



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 331 231 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
16.10.91 Patentblatt 91/42

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23G 1/36**

②① Anmeldenummer : **89200416.9**

②② Anmeldetag : **18.02.89**

⑤④ Verfahren zum Regenerieren von ZrF₄ enthaltenden Beizlösungen.

③⑩ Priorität : **24.02.88 DE 3805654**
04.08.88 DE 3826499

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.09.89 Patentblatt 89/36

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
16.10.91 Patentblatt 91/42

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 035 804
DE-A- 2 828 547
US-A- 4 105 469

⑦③ Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
W-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

⑦② Erfinder : **Fennemann, Wolfgang**
Schlinkenweg 16
W-6367 Karben 6 (DE)
Erfinder : **Minzl, Erich, Dr.**
Berliner Strasse 22
W-8755 Alzenau (DE)
Erfinder : **Seidel, Horst**
Finkenhofstrasse 29
W-6000 Frankfurt am Main (DE)

EP 0 331 231 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Regenerieren von ZrF_4 enthaltenden Beizlösungen mit

5

5	bis	60	g/l	HF
150	bis	400	g/l	HNO_3
0,06	bis	1,0	g/l	Na und
5	bis	50	g/l	Zr

10

durch Zugabe von Na-Verbindungen, Ausfällen von $NaZrF_5$ -Verbindungen, Abtrennen der $NaZrF_5$ -Verbindungen und Ergänzung von HF, HNO_3 und ggf. H_2O .

Aus der US-PS 4105469 ist ein derartiges Verfahren bekanntgeworden, wobei die verbrauchte Beizlösung durch Zugabe einer ausreichenden Menge NaF bis auf einen Zr-Gehalt von 3 bis 7 g/l regeneriert werden soll. Dabei wird die Ausfällung von Na_2ZrF_6 angestrebt, weil $NaZrF_5$ angeblich gelartig ausfällt und schlecht zu filtrieren ist.

In der europäischen Patentschrift 0035804 wird das aus der US-Patentschrift bekannte Verfahren als verhältnismäßig aufwendig und schwierig in der Handhabung bezeichnet. Die Zugabe des relativ teuren Fällungsmittels NaF müsse in kristalliner Form erfolgen, um die Beizlösung nicht zu stark zu verdünnen. Außerdem sei das Verfahren gegen Unter- und Überdosierung des Fällungsmittels sehr empfindlich. Bei einem zu hohen Restgehalt an NaF infolge Überdosierung bestünde die Gefahr, daß Na_2ZrF_6 bereits im Beizbad ausgefällt würde, während bei einer Unterdosierung gelartiges $NaZrF_5 \times H_2O$ gebildet würde, was schlecht zu filtrieren sei. Es wird daher vorgeschlagen, die verbrauchte Beizlösung auf über 40° zu erwärmen, als Fällungsmittel gelöstes NaOH zuzugeben, um nach einer Abkühlung auf unter 20°C das ausgefallte Na_2ZrF_6 durch Filtern abzutrennen. Die Zugabe von NaOH soll so bemessen werden, daß die fertig regenerierte Beizlösung einen Na-Restgehalt von 1 bis 3 g/l, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 g/l und einen Zr-Restgehalt von 1,5 bis 2,5 g/l aufweist.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß das letztgenannte Verfahren in der Praxis mit ganz erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Diese beruhen vor allem darauf, daß die regenerierte Beizlösung stark zur Übersättigung neigt, was insbesondere bei kontinuierlicher Betriebsweise zu unkontrollierten Ausfällungen und harten Salzansätzen im gesamten System führt. Schon nach jeweils nur kurzer Betriebszeit mußte das Verfahren unterbrochen werden, weil Strömungswege durch Ablagerungen verstopft waren und gereinigt werden mußten. Eine wirtschaftliche Regenerierung der Beizlösung war nicht zu erreichen.

Es besteht somit die Aufgabe, das bekannte Verfahren so abzuwandeln bzw. weiterzuentwickeln, daß die Regeneration nicht durch unkontrollierte Ausfällungen infolge Übersättigung gestört wird und daß die Regeneration insgesamt wirtschaftlich günstiger durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, das eingangs genannte Verfahren in der Weise zu betreiben, daß

40

- eine Charge der zu regenerierenden Beizlösung auf ihre Anfangsgehalte an HF_A , HNO_{3A} , Na_A und Zr_A analysiert und auf 35 bis 75°C erwärmt wird,
- die in der zu regenerierenden Beizlösung angestrebten Endgehalte Na_E und Zr_E vorgegeben und/oder berechnet werden und daß
- aus $Na_Z = 0,3 (Zr_A - Zr_E) + (Na_E - Na_A)$ die erforderliche Menge an Na-Verbindung ermittelt wird, ferner
- der zu regenerierenden Beizlösung mindestens so viel HF zugegeben wird, daß die danach insgesamt vorhandene HF-Menge ausreicht, die zuzugebende Na-Verbindungs-Menge in NaF umzuwandeln, danach
- in die zu regenerierende Beizlösung die Menge Na-Verbindung unter intensivem Rühren eingemischt und schließlich
- die ausgefallenen $NaZrF_5$ -Verbindungen in an sich bekannter Weise abgetrennt und eine regenerierte Beizlösung erhalten wird.

50

Index A : zu regenerierende Beizlösung

55

Index E : regenerierte Beizlösung

Index Z : Zugabe

Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 24 beschrieben.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen verschiedene, bei der Untersuchung von Störfällen des vorbekannten Verfahrens gewonnene Erkenntnisse zugrunde.

Zunächst einmal wurde festgestellt, daß verlässliche Angaben über die Löslichkeit von Zr und Na in der Beizlösung erst nach verhältnismäßig langem Abstreifen der Probelösungen gewonnen werden können, weil sich stabile Gleichgewichte in diesen Lösungssystemen nur sehr träge einstellen. Eine zufriedenstellende Regenerierung ist daher nur zu erreichen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht, was nur mit einer chargenweisen Regenerierung möglich ist und per se gegen die im Stand der Technik als vorteilhaft angesehene kontinuierliche Arbeitsweise spricht.

Eine weitere Feststellung war die bereits erwähnte starke Neigung der regenerierten Beizlösung zur Übersättigung. Sie enthält häufig wesentlich mehr NaZrF-Verbindungen als dem tatsächlichen Lösungsvermögen entspricht, mit dem bei Übersättigungen bekannten Effekt, daß oft nicht identifizierbare kleine Störungen ein Umschlagen des labilen Lösungsgleichgewichts in eine stabilere Phase bewirken können, wobei dann zeitlich und örtlich nicht kontrollierbare Ausfällungen mit allen nachteiligen Folgen auftreten.

Schließlich wurde erkannt, daß die Bildung von NaZrF₅-Verbindungen nicht unbedingt zu einem schlecht filterbaren Gel führt und daß man durch Einstellung der Temperatur und des Na : Zr Molverhältnisses steuern kann, ob überwiegend NaZrF₅- oder Na₂ZrF₆-Verbindungen entstehen. Mit steigender Temperatur werden bei im übrigen gleichen Bedingungen überwiegend NaZrF₅-Verbindungen ausgefällt, während im unteren Temperaturbereich fast ausschließlich Na₂ZrF₆-Verbindungen ausfallen.

Davon abgesehen, sind diese beiden Verbindungen nicht die einzigen, die sich bilden. Wahrscheinlich gibt es eine ganze Reihe sehr komplexer Verbindungen mit einem Na : Zr Molverhältnis zwischen 1 und 2, wobei die Na-reiche Verbindung Na₂ZrF₆ mit einem Molverhältnis von 2 und die Na-arme Verbindung NaZrF₅ mit einem Molverhältnis von 1 nur Teilkomplexe des Systems bilden. Nachgewiesen wurde beispielsweise die Verbindung Na₇Zr₆F₃₁.

Außerdem unterliegen die verschiedenen NaZrF-Verbindungen einer ständigen Umwandlung bzw. Neuorientierung, was eine Erklärung für die beobachtete Trägheit bei der Ausfällung bzw. für die Übersättigungsneigung sein kann.

Durch umfangreiche Untersuchungen mit Wartezeiten von mehreren Tagen bis zur Einstellung des Beharungszustandes und Zugabe von NaZrF-Salz zur Vermeidung von Übersättigungen wurde festgestellt, wieviel Zr in einer regenerierten Beizlösung mit Restgehalten an Na und Säuregehalten von 5 Mol/l HNO₃ und 1 Mol/l HF beim Beizen gelöst werden kann. Außer dem Na-Restgehalt wurde die Beiztemperatur variiert. Aus den gefundenen Werten wurden im Wege der Ausgleichsrechnung die folgenden mathematischen Funktionen ermittelt :

$$\begin{array}{rcll}
 \text{Zr}_{20} & = & 4,72 & \times \text{Na}^{-0,744} \\
 \text{Zr}_{30} & = & 5,45 & \times \text{Na}^{-0,720} \\
 \text{Zr}_{40} & = & 6,08 & \times \text{Na}^{-0,727} \\
 \text{Zr}_{50} & = & 7,05 & \times \text{Na}^{-0,746}
 \end{array}$$

Diese Funktionen sind in Fig. 1 als Kurven dargestellt. Man erkennt, daß — in erster Näherung — das Produkt aus Na-Rest und Zr-Löslichkeit eine temperaturabhängige Konstante ergibt, d.h. daß die Zr-Löslichkeit in allen Fällen umso größer ist, je geringer der Na-Restgehalt ist.

Diese für den Beizprozeß ermittelte Abhängigkeit gilt zumindest qualitativ auch für den Regenerierprozeß. Während man aber beim Beizen an einer sehr hohen Zr-Löslichkeit interessiert ist, soll der Zr-Restgehalt in der regenerierten Beizlösung möglichst niedrig sein, um eine Beizlösung mit hoher Zr-Aufnahmekapazität zu erhalten. Das würde aber bedeuten, daß der Na-Gehalt in der regenerierten Beizlösung relativ hoch eingestellt werden muß, um für das Beizen möglichst niedrige Zr-Anfangsgehalte zu erreichen. Genau diese Erwägungen lagen dem Verfahren gemäß europäischem Patent 0035804 zugrunde, bei dem man Na-Restgehalte von 1 bis 3 g/l und Zr-Restgehalte von 1 bis 2,5 g/l angestrebt hat. Eine weitere Absenkung des Zr-Restgehaltes läßt sich nur mit höheren Na-Werten erreichen, was zwar durch entsprechend höhere Zugabe des Regenerierungsmittels ohne weiteres erreichbar ist, auf der anderen Seite aber zu einer unzulässigen Na-Anreicherung in der regenerierten Beizlösung führt und die Beizseite negativ beeinflußt.

Daraus folgt, daß es nicht möglich ist, zugleich den Beiz- und den Regenerierprozeß zu optimieren. Man ist vielmehr gezwungen, einen Kompromiß zu schließen und eine für beide Prozeßseiten akzeptable Einstellung der Na- und Zr-Restgehalte in der regenerierten Beizlösung zu finden.

Überraschenderweise hat sich aber gezeigt, daß man doch zu wesentlich günstigeren Bedingungen kommen kann, wenn die Regenerierung erfindungsgemäß durchgeführt wird. Es können dann nämlich in der rege-

nerierten Beizlösung beispielsweise Gleichgewichtsverhältnisse gemäß Fig. 2 eingestellt werden, bei denen der Zr-Gehalt zwar wieder umgekehrt proportional zum Na-Gehalt ist, aber wesentlich niedrigere Werte annimmt als sie für eine Zr-Sättigung im Beizprozeß gefunden wurden (vgl. Fig. 1).

Es wurde gefunden, daß bei einer Na-Zugabe in einer Menge von bis zu 1,5 Mol/MolZr nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das Na : Zr-Molverhältnis im ausgefallten Salz immer ca. 1,2 beträgt, wobei in diesem Bereich mit ansteigendem Molverhältnis die Zr-Ausfällrate und der Na-Restgehalt zunehmen. Eine Anreicherung des Na-Restgehaltes in der regenerierten Beizlösung kann also vermieden werden, wenn die Na-Zugabe so bemessen wird, daß das Molverhältnis — bezogen auf die auszufällende Zr-Menge — stets 1,2 beträgt.

Die Bildung eines Salzes mit der Summenformel $\text{Na}_{1,2}\text{ZrF}_{5,2}$ erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zweistufig.

Durch die Zugabe von Na-Verbindungen bei höherer Temperatur und ggf. die Bildung von NaF in der zu regenerierenden Beizlösung werden zunächst überwiegend Na-ärmere Verbindungen mit einem Summen-Molverhältnis Na : Zr kleiner 1,2 ausgefällt. Wird dann die Temperatur abgesenkt, steigt die Tendenz zur Ausfällung von Na-reicheren Verbindungen, wobei offensichtlich aber überwiegend keine neuen Kristalle gebildet werden, sondern die Na-ärmeren Verbindungen durch Anlagerung von NaF teilweise zu Na-reicheren Verbindungen umgewandelt werden. Zu dieser zweiten Teilphase des Ausfällungsvorgangs dienen die anfangs sehr zahlreich gebildeten Na-ärmeren Verbindungen als Fällungsmittel für das noch vorhandene NaF, wobei man durch entsprechende Dosierung der Na-Verbindungs-Zugabe den Na-Restgehalt steuern kann und schließlich ein Salz mit dem Na : Zr-Summen-Molverhältnis von ca. 1,2 erhält. Dieses kann rechnerisch auch als eine Mischung aus 20 Mol% Na_2ZrF_6 + 80 Mol% NaZrF_5 bezeichnet werden.

Der niedrigere Na-Gehalt in der regenerierten Beizlösung bedingt allerdings auch wesentlich höhere Zr-Gehalte als sie bisher für optimal gehalten wurden. Letztlich kommt es aber weniger auf den Anfangs-Zr-Gehalt als vielmehr auf die Lösekapazität der regenerierten Beizlösung an, also auf die Differenz zwischen dem Zr-Gehalt nach dem Regenerieren (Zr_E) und dem Zr-Gehalt nach Erschöpfung der Aufnahmefähigkeit, also vor dem Regenerieren (Zr_A).

Da letztere umso höher ist, je niedriger der Na-Gehalt ist, arbeitet man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise bei wesentlich niedrigerem Na- aber bei entsprechend höherem Zr-Niveau als beispielsweise in dem europäischen Patent 0035804 vorgesehen.

In Fig. 3 ist die Zr-Lösekapazität, d.h. die Differenz zwischen den Werten der Fig. 1 und Fig. 2 in Abhängigkeit vom Na-Gehalt und von der Beiztemperatur dargestellt. Man erkennt, daß im Vorzugsbereich von 0,1 bis 0,6 g/l Na Lösekapazitäten von 4 bis 30 g/l eingestellt werden können, wobei die regenerierte Beizlösung in jedem Fall weniger als 10 g/l Zr enthält. Auf diese Weise kann man die eingangs beschriebenen Nachteile der bekannten Verfahren überwinden, d.h. einerseits unkontrollierte Ausfällungen während des Beizzyklusses verhindern und andererseits mit einem Na : Zr-Verhältnis arbeiten, das nur ca. 20% über dem theoretischen Minimum von 1 liegt, das aus praktischen Gründen nicht erreicht werden kann.

Bei der Erprobung im Betrieb wurde festgestellt, daß die im Labor ermittelten Zr-Löslichkeiten in der regenerierten Beizlösung erheblich überschritten werden können (bis zu ca. 20 g/l Zr, je nach Temperatur und Zusammensetzung der Beizlösung), da diese Übersättigungen relativ stabil sind und erst unter intensiven Fällbedingungen (Rühren, Salzvorgabe) abgebaut werden. D.h., daß die Wiederbeladbarkeit einer regenerierten Beizlösung mit Zr um bis zu 20 g/l Zr höher ausfallen kann, als sich durch Differenzrechnung aus den Werten der Figuren 1 und 2 und gemäß Fig. 3 ergibt. Die in den jeweiligen Betriebsanlagen erreichbaren Zr-Gehalte lassen sich durch regelmäßige analytische Untersuchung der Beizlösung ermitteln. Ein abnehmender Na-Gehalt zeigt beginnende NaZrF-Salz-Fällung an. Der zugehörige Zr-Gehalt stellt den nicht zu überschreitenden Grenzwert dar.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der zu dem gewünschten Na-Endgehalt gehörende Zr-Gehalt mittels der Gleichung

$$\text{Zr}_E = B - 3,8 \ln \text{Na}_E$$

ermittelt, wobei B zwischen 0 und 5 liegt.

Damit kann dem Umstand Rechnung getragen werden, daß im Betrieb selten Bedingungen so exakt eingestellt werden können wie bei Labor- und Technikumsversuchen. So variieren z.B. die HNO_3 - und HF-Gehalte, können Schwankungen bei der Dosierungsgenauigkeit des Na-haltigen Fällungsmittels auftreten, lassen sich die Rührbedingungen und Abkühlungsverhältnisse nicht identisch auf Großanlagen übertragen und Salzreste nicht so vollständig entfernen wie im Labor. Diese und andere Einflüsse führen dazu, daß die Na- und Zr-Gehalte in der regenerierten Beizlösung von den Werten der Fig. 2 abweichen können. Diese Abweichung kann - 1 bis + 4 g/l Zr betragen.

Zur Kompensation derartiger Abweichungen ist für B der Bereich von 0 bis 5 vorgesehen, wobei der konkrete Wert für eine bestimmte Anlage bzw. eine bestimmte Verfahrensweise empirisch ermittelt werden kann. Durch entsprechende Messungen kann die theoretische Kurve gemäß Fig. 2 durch eine auf den konkreten Fall zugeschnittene ersetzt werden.

5 Zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen die folgenden Ausführungsbeispiele:

1. In einer Neuanlage wurde die erste Charge einer verbrauchten Beizlösung regeneriert. Diese war naturgemäß Na-frei, betrug ca. 22 m³ und enthielt 39 g/l Zr, 250 g/l HNO₃ und 5 g/l HF. Sie wurde mit konzentrierter Salpetersäure aufgestärkt, wobei 26,5 m³ Lösung mit 317 g/l HNO₃, 4 g/l HF und 32 g/l Zr anfielen. Diese Lösung sollte so regeneriert werden, daß der Na-Gehalt in der regenerierten Beizlösung 0,1 g/l beträgt.

Für einen Na_E-Gehalt von 0,1 g/l ergibt sich nach der Vorschrift des Anspruchs 2 ein Zr_E-Gehalt von 9,75 g/l. Damit liegen alle Werte zur Ermittlung des Na-Bedarfs vor, der in diesem Fall 6,78 g/l beträgt.

15 Bei Verwendung von 45%iger Natronlauge als Fällmittel werden 694 kg Natronlauge für die Regenerierung der gesamten Charge von 26,5 m³ benötigt. Zur Kontrolle wurde auch der erforderliche HF-Bedarf ermittelt. Dieser beträgt $6,78 \times (20/23) = 5,9$ g/l. Da die verbrauchte Beizlösung nur 4 g/l HF enthält, mußte sie aufgestärkt werden, und zwar mindestens um $(5,9 - 4) \times 26,5 = 50,4$ kg. Aus betriebstechnischen Gründen wurde die Aufstärkung bis auf 8 g/l HF erhöht.

20 Die derart vorbereitete Beizlösung wurde auf 55°C erwärmt, bevor unter intensivem Rühren die berechnete Menge Natronlauge zugesetzt wurde, wobei die Temperatur auf 67°C anstieg. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren und Umpumpen über einen Wärmeaustauscher auf 35°C abgekühlt und dann filtriert. Es wurden etwa 2,1 t feuchtes Salz bzw. 1,4 t trockenes Salz mit einem Na : Zr-Molverhältnis von 1,18 sowie 26,2 m³ Filtrat folgender Zusammensetzung erhalten :

10	g/l	Zr	2	g/l	HF
0,2	g/l	Na	309	g/l	HNO ₃

30

Der Zr-Gehalt liegt im Vergleich zu Fig. 2 ca. 3 g/l höher. Das Filtrat wurde noch mit HF entsprechend den Beizanforderungen ergänzt und stand dann als regenerierte Beizlösung wieder zur Verfügung.

- 35 2. Durch Einsatz der in Beispiel 1 hergestellten regenerierten Beizlösung in der Beizerei, wobei entsprechend den Erfordernissen mit HF und HNO₃ nachgeschärft wurde, ergaben sich schließlich 29 m³ verbrauchte Beizlösung mit 325 g/l HNO₃, 12 g/l HF, 0,2 g/l Na und 28 g/l Zr. Zur Ermittlung der betriebsspezifischen Werte zur Aufstellung einer korrespondierenden Kurve zu Figur 2, wurde für die zweite Fällung ein deutlich höherer Na_E-Gehalt von 0,6 g/l vorgegeben. Unter Anwendung der Vorschriften gemäß Anspruch 1 wurde ein Bedarf von 885 kg 45%iger Natronlauge ermittelt. Eine HF-Zugabe vor der Fällung war nicht erforderlich. Nach einer Behandlung wie im Beispiel 1 wurde ein Filtrat mit 0,9 g/l Na und 4 g/l Zr erhalten. Verglichen mit Figur 2 liegt demnach der Zr-Gehalt um etwa 2,5 g/l höher.
- 40 3. Eine mit den Beispielen 1 und 2 vergleichbare Regenerierung unter Vorgabe eines Na_E-Gehaltes von 0,4 g/l ergab ein Regenerat mit 0,6 g/l Na und 5 g/l Zr. Der Zr-Gehalt lag demnach verglichen mit Figur 2 um ca. 2 g/l höher.
- 45 4. Unter Verwendung der Ergebnisse aus den Beispielen 1 bis 3 kann für die vorhandene Anlage folgende Gleichung zugrundegelegt werden :

$$\text{Zr}_E = 3,5 - 3,8 \ln \text{Na}_E \text{ (g/l)}.$$

50

Auf dieser Basis wurden mehrere Chargen wie in den Beispielen 1 bis 3 regeneriert, wobei jeweils Na_E mit 0,4 g/l festgelegt wurde. Man erhielt in allen Fällen gut reproduzierbare Ergebnisse, und zwar

55

$$\text{Na}_E = 0,4 \text{ g/l } (\pm 0,1 \text{ g/l})$$

$$\text{Zr}_E = 7 \text{ g/l } (\pm 1 \text{ g/l})$$

Molverhältnis im ausgefällten Salz :

$$\text{Na/Zr} = 1,2 (\pm 0,04)$$

5

Die ausgefällten Salze waren gut filtrier- und entwässerbar, so daß mit dem Salz nur wenig anhaftende Säure ausgeschleppt wurde.

5. Es waren 27,5 m³ Beizlösung mit 0,15 g/l Na, 31 g/l Zr, 316 g/l HNO₃ und 9 g/l HF zu regenerieren. Angestrebt wurde ein Na_E-Gehalt von 0,1 g/l. Für die Fällung wurde nach der anlagespezifischen Gleichung aus Beispiel 4 ein Bedarf von 593 kg 45%iger Natronlauge berechnet und zugesetzt. Vor der Fällung wurden weder HF noch HNO₃ ergänzt.

Die Temperatur der verbrauchten Beizlösung betrug vor der Fällung 38°C und stieg beim Füllen auf 49°C. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf 19°C abgekühlt und dann filtriert. Es wurden etwa 1,8 t feuchtes bzw. 1,3 t trockenes Salz mit einem Na/Zr-Molverhältnis von 1,20 und etwa 27,2 m³ Filtrat folgender Zusammensetzung erhalten :

12	g/l Zr	4	g/l HF
0,11	g/l Na	307	g/l HNO ₃

6. Entsprechend Beispiel 4 wurden verbrauchte Beizlösungen mit jeweils 0,4 g/l Na ($\pm 0,05$ g/l) und 20 bis 25 g/l Zr regeneriert. Anstelle von 45%iger Natronlauge wurden folgende Fällmittel verwendet :

25

15%ige Natronlauge
30%ige Natronlauge
45%ige wäßrige NaNO₃-Lösung
festes NaF
festes Na₂SO₄ × 10 H₂O.

30

In allen Fällen wurden mit Beispiel 4 vergleichbare Ergebnisse erhalten.

7. In einem weiteren Fall gemäß Beispiel 4 wurde die Fällung bei 30°C durchgeführt, wobei die Temperatur in der Beizlösung auf 38°C anstieg. Es wurde ein schleimiges Salz ausgefällt, welches schlecht zu filtrieren und zu entwässern war. Auch ein Aufheizen der Suspension auf 60°C und ein anschließendes Abkühlen ergab keine Verbesserung. Die Abtrennung des Salzes durch Filtrieren erforderte etwa die 10-fache Zeit und der erhaltene Filterkuchen enthielt wesentlich mehr anhaftende Feuchtigkeit (etwa 60% statt vorher 35%). Durch Anheben der Fälltemperatur auf über 35°C konnten bei der Regenerierung der nächsten Charge die vorgenannten Nachteile vermieden werden.
8. In einem weiteren Fall wurde die zu regenerierende Beizlösung vor der Fällung auf 75°C aufgeheizt, so daß sich bei Verwendung von Natronlauge als Fällmittel eine Temperaturerhöhung auf ca. 85°C ergab. Nach Abkühlen der Lösung auf 39°C wurden ebenso positive Ergebnisse erreicht wie im Beispiel 4.
9. Das Filtrat aus Beispiel 5 wurde nach Ergänzung von HF und HNO₃ als regenerierte Beizlösung zum Beizen verwendet und fiel danach als verbrauchte Beizlösung von 29,0 m³ und folgender Zusammensetzung an :

41	g/l Zr	8	g/l HF
0,1	g/l Na	316	g/l HNO ₃

50

Der Na-Gehalt sollte nach der Regenerierung wieder 0,1 g/l betragen. Gemäß der anlagespezifischen Gleichung wurde ein Na-Bedarf von 8,6 g/l berechnet. Der sich daraus ergebende HF-Bedarf betrug 7,5 g/l und war in der zu regenerierenden Beizlösung enthalten, so daß keine Ergänzung erforderlich war.

55

Es wurden 964 kg Natronlauge (45%ig) zugegeben. Nach der Fällung wurden etwa 3,2 t feuchtes bzw. 2,1 t trockenes Salz mit einem Na/Zr-Molverhältnis von 1,19 und etwa 28,4 m³ Filtrat erhalten, das folgende Zusam-

mensetzung aufwies :

5	11,5 g/l Zr	1 g/l HF
	0,1 g/l Na	308 g/l HNO ₃

10 Dieses Filtrat steht nach Ergänzung von HF und HNO₃ ohne sonstige Maßnahmen wieder als regenerierte Beizlösung zur Verfügung.

Die Beispiele zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen Quantifizierung der Regeneriermittel sowie unter Anwendung der anderen erfindungsgemäßen Maßnahmen eine regenerierte Beizlösung erhalten werden kann, die hinsichtlich des Na-Restgehaltes und der davon abhängigen Zr-Lösekapazität gezielt auf gewünschte
15 Werte und somit auch auf die jeweiligen Erfordernisse der Beizvorgänge eingestellt werden kann.

Die eingangs geschilderten Nachteile bekannter Verfahren werden vermieden, insbesondere das unkontrollierte Ausfällen infolge zu hoher Na-Restgehalte. Das Verfahren ist schließlich auch sehr wirtschaftlich, denn es werden nur wenig mehr Fällmittel benötigt als für das technisch nicht realisierbare stöchiometrische Na/Zr-Molverhältnis von 1.

20 Figur 1 zeigt die Zr-Löslichkeit in einer Beizlösung mit 5 Mol/l HNO₃ und 1 Mol/l HF beim Lösungsgleichgewicht.

Figur 2 zeigt den Zr-Restgehalt der regenerierten Beizlösung nach der Salzabtrennung bei 20°C in Abhängigkeit vom Na-Gehalt (Laborversuche).

25 Figur 3 zeigt die Zr-Lösekapazität der regenerierten Beizlösung in Abhängigkeit vom Na-Gehalt und von der Temperatur.

Patentansprüche

30 1. Verfahren zum Regenerieren von ZrF₄ enthaltenden Beizlösungen mit

	5	bis	60	g/l	HF
	150	bis	400	g/l	HNO ₃
35	0,06	bis	1,0	g/l	Na und
	5	bis	50	g/l	Zr

durch Zugabe von Na-Verbindungen, Ausfällen von NaZrF-Verbindungen, Abtrennen der NaZrF-Verbindungen und Ergänzung von HF, HNO₃ und ggf. H₂O, dadurch gekennzeichnet, daß

- 40 a) eine Charge der zu regenerierenden Beizlösung auf ihre Anfangsgehalte an HF_A, HNO_{3A}, Na_A und Zr_A analysiert und auf 35 bis 75°C erwärmt wird,
b) die in der zu regenerierenden Beizlösung angestrebten Endgehalte Na_E und Zr_E vorgegeben und/oder berechnet werden und daß
45 c) aus

$$Na_Z = 0,3 (Zr_A - Zr_E) + (Na_E - Na_A)$$

die erforderliche Menge an Na-Verbindung ermittelt wird, ferner

- 50 d) der zu regenerierenden Beizlösung mindestens so viel HF zugegeben wird, daß die danach insgesamt vorhandene HF-Menge ausreicht, die zuzugebende Na-Verbindungs-Menge in NaF umzuwandeln, danach
e) in die zu regenerierende Beizlösung die Menge Na-Verbindung unter intensivem Rühren eingemischt und schließlich
55 f) die ausgefällten NaZrF-Verbindungen in an sich bekannter Weise abgetrennt und eine regenerierte Beizlösung erhalten wird.

Index A : zu regenerierende Beizlösung
 Index E : regenerierte Beizlösung
 Index Z : Zugabe

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Na_E-Gehalt vorgegeben und der zugehörige Zr_E-Endgehalt aus

$$Zr_E = 1 - 3,8 \ln Na_E$$

- 10 berechnet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Na_E-Gehalt vorgegeben und der zugehörige Zr_E-Gehalt aus

$$Zr_E = B - 3,8 \ln Na_E$$

- 15

berechnet wird, wobei B ein zwischen 0 und 5 liegender, bei Inbetriebnahme des Verfahrens zu ermittelnder Wert ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beizlösung mit 5 bis 40 g/l HF regeneriert wird.

- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beizlösung mit 0,06 bis 0,8 g/l Na regeneriert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierende Beizlösung auf 35 bis 65°C vorgewärmt wird.

- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierende Beizlösung auf 45 bis 55°C vorgewärmt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den ausgefällten NaZrF-Verbindungen abgeführte Menge an Beizlösung 1 bis 5% der Chargenmenge beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die regenerierte Beizlösung durch Zugabe von HNO₃, HF und H₂O qualitativ und quantitativ auf eine volle Charge ergänzt wird.

- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Na_E-Gehalt in der regenerierten Beizlösung mit 0,06 bis 0,9 g/l vorgegeben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Na_E-Gehalt mit 0,08 bis 0,8 g/l vorgegeben wird.

- 35 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Na_E-Gehalt mit 0,2 bis 0,6 g/l vorgegeben wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Na-Verbindung NaOH verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Regenerationsmittel eine wäßrige Lösung mit 10 bis 50% NaOH verwendet wird.

- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung unter Rühren auf unter 40°C abgekühlt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung auf unter 30°C abgekühlt wird.

- 45 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung auf 15 bis 30°C abgekühlt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der ausgefällten NaZrF-Verbindungen in der Weise erfolgt, daß man das Rühren der Mischung beendet, die ausgefällten NaZrF-Verbindungen sich absetzen läßt und nach ausreichender Wartezeit die klare regenerierte Beizlösung von den sedimentierten NaZrF-Verbindungen abpumpt.

- 50 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die regenerierte Beizlösung nach 2 bis 72 Stunden von den sedimentierten NaZrF-Verbindungen abgepumpt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von NaOH andere, nicht fluorhaltige Na-Verbindungen als Regenerationsmittel benutzt werden.

- 55 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, jedoch mit der Maßgabe, daß zunächst kein HF zugegeben wird (Anspruch 1, Merkmal d) und daß anstelle von NaOH als Regenerationsmittel NaF benutzt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß HNO₃ vor der Fällung und HF — soweit über die Maßnahme nach Anspruch 1 d) hinaus erforderlich — sowie ggf. H₂O nach der Abtrennung ergänzt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung durch Zugabe von ausgefallten Salzen aus früheren Chargen beschleunigt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzzugabe 10 bis 20 g/l beträgt.

5

Claims

1. A process for the regeneration of pickling solutions containing ZrF_4 with

10	5	to	60	g/l	HF
	150	to	400	g/l	HNO_3
	0.06	to	1.0	g/l	Na and
15	5	to	50	g/l	Zr

by the addition of Na compounds, precipitation of $NaZrF$ compounds, separation of the $NaZrF$ compounds and replenishing of HF, HNO_3 and optionally H_2O , characterised in that

- 20 a) a batch of the pickling solution which is to be regenerated is analysed for its initial contents of HF_A , HNO_{3A} , Na_A and Zr_A and is heated to 35 to 75°C,
 b) the final contents Na_E and Zr_E which it is desired to achieve in the pickling solution which is to be regenerated are set and/or calculated and that
 c) the required quantity of Na compound is determined from

25

$$Na_Z = 0.3 (Zr_A - Zr_E) + (Na_E - Na_A),$$

and furthermore

- 30 d) a quantity of HF which is at least so large that the total quantity of HF present thereafter is sufficient to convert the quantity of Na compound to be added into NaF is added to the pickling solution which is to be regenerated, thereafter
 e) the quantity of Na compound is mixed, with intensive stirring, into the pickling solution which is to be regenerated, and finally
 35 f) the precipitated $NaZrF$ compounds are separated off in known manner and a regenerated pickling solution is obtained.

Index A : pickling solution which is to be regenerated

40

Index E : regenerated pickling solution

Index Z : addition

2. A process according to Claim 1, characterised in that the Na_E content is set and the associated final content of Zr_E is calculated from

45

$$Zr_E = 1 - 3.8 \ln Na_E.$$

3. A process according to Claim 1, characterised in that the Na_E content is set and the associated content of Zr_E is calculated from

50

$$Zr_E = B - 3.8 \ln Na_E,$$

wherein B is a value between 0 and 5 which is to be determined upon starting up the process.

55

4. A process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that a pickling solution with 5 to 40 g/l HF is regenerated.

5. A process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that a pickling solution is regenerated with 0.06 to 0.8 g/l Na.

6. A process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the pickling solution which is to be

regenerated is preheated to 35 to 65°C.

7. A process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the pickling solution which is to be regenerated is preheated to 45 to 55°C.

8. A process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the quantity of pickling solution removed with the precipitated NaZrF compounds is 1 to 5% of the batch quantity.

9. A process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that the regenerated pickling solution is replenished to a full batch, qualitatively and quantitatively, by the addition of HNO₃, HF and H₂O.

10. A process according to one of Claims 1 to 9, characterised in that the Na_E content in the regenerated pickling solution is set at 0.06 to 0.9 g/l.

11. A process according to Claim 10, characterised in that the Na_E content is set at 0.08 to 0.8 g/l.

12. A process according to Claim 10, characterised in that the Na_E content is set at 0.2 to 0.6 g/l.

13. A process according to one of Claims 1 to 11, characterised in that NaOH is used as the Na compound.

14. A process according to one of Claims 1 to 13, characterised in that an aqueous solution with 10 to 50% NaOH is used as the regeneration agent.

15. A process according to one of Claims 1 to 14, characterised in that the mixture is cooled, with stirring, to below 40°C.

16. A process according to Claim 15, characterised in that the mixture is cooled to below 30°C.

17. A process according to one of Claims 1 to 15, characterised in that the mixture is cooled to 15 to 30°C.

18. A process according to one of Claims 1 to 17, characterised in that the separation of the precipitated NaZrF compounds takes place in that the stirring of the mixture is ended, the precipitated NaZrF compounds are allowed to settle and after a sufficient waiting time the clear, regenerated pickling solution is pumped off from the settled NaZrF compounds.

19. A process according to Claim 18, characterised in that the regenerated pickling solution is pumped off from the settled NaZrF compounds after 2 to 72 hours.

20. A process according to one of Claims 1 to 19, characterised in that instead of NaOH other, non-fluorine-containing Na compounds are used as regeneration agents.

21. A process according to one of Claims 1 to 20, but with the proviso that first of all no HF is added (Claim 1, feature d) and that NaF is used as the regeneration agent instead of NaOH.

22. A process according to one of Claims 1 to 21, characterised in that HNO₃ is replenished before the precipitation and HF — insofar as it is necessary over and above the measure of Claim 1 d) — and also optionally H₂O is replenished after the separation.

23. A process according to one of Claims 1 to 22, characterised in that the precipitation is accelerated by the addition of precipitated salts from earlier batches.

24. A process according to Claim 23, characterised in that the addition of salt is 10 to 20 g/l.

Revendications

1. Procédé de régénération de solutions de décapage contenant du ZrF₄ et comprenant

de 5 à 60 g/litre de HF
de 150 à 400 g/litre de HNO₃
de 0,06 à 1,0 g/litre de Na et
de 5 à 50 g/litre de Zr,

par addition de composés de Na, précipitation de composés de NaZrF, séparation des composés de NaZrF et réenrichissement en HF, en HNO₃ et, le cas échéant, en H₂O, caractérisé en ce qu'il consiste,

- a) à déterminer les teneurs initiales en HF_A, HNO_{3A}, Na_A et Zr_A d'une charge de la solution de décapage à régénérer et à la porter entre 35 et 75°C,
- b) à prescrire et/ou à calculer les teneurs finales Na_E et Zr_E à obtenir dans la solution de décapage à régénérer, et
- c) à déterminer la quantité de composé de Na qui est nécessaire par l'équation

$$Na_Z = 0,3 (Zr_A = Zr_E) + (Na_E - Na_A),$$

et, en outre,

- d) à ajouter à la solution de décapage à régénérer au moins autant de HF pour que la quantité totale de HF présente ensuite transforme en NaF la quantité de composés de Na à ajouter, puis
- e) à mélanger sous agitation intense la quantité de composés de Na dans la solution de décapage à régénérer, et enfin,
- 5 f) à séparer, d'une manière en soi connue, les composés de NaZrF précipités, et à obtenir une solution de décapage régénérée.

- Indice A : se rapporte à la solution de décapage à régénérer.
- 10 Indice E : se rapporte à la solution de décapage régénérée.
- Indice Z : addition.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à prescrire la teneur en Na_E et à calculer la teneur finale en Zr_E correspondante par l'équation

15

$$Zr_E = 1 - 3,8 \ln Na_E.$$

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à prescrire la teneur en Na_E et à calculer la teneur correspondante en Zr_E par l'équation

20

$$Zr_E = B - 3,8 \ln Na_E$$

B étant une valeur comprise entre 0 et 5, à déterminer lors de la mise en route du procédé.

25

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à régénérer une solution de décapage ayant de 5 à 40 g/litre de HF.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à régénérer une solution de décapage ayant de 0,06 à 0,8 g/litre de Na.

30

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à préchauffer entre 35 et 65°C la solution de décapage à régénérer.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à préchauffer entre 45 et 55°C la solution de décapage à régénérer.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de solution de décapage évacuée avec les composés de NaZrF précipités représente de 1 à 5% de la quantité de la charge.

35

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à réenrichir qualitativement et quantitativement, jusqu'à obtention d'une charge complète, la solution de décapage régénérée par addition de HNO_3 , de HF et de H_2O .

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à prescrire la teneur en Na_E de la solution de décapage régénérée à une valeur comprise entre 0,06 et 0,9 g/litre.

40

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à prescrire la teneur en Na_E à une valeur comprise entre 0,08 et 0,8 g/litre.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à prescrire la teneur en Na_E à une valeur comprise entre 0,2 et 0,6 g/litre.

45

13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser NaOH comme composé de Na.

14. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une solution aqueuse ayant de 10 à 50% de NaOH comme agent de régénération.

15. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à refroidir le mélange sous agitation à une température inférieure à 40°C.

50

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'il consiste à refroidir le mélange à une température inférieure à 30°C.

17. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il consiste à refroidir le mélange entre 15 et 30°C.

55

18. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer la séparation des composés de NaZrF précipités en mettant fin à l'agitation du mélange, en laissant se déposer les composés de NaZrF précipités et, après un temps d'attente suffisant, en enlevant par pompage la solution de décapage limpide régénérée des composés de NaZrF sédimentés.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce qu'il consiste à enlever par pompage, après 2

à 72 heures, la solution de décapage régénérée des composés de NaZrF sédimentés.

20. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, comme agent de régénération, au lieu de NaOH, d'autres composés de Na non fluorés.

5 21. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 20, mais avec la condition de ne pas ajouter d'abord du HF (revendication 1, caractéristique d), qui consiste à utiliser comme agent de régénération NaF au lieu de NaOH.

22. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il consiste à réenrichir en HNO_3 avant la précipitation et en HF -pour autant que c'est nécessaire- en plus de la mesure prise suivant la revendication 1 d), ainsi que le cas échéant en H_2O après la séparation.

10 23. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il consiste à accélérer la précipitation par addition de sels précipités de charges antérieures.

24. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'addition de sels représente de 10 à 20 g/litre.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

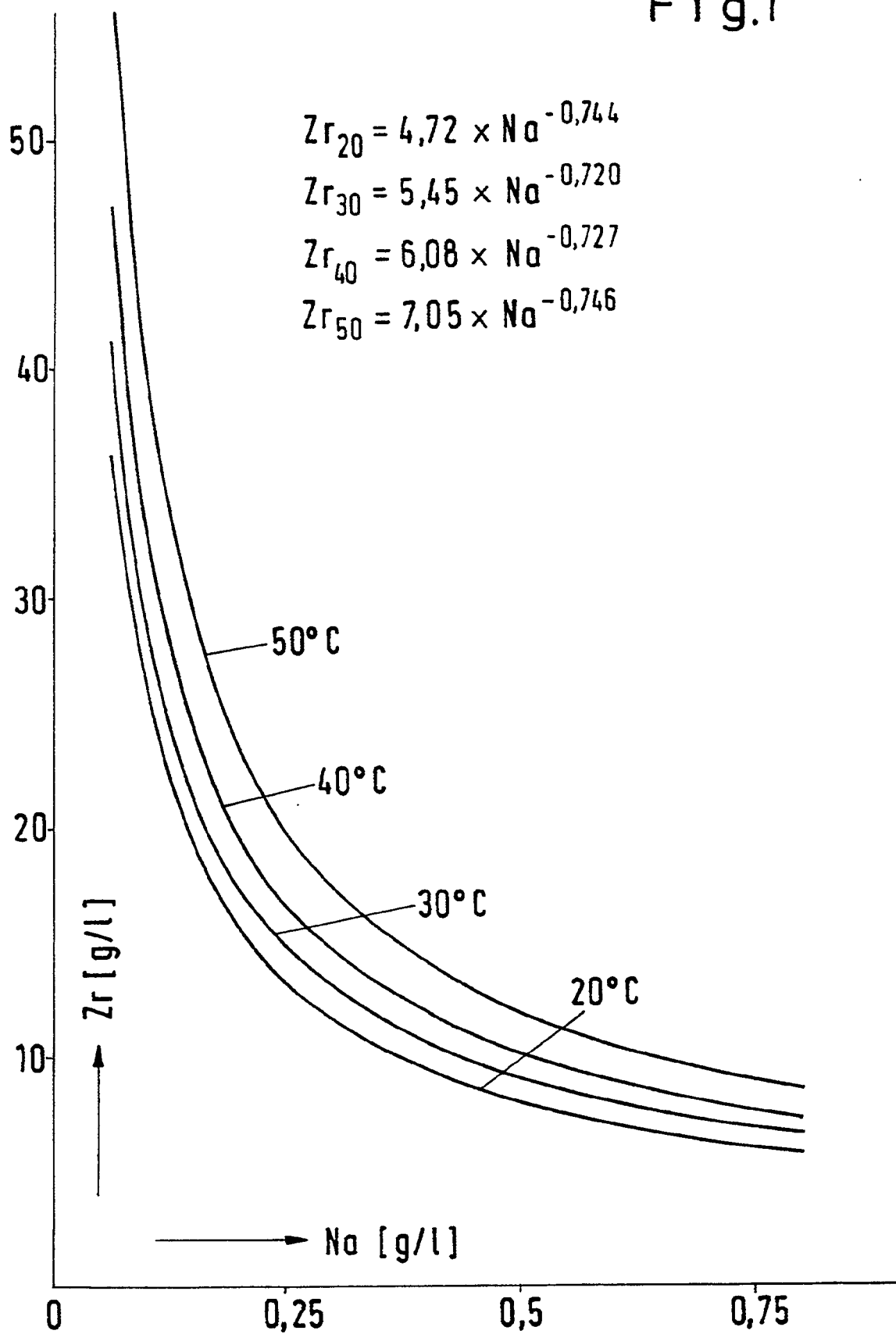


Fig.2

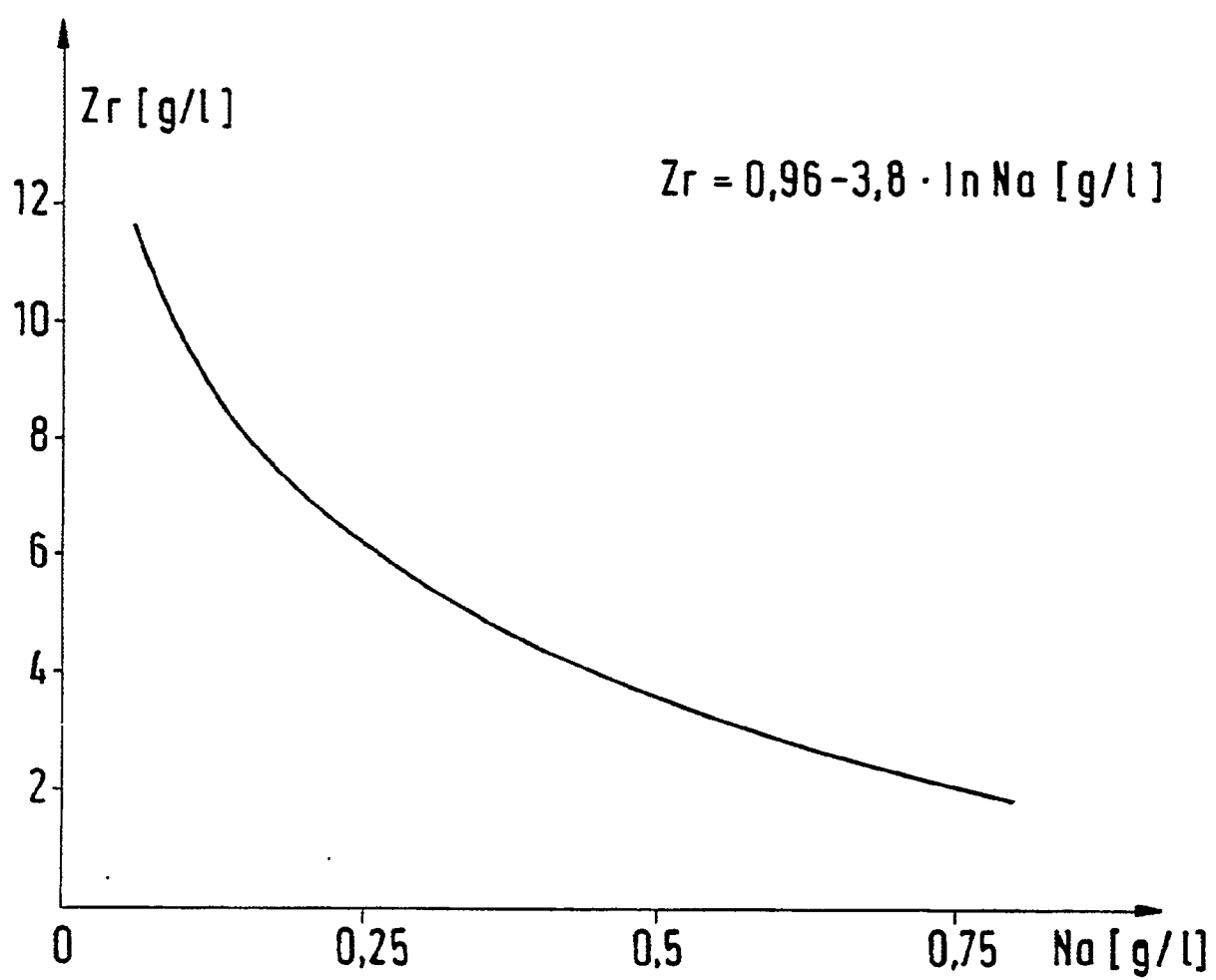


Fig.3

