche de chlorures de zinc et d'ammonium (flux), en les plongeant dans une cuve contenant une solution aqueuse de ces sels, puis éventuellement en évaporant en étuve l'eau de la solution.

Pour réduire les transports de bain de dégraissage dans  
15 le bain de décapage, et de ce bain de décapage dans le bain de fluxage, on effectue des rinçages intermédiaires. Néanmoins le bain contenu dans la cuve de fluxage s'enrichit progressivement en fer, essentiellement à l'état divalent, qui provient du transport de bain de décapage, dilué par le rinçage, et de  
20 l'attaque du fer par la solution de fluxage.

L'entraînement de sels de fer dans la cuve de galvanisation provoque une réaction du zinc en fusion avec ces sels de fer, avec formation de mattes, composés zinc/fer, qui précipitent dans le zinc fondu et ont tendance à se rassembler en fond  
25 de cuve. Ces mattes peuvent provoquer des défauts dans le recouvrement de zinc, et provoquent des pertes de zinc.

Lorsque le bain de fluxage contient plus que des traces de fer dissous, une partie de ce fer à l'état divalent accompagne les chlorures de zinc et d'ammonium dans le flux, tandis  
30 qu'une autre partie s'oxyde à l'état trivalent sous l'action de l'oxygène atmosphérique, et précipite à l'état d'hydroxyde ferrique ; l'hydroxyde ferrique est partiellement entraîné par la solution de fluxage. Aux mattes qui se forment par attaque directe du fer par le zinc en présence de flux lors de la galvanisation viennent s'ajouter, de façon indésirable, les mat-  
35 tes provenant de la présence de fer dissous dans le bain de

fluxage.

Pour remédier à cette difficulté, il est classique d'effectuer périodiquement une régénération des bains de fluxage. Pour ce faire on ajoute au contenu de la cuve de l'eau oxygénée, jusqu'à ce que pratiquement tout le fer contenu passe à l'état trivalent, et précipite sous forme d'hydroxyde ferrique, qui se présente sous forme de flocons. On laisse se former en fond de cuve des boues d'hydroxyde, que l'on évacue ensuite par pompage. Le bain clair qui subsiste est complété en niveau et en teneur.

On comprend aisément que cette opération de régénération qui bloque l'exploitation de la ligne de galvanisation pendant une durée importante, n'est exécutée que lorsque la teneur du bain de fluxage en fer dissous atteint des valeurs prohibitives entraînant une baisse sensible de la qualité de la galvanisation. Par ailleurs le prélèvement des boues en fond de cuve provoque un entraînement de bain de fluxage important ; les boues sont volumineuses, et relativement riches en zinc et chlorure. Il est onéreux de traiter ces boues pour éviter des pollutions. La pratique courante présente encore un inconvénient : l'oxydation du fer à l'état trivalent par l'eau oxygénée ne doit pas être conduite sous agitation, sous peine de voir l'hydroxyde ferrique se former en flocons de taille réduite qui ne sont pas susceptibles de décanner en un temps raisonnable. Il s'ensuit que l'eau oxygénée ne peut être répartie rapidement dans la masse du bain pour oxyder le fer. Au cours de la diffusion lente, une quantité importante d'eau oxygénée se décompose spontanément, et la consommation de ce réactif est excessive.

L'invention a pour objet un procédé exempt des inconvénients précités, et propose à cet effet un procédé de régénération du contenu de cuves de fluxage, constitué de chlorures de zinc et d'ammonium en solution aqueuse, où sont plongées des pièces en acier avant galvanisation au trempé, procédé d'élimination du fer dissous nuisible suivant lequel on ajoute au contenu de la cuve de l'eau oxygénée de façon à faire passer pratiquement tout le fer dissous à l'état trivalent et former des boues insolubles d'hydroxyde ferrique, et on élimine ces

boues insolubles, caractérisé en ce que l'on prélève de la cuve un courant à débit pratiquement constant de son contenu, on ajoute à ce courant des débits d'eau oxygénée et d'ammoniaque réglés respectivement en sorte que l'eau oxygénée soit sensiblement en équilibre stoechiométrique avec le fer à oxyder et que le pH soit maintenu sensiblement à 4, on laisse s'achever la formation d'hydroxyde ferrique en milieu calme, et on évacue par décantation les boues d'hydroxyde en renvoyant à la cuve la solution de chlorures de zinc et d'ammonium débarrassée de fer.

10 Le procédé, mis en oeuvre sur un bain où la concentration en fer dissous reste faible, puisque l'élimination est permanente, permet d'ajouter les réactifs, eau oxygénée d'oxydation et ammoniaque de réglage de pH, au courant de bain de telle sorte que le pouvoir oxydoréducteur et le pH soient ajustés de façon optimale dans le bain en réaction ; l'oxydation du fer (II) en fer (III) se fait avec une consommation d'eau oxygénée pratiquement réduite au minimum. En outre on profite de ce que la vitesse d'oxydation du fer est notablement supérieure à celle de la précipitation d'hydroxyde ferrique ; ainsi le courant, relativement plus rapide dans la phase d'injection de réactifs, correspondant à l'étape d'oxydation, est ralenti pour 15 laisser venir à maturation, au pH favorable, les flocons d'hydroxyde ferrique. La grosseur des flocons favorise la rapidité et l'efficacité de la décantation.

25 Diverses dispositions viennent améliorer le processus ; ainsi après introduction des réactifs, le courant de bain est conduit au fond d'un réacteur par une canalisation, en sorte que la durée d'oxydation soit voisine du temps de parcours du bain dans la canalisation, tandis que dans le réacteur où le courant est presque imperceptible, l'hydroxyde peut venir à maturation. Après cela le bain, où l'hydroxyde s'est développé pour sa majeure partie, est envoyé dans un décanteur où l'hydroxyde se rassemblera en partie inférieure. Il sera judicieux de chauffer en surface le décanteur, pour éviter des turbulences de convection qui pourraient ramener en surface de l'hydroxyde si les couches superficielles dans le décanteur, se refroidissant, devenaient plus denses que les couches profondes.

30

35

Enfin les boues d'hydroxyde ferrique évacuées par des purges périodiques du décanteur, par volumes réduits, peuvent aisément être soumises à filtration, pour récupérer la solution de flux entraînée par les purges.

5 Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple, en référence au dessin annexé qui représente schématiquement la disposition du matériel utilisé pour la mise en oeuvre du procédé.

10 Selon le mode de réalisation choisi et représenté, le bain de fluxage 10, solution aqueuse de chlorures de zinc et d'ammonium est contenu dans une cuve 1, d'une contenance de 40 mètres cubes environ, qui fait partie classiquement d'une ligne de galvanisation au trempé. Cette ligne comprend des cuves de dé-  
15 graissage, de premier rinçage, de décapage acide, de second rinçage, la cuve de fluxage 1, suivie d'une étuve de séchage et de la cuve de galvanisation, qui contient un bain de zinc fondu.

Pour éliminer le fer dissous dans le bain de fluxage 10, 20 fer qui provient des entraînements de la cuve de décapage acide, et de l'attaque superficielle des pièces par le bain de fluxage, le contenu de la cuve 1 est prélevé en courant régulier par une pompe volumétrique 12, à travers une canalisation d'aspiration 11 qui débouche vers le fond de la cuve 10. Le  
25 débit de la pompe 12 est d'environ 100 litres à l'heure, soit à peu près 0,03 litre seconde.

La pompe 12 refoule la solution prélevée dans un réacteur 2, de 80 litres de contenance à travers un tube de réaction 21 qui pénètre dans le réacteur jusqu'au voisinage du fond. A la  
30 partie supérieure du tube de réaction 21 débouchent deux ajutages 22b et 23b, reliés à deux réservoirs 22 et 23 à réactifs de 100 litres de contenance, le réservoir 22 contenant de l'eau oxygénée et le réservoir 23 de l'ammoniaque, à des concentrations usuelles. Deux pompes doseuses 22a et 23a prélèvent les  
35 réactifs dans les réservoirs 22 et 23 pour les envoyer aux ajutages 22b et 23b. Ces pompes doseuses sont à débits asservis par des capteurs 22c et 23c, respectivement pour le potentiel d'oxydoréduction et le pH, en sorte que, dans le réacteur 2,

le pH soit maintenu à 4 ( $\pm 0,1$ ) et que, vers la surface du réacteur, le potentiel d'oxydoréduction corresponde à une concentration en fer (II) inférieure à une valeur donnée (0,5 g/l), en présence de fer (III).

5 Une canalisation de trop plein 24 piquée sur le réacteur 2, et qui définit le niveau de surface, débouche au centre et vers le fond d'un décanteur cylindrique 23, d'un diamètre de 1 mètre et une hauteur de 1,300 mètre (volume 1 mètre cube environ). Le réacteur est muni d'une gouttière périphérique 31  
10 dans laquelle vient déborder le liquide décanté, qui retourne à la cuve de fluxage 1 par la canalisation 32, débouchant au voisinage de la surface du bain 10. Du fond du décanteur 3 part une canalisation de purge 33, pour évacuer les particules solides qui se sont rassemblées au fond du décanteur 3. Une batte-  
15 rie de 4 thermoplongeurs 34 de puissance unitaire 500 watts permet le chauffage superficiel du contenu du décanteur 3.

Les boues de purge extraites du décanteur 3 peuvent être, par l'intermédiaire d'une vanne à trois directions 41, soit envoyées directement à l'évacuation de l'atelier vers une ins-  
20 tallation de traitement des rejets, soit dirigées par une pompe 42 sur un filtre 4, pour récupérer les chlorures de zinc et d'ammonium du filtrat.

Si l'on porte son attention sur le cycle d'épuration de solution de fluxage, on remarque que, avec un débit d'extrac-  
25 tion de 100 litres à l'heure, la période d'épuration du contenu 10 de la cuve 1, est de 400 heures pour un volume de 40 mètres cubes. Par ailleurs la durée de mélange des réactifs au courant de solution dans le tube 21 est de l'ordre de la dizaine de seconde, et le temps de séjour dans le réacteur 2 est d'environ  
30 50 minutes. Avec une hauteur de réacteur 2 d'environ 0,80 mètre, la vitesse ascensionnelle de la solution dans ce réacteur est d'environ 0,3 mm à la seconde, ce qui correspond à un écoulement pratiquement sans turbulences, où les réactions d'oxydo-réduction entre fer (II) et eau oxygénée se produisent avec le  
35 minimum de réactions secondaires et de décomposition spontanée de l'eau oxygénée, tandis que la nucléation de l'hydroxyde ferrique se produit dans la masse de solution. On remarquera en outre que, en raison du peu d'importance relative du prélè-

vement de solution de fluxage dans la cuve 1 vis-à-vis du volume total de solution, la composition du courant prélevé correspond à la composition du contenu de la cuve, qui varie lentement, tandis que les retours par la canalisation 32 ne sont pas susceptibles d'altérer sensiblement la composition du bain de fluxage sur une courte durée. Aussi les apports de réactifs, eau oxygénée et ammoniacale, par les pompes doseuses 22a et 23a, varient également très lentement, de sorte que les mesures des capteurs 22c et 23c s'effectuent sur des grandeurs, potentiel d'oxydoréduction et pH, en régime sensiblement permanent.

A l'étape suivante, dans le décanteur 3, le temps de séjour de la solution est de 10 heures, ce qui correspond à une vitesse ascensionnelle de 0,04 mm/sec. environ, pour les dimensions de réacteur précisées plus haut. Non seulement la maturation des flocons d'hydroxyde ferrique a le temps d'être complète, mais encore ces flocons ont une densité apparente telle que leur vitesse de chute peut excéder largement la vitesse ascensionnelle du liquide. On notera que, dans le réacteur 2, où les flocons ont peu dépassé encore le stade de nucléation, tandis que la vitesse ascensionnelle du liquide est près de huit fois plus grande, l'entraînement de l'hydroxyde ferrique est sensiblement complet.

Par ailleurs, il est de pratique courante d'effectuer le fluxage à une température supérieure à l'ambiante, afin d'opérer avec des bains plus concentrés en chlorures, amenés à une viscosité acceptable. La solution qui séjourne 10 heures dans le décanteur 3 se refroidirait, tant par les parois du décanteur qu'en surface. Les inégalités de température dans le décanteur 3 engendreraient des mouvements de convection dans le liquide, du fond en partie centrale vers la surface en partie périphérique, entraînant en conséquence l'hydroxyde ferrique vers la cuve 1. C'est la raison pour laquelle on prévoit le chauffage des couches superficielles du décanteur 3, en sorte de former une couche chaude en surface, stable et capable de protéger contre le refroidissement les couches sous-jacentes.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée à l'exemple décrit, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution, notamment en s'adaptant au volume de bains de fluxage à épurer.

De plus, lorsque les cadences de travail sont régulières, on peut faire l'économie de réglage asservi des débits de réactifs, en vérifiant périodiquement les conditions de pH et d'oxydoréduction.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de régénération du contenu de cuves de fluxage, constitué de chlorures de zinc et d'ammonium en solution aqueuse, où sont plongées des pièces en acier avant galvanisation au trempé, procédé d'élimination du fer dissous nuisible suivant  
5 lequel on ajoute au contenu de la cuve de l'eau oxygénée de façon à faire passer pratiquement tout le fer dissous à l'état trivalent et former des boues insolubles d'hydroxyde ferrique, et on élimine ces boues insolubles, caractérisé en ce que l'on prélève de la cuve un courant à débit pratiquement constant de  
10 son contenu, on ajoute à ce courant des débits d'eau oxygénée et d'ammoniaque, réglés respectivement en sorte que l'eau oxygénée soit sensiblement en équilibre stoechiométrique avec le fer à oxyder et que le pH soit maintenu sensiblement à 4, on laisse s'achever la formation d'hydroxyde ferrique en milieu calme, et  
15 on évacue par décantation les boues d'hydroxyde en renvoyant à la cuve la solution de chlorures de zinc et d'ammonium débarrassée de fer.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient en circulation le courant de solution de chlorures après ajout d'eau oxygénée et d'ammoniaque sur un parcours suffisamment long pour que l'oxydation du fer soit sensiblement complète, avant de laisser s'achever en milieu calme la formation d'hydroxyde.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou la revendication  
25 2, caractérisé en ce qu'on transfère la solution de chlorures, après formation de la majeure partie de l'hydroxyde ferrique, dans une zone de décantation.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on chauffe la solution de chlorures en surface dans la  
30 zone de décantation.

5. Procédé suivant une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les boues évacuées par décantation sont soumises ultérieurement à une opération de filtrage en sorte de récupérer de la solution de chlorures de zinc et d'ammonium entraînée par ces boues.  
35

