

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
23.12.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 C 2/30**

(21) Numéro de dépôt : **83400049.9**

(22) Date de dépôt : **10.01.83**

(54) **Procédé de régénération en continu de bains de fluxage dans la galvanisation au trempé de pièces en acier.**

(30) Priorité : **15.01.82 FR 8200605**

(43) Date de publication de la demande :
27.07.83 Bulletin 83/30

(45) Mention de la délivrance du brevet :
23.12.87 Bulletin 87/52

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
BE-A- 840 955
DE-B- 2 633 872
FR-A- 2 095 281
FR-A- 2 277 910
V.D.I. ZEITSCHRIFT, vol. 117, no. 8, avril 1975, page
392, "Abwassertechnik in Feuerverzinkereien"

(73) Titulaire : **Asturienne France**
42 Avenue Gabriel
Paris 8-ème (FR)

(72) Inventeur : **Dreulle, Noel**
6 rue Foucques
F-59500 Douai (FR)
Inventeur : **Van Ceulen, Alain**
340 Boulevard Pasteur
F-59500 Douai (FR)
Inventeur : **Eusebe, Claude**
Résidence Pasteur 351 boulevard Pasteur
F-59500 Douai (FR)

(74) Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION**
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (FR)

EP 0 084 478 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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.

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 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 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 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 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 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 mattes 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 décanter 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.

On connaît également d'après le document FR-A-2 095 251 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, procédé suivant lequel, pour éliminer le fer dissous nuisible, on prélève en circuit fermé le contenu de la cuve maintenu à un pH entre 3 et 6, on ajoute successivement au prélèvement de l'ammoniaque puis de l'eau oxygénée de façon à faire précipiter puis passer à l'état trivalent tout le fer présent et former des boues insolubles d'hydroxyde ferrique qu'on évacue avant de renvoyer la solution à la cuve. L'invention a pour objet un procédé de ce type, tel que défini dans la revendication 1 et est caractérisée en ce que l'on prélève un courant à débit pratiquement constant, on ajoute à ce courant simultanément des débits d'eau oxygénée et d'ammoniaque réglés respectivement en sorte que l'eau oxygénée soit sensiblement en équilibre stœchiométrique avec le fer à oxyder et que le pH soit maintenu entre 3,9 et 4,1, on laisse s'achever la formation de flocons d'hydroxyde ferrique dans le courant en écoulement pratiquement non turbulent, et on transfère le courant dans une zone de décantation où il circule de bas en haut en sorte que les boues d'hydroxyde se rassemblent à la base d'où on les évacue, et que l'on recueille en surface la solution de chlorure, de zinc et d'ammonium débarrassée de fer, cette solution étant chauffée dans la zone de décantation par apport de chaleur en surface à une température au moins égale à celle de la solution dans la cuve.

Des modes de réalisation préférés de l'invention sont définis dans les revendications dépendantes.

Le procédé, mis en œuvre 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 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. Pour cela le bain, où l'hydroxyde s'est développé pour sa majeure partie, est envoyé à la base d'un décanteur où l'hydroxyde se rassemblera en partie inférieure. Le chauffage en surface du décanteur évite 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.

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.

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 œuvre du procédé.

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 dégraissage, 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, 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 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 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 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).

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 3, d'un diamètre de 1 mètre et une hauteur de 1,300 mètre (volume 1 mètre cube environ). Le décanteur est muni d'une gouttière périphérique 31 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 batterie 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 installation 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'extraction 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 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'oxydoréduction entre fer(II) et eau oxygénée se produisent avec le 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 prélèvement 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 ammoniaque, 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.

On comprendra que 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.

Revendications

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, procédé suivant lequel, pour éliminer le fer dissous nuisible, on prélève en circuit fermé le contenu de la cuve maintenu à un pH entre 3 et 6, on ajoute au prélèvement de l'eau oxygénée de façon à faire passer à l'état trivalent tout le fer présent et former des boues insolubles d'hydroxyde ferrique qu'on évacue avant de renvoyer la solution à la cuve, caractérisé en ce que l'on prélève un courant à débit pratiquement constant, on ajoute à ce courant simultanément des débits d'eau oxygénée et d'ammoniaque réglés respectivement en sorte que l'eau oxygénée soit sensiblement en équilibre stœchiométrique avec le fer à oxyder et que le pH soit maintenu entre 3,9 et 4,1, on laisse s'achever la formation de flocons d'hydroxyde ferrique dans le courant en écoulement pratiquement non turbulent, et on transfère le courant dans une zone de décantation où il circule de bas en haut en sorte que les boues d'hydroxyde se rassemblent à

la base d'où on les évacue, et que l'on recueille en surface la solution de chlorure de zinc et d'ammonium débarrassée de fer, cette solution étant chauffée dans la zone de décantation par apport de chaleur en surface à une température au moins égale à celle de la solution dans la cuve.

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 l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, en cours d'achèvement de la formation des flocons d'hydroxyde ferrique, on transfère la solution de chlorure dans ladite zone de décantation après formation de la majeure partie de l'hydroxyde ferrique, les maturations des flocons s'opérant dans cette zone de décantation.

4. Procédé suivant une quelconque des revendications 1 à 3, 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.

Claims

1. A process for regenerating the content of fluxing tanks, which is formed by chlorides of zinc and ammonium in aqueous solution in which steel components are dipped prior to galvanisation, the process comprising, in order to remove the harmful dissolved iron, taking off in a closed circuit the content of the tank which is maintained at a pH-value of between 3 and 6 and adding oxygenated water to the material taken off so as to cause all the iron present to go to the trivalent state and form insoluble sludge of ferric hydroxide oxide which is removed prior to returning the solution to the tank, characterised by taking off a flow at a practically constant flow rate, simultaneously adding to said flow flows of oxygenated water and ammonia which are respectively regulated in such a way that the oxygenated water is substantially in stoichiometric equilibrium with the iron to be oxidised and the pH-value is maintained at between 3.9 and 4.1, allowing the formation of flakes of ferric hydroxide to be concluded in the flow in a practically non-turbulent flow condition, and transferring the flow into a settlement zone where it circulates upwardly in such a way that the hydroxide sludge accumulates at the bottom from which it is discharged, and collecting at the surface the solution of chloride of zinc and ammonium from which iron has been removed, said solution being heated in the settlement zone by the application of heat at the surface at a temperature which is at least equal to that of the solution in the tank.

2. A process according to claim 1 characterised

by maintaining the circulation of the flow of solution of chlorides after the addition of oxygenated water and ammonia over a sufficiently long path for oxidation of the iron to be substantially complete before allowing the formation of hydroxide to be concluded in a calm medium.

3. A process according to one of claims 1 and 2 characterised in that, in the course of conclusion of the formation of the flakes of ferric hydroxide, the chloride solution is transferred into said settlement zone after formation of the major part of the ferric hydroxide, the flake maturing operations taking place in the settlement zone.

4. A process according to any one of claims 1 to 3 characterised in that the sludge discharged by settlement is subsequently subjected to a filtration operation so as to recover the solution of zinc and ammonium chlorides, which is entrained by said sludge.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung des aus Zink- und Ammoniumchloriden in wässriger Lösung bestehenden Inhalts von Flußmittelbadbehältern, in die Stahlwerkstücke vor der Verzinkung eingetaucht werden, bei dem zur Entfernung des schädlichen gelösten Eisens der Inhalt des Behälters, der bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6 gehalten wird, im geschlossenen Kreislauf abgezogen und dem entnommenen Anteil Wasserstoffperoxid in solcher Menge zugesetzt wird, daß das gesamte vorhandene Eisen in den dreiwertigen Zustand überführt und unlösliche Eisen(III) hydroxid-Schlämme gebildet werden, die vor der Rückführung der Lösung in den Behälter ausgetragen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man einen praktisch konstanten Abzugsstrom entnimmt, die-

sem Strom gleichzeitig Wasserstoffperoxid und Ammoniak in solchen gesteuerten Mengen zusetzt, daß das Wasserstoffperoxid praktisch im stöchiometrischen Gleichgewicht mit dem zu oxidierenden Eisen vorliegt und der pH-Wert zwischen 3,9 und 4,1 gehalten wird, die Bildung von Eisen(III) hydroxid-Flocken in dem Strom bei praktisch nicht turbulentem Fließverhalten erfolgen läßt und den Strom in eine Dekantierzone leitet, wo er von unten nach oben in solcher Weise zirkuliert, daß sich die Hydroxid-Schlämme am Boden ansammeln, von wo sie abgezogen werden, und an der Oberfläche die von Eisen freie Lösung von Zink- und Ammoniumchlorid sammelt und diese Lösung in der Dekantierzone durch Zufuhr von Wärme an der Oberfläche auf eine Temperatur bringt, die mindestens gleich derjenigen der Lösung in dem Behälter ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Strom der Lösung von Chloriden nach Zugabe des Wasserstoffperoxids und des Ammoniaks während einer Wegstrecke in Zirkulation hält, die lang genug ist, daß die Oxidation des Eisens praktisch vollständig ist, bevor in ruhigem Milieu die Hydroxidbildung erfolgen gelassen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Laufe der Vollendung der Bildung der Eisen(III) hydroxid-Flocken die Chloridlösung in die Dekantierzone leitet nach Bildung des größten Teils des Eisen(III) hydroxids, wobei die Alterung der Flocken in dieser Dekantierzone erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Dekantierung abgezogenen Schlämme anschließend einer solchen Filtrieroperation unterwirft, daß die in diesen Schlämmen eingeschlossene Lösung von Zink- und Ammoniumchloriden wiedergewonnen wird.

45

50

55

60

65

5

