



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 463 671 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: 91201480.0

⑤¹ Int. Cl.⁵: **C23G 1/36**

② Anmeldetag: 14.06.91

③ Priorität: 28.06.90 DE 4020560

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.92 Patentblatt 92/01

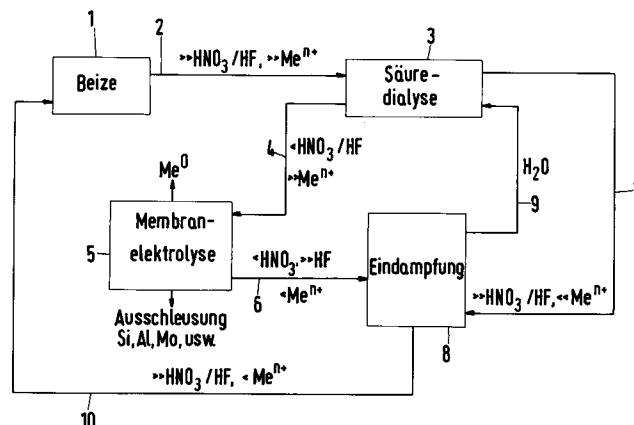
⁽⁸⁴⁾ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT**
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

72) Erfinder: **Brücken, Volker**
Wiesbadener Strasse 126
W-6240 Königstein(DE)
 Erfinder: **Kaune, Albert, Dr.**
Hainstrasse 10a
W-6240 Königstein 2(DE)
 Erfinder: **Pötzschke, Manfred, Dr.**
Ulmenweg 45
W-6242 Kronberg(DE)
 Erfinder: **Wallis, Ernst, Dr.**
Berliner Strasse 8
W-6236 Eschborn(DE)

54 Verfahren zur Aufbereitung von Metallsalze und Säure enthaltender Altbeize.

57) Metallsalze und Säuren enthaltende, bei der Oberflächenbehandlung von Walzprodukten aus Stählen anfallende Altbeize, die Salpeter- und Flußsäure sowie Nickel-, Chrom- und Eisensalze enthält, wird einer Säuredialyse und einer Membranelektrolyse unterworfen. Um eine hohe Rückführtrate an freien Säuren und eine Rückgewinnung der Metalle in einer den direkten Einsatz im Schmelzprozeß erlaubenden Form wird nach der Rückgewinnung der freien Salpetersäure und Flußsäure in der Säuredialyse der an freien Säuren abgereicherte Ablauf der Säuredialyse zur Rückgewinnung der Metalle einer Membranelektrolyse, der an freien Säuren angereicherte Überlauf der Säuredialyse und der an Metallen abgereicherte Ablauf der Membranelektrolyse einer Eindampfung unterzogen.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Metallsalze und Säuren enthaltender, bei der Oberflächenbehandlung von Walzprodukten aus nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mittels wäßriger Beizlösung anfallender Altbeize mittels Säuredialyse und Membranelektrolyse.

Aus nichtrostenden hitzebeständigen Stählen hergestellte Walzprodukte werden in aller Regel abschließend einer Wärmebehandlung unterzogen. Die dabei auf der Oberfläche der Walzprodukte gebildeten Zunderschichten werden zunächst durch Sandstrahlen abgetragen; anschließend erfolgt eine chemische Oberflächenbehandlung mittels eines Salpetersäure-/Flußsäure-Gemisches. In Abhängigkeit von der Stahlqualität und der Beizdauer kann der Gesamtmetallgehalt der dabei entstandenen Altbeize, der im wesentlichen aus den Legierungselementen Eisen, Chrom und Nickel besteht, bis zu 80 g/l und mehr betragen.

Bekannt ist, solche Altbeizen in einem Teilstrom kontinuierlich zum Zwecke des Absetzens der darin enthaltenen Verunreinigungen zunächst über einen Sedimentationsfilter und anschließend durch ein Harzbett zu leiten, in dem die Säure absorbiert wird, während die Metallsalze daraus abfließen können. Nach vollständiger Beladung des Harzbettes mit Säure wird die Säure mit Wasser ausgespült und dem Beizbad wiederzugeführt. Bei diesem Verfahren beträgt die Rückführungsrate sowohl für Salpetersäure als auch für Flußsäure ca. 90 %. Aufgrund des relativ hohen Metallschlupfes muß in der regenerierten Säure mit einem Metallgehalt von ca. 50 % gerechnet werden. Eine Rückgewinnung der Metalle ist nicht möglich, so daß es zu einer Aufkonzentrierung der Metalle in der Beizlösung kommt. Der in dem Sedimentationsfilter gebildete Filterkuchen ist nach der Abwasser-Neutralisation einer Deponierung zuzuführen.

Bei einem weiteren Verfahren wird die Altbeize in einem Extraktor mit einem organischen Lösungsmittel vermischt und dabei die freie Säure aus der Altbeize entfernt. Durch die Zugabe von Schwefelsäure im Extraktor erfolgt eine Freisetzung der Metallsalze unter Bildung von Metallsulfat. Die in dem organischen Lösungsmittel eingebundenen Säuren werden in einem Stripper durch Spülen mit Wasser abgetrennt. Die Rückführungsrate der regenerierten Beize beträgt für Salpetersäure ca. 90 % und für Flußsäure ca. 70 %. Der nicht extrahierte Säurerest verbleibt in der metallsulfathaltigen Lösung. Nachteilig ist bei diesem Verfahren die Verwendung organischer Lösungsmittel und die damit verbundene aufwendige Entsorgung. Ferner ist die metallsulfathaltige Lösung zur Abtrennung der Salpetersäure-/Flußsäure-Anteile im Metallsulfat zu filtern und zu waschen.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Altbeize zusammen mit 60 bis 70 %iger Schwefelsäure einem Verdampfer zuzuführen. Ein Wärmeaustauscher hält die Temperatur der Säure im Verdampfer auf 80 °C, so daß die Salpetersäure und Flußsäure destillieren und in einem Kühler kondensieren. Die Rückführungsrate der regenerierten Beize beträgt für Flußsäure ca. 99 % und für Salpetersäure ca. 95 %. Die Aufbereitung der metallhaltigen Schwefelsäure erfolgt durch Kristallisation mit anschließender Abscheidung von Eisen und Chrom als Jarosit und Chromhydroxid in schwach saurer Lösung. Der Überlauf des Abscheiders wird in Reaktoren geleitet, in denen Nickel nach der Alkalisierung als Hydroxid ausgeschieden wird. Bei diesem Verfahren ist ein erheblicher apparativer Aufwand erforderlich.

Bei dem sogenannten Eindampfverfahren wird Altbeize in einem Eindampfer aufkonzentriert und das metallfluoridhaltige Konzentrat einem Kristallisator aufgegeben, dem sich eine Filtereinrichtung anschließt. Das Filtrat wird mit dem Kondensat der Säureeindampfung in das Beizbad zurückgeführt. Die Rückführungsrate für die freien Säuren beträgt bis zu 90 %. Durch die Neutralisation des feuchten Filterrückstandes mit gebranntem Kalk wird ein additiver Schlackenbildner mit einer Restfeuchte von ca. 3 % erzeugt, der bei der Stahlherstellung eingesetzt werden kann. Die Metalle stellen keine Wertstoffe dar und die additiven Schlackenbildner können nur zur Herstellung von Massentählen benutzt werden.

In der JP-OS 53 019 171 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Metallionen und Säure enthaltenden Altbeizen vorgesehen, bei dem die freien Säuren durch Dialyse und die Metalle durch eine anschließende Membranelektrolyse der an freien Säuren abgereicherten Altbeize zurückgewonnen werden. Dieses Verfahren wird im wesentlichen zur Aufbereitung für schwefelsaure Eisenbeizen benutzt.

Es ist die Aufgabe vorliegender Erfindung, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art bereitzustellen, mit dem metallhaltige Salpetersäure-/Flußsäure-Altbeizen aus der chemischen Oberflächenbehandlung von Walzprodukten aus nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen so aufbereitet werden können, daß

- eine hohe Rückführrate der freien Säuren und
- ein geringer Metallsalzschlupf,
- eine Rückgewinnung der Metalle Nickel, Chrom und Eisen in einer den direkten Einsatz im Schmelzprozeß erlaubenden Form,
- eine Restbeize, die nicht deponiert werden muß und
- ein geringer Energie- und Betriebsmittelbedarf erzielt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß die vorwiegend Salpeter- und Flußsäure sowie Nickel-, Chrom- und Eisensalze enthaltende Altbeize zur Rückgewinnung der freien Salpetersäure und Flußsäure der Säuredialyse der an freien Säuren abgereicherte Ablauf der Säuredialyse zur Rückgewinnung der

Metalle einer Membranelektrolyse unterworfen und der an freien Säuren angereicherte Überlauf der Säuredialyse sowie der an Metallen abereicherte Ablauf der Membranelektrolyse einer Eindampfung unterzogen werden.

Bei der Säuredialyse werden die freien Säuren aus der Altbeize durch Ionenaustauschermembrane selektiv abgetrennt, indem das die freien Säuren aufnehmende destillierte Wasser und die metallhaltige Salpeter-/Flußsäure-Altbeize - getrennt durch die Ionenaustauschermembranen - im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt werden. Aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen den beiden Flüssigkeitsströmen diffundieren die Salpetersäure und die Flußsäure aus der Altbeize in das aufnehmende Wasser, während die Metallsalze bis auf einen relativ geringen Schlupf zurückgehalten werden.

Bei der Metallelektrolyse, bei der zwischen Kathoden und Anoden Kationenaustauschermembrane angeordnet sind, werden Nickel, Chrom und Eisen in metallischer Form an der Kathode abgeschieden. Hierbei entsteht wieder freie Flußsäure; die Salpetersäure wird teilweise reduziert. In dem Eindampfer werden die beiden Ströme für den Ausgleich des Wasserhaushalts eingedampft, der Brüden wird der Säuredialyse und die regenerierte Beize dem Beizbad aufgegeben.

Im Rahmen der besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens betragen bei der Dialyse der Volumenstrom pro Membranflächeneinheit 0,5 bis 10 l/h • m² und das Kathodenpotential bei der Membranelektrolyse -400 bis -1000 mV_n, entsprechend einer Zellenspannung von 2,8 bis 5,0 V.

Nach einer besonderen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das frei wählbare Potential der Kathode mittels potentialgeregeltem Gleichrichter über eine Bezugselektrode konstant gehalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand eines in der Zeichnung wiedergegebenen Verfahrensschemas näher und beispielhaft erläutert.

Eine Altbeize der Zusammensetzung

H ⁺	ungefähr	1,77 bis	2,02 g/l
HNO ₃	ungefähr	80	g/l
HF	ungefähr	10 bis 15	g/l
Σ -F ⁻	ungefähr	35 bis 50	g/l
Fe	ungefähr	33	g/l
Ni	ungefähr	5	g/l
Cr	ungefähr	6	g/l

wird aus dem Behälter (1) über die Leitung (2) einer Dialysezelle (3) in einem Volumenstrom pro Membranflächeneinheit von 2 l/h • m² zugeführt. Im Gegenstrom dazu fließt auf der anderen Seite der Ionenaustauschermembran mit gleicher Geschwindigkeit und gleichem Volumen destilliertes Wasser, durch das ca. 65 % Salpetersäure und ca. 95 % Flußsäure bei einer Salzleckrate von 3,6 % aufgenommen werden. Die an freien Säuren abereicherte Altbeize der Zusammensetzung

H ⁺	ungefähr	0,46 g/l
HNO ₃	ungefähr	30 g/l
HF	ungefähr	1 g/l
Σ -F ⁻	ungefähr	20 g/l
Fe	ungefähr	31 g/l
Ni	ungefähr	5 g/l
Cr	ungefähr	4,6 g/l

wird über die Leitung (4) dem Kathodenraum der Membranelektrolyse (5) aufgegeben. Der Elektrolyt des Anodenraums enthält 1 %ige Flußsäure. Bei einer Zellenspannung von 4 V (Kathodenpotential -600 mV_n)

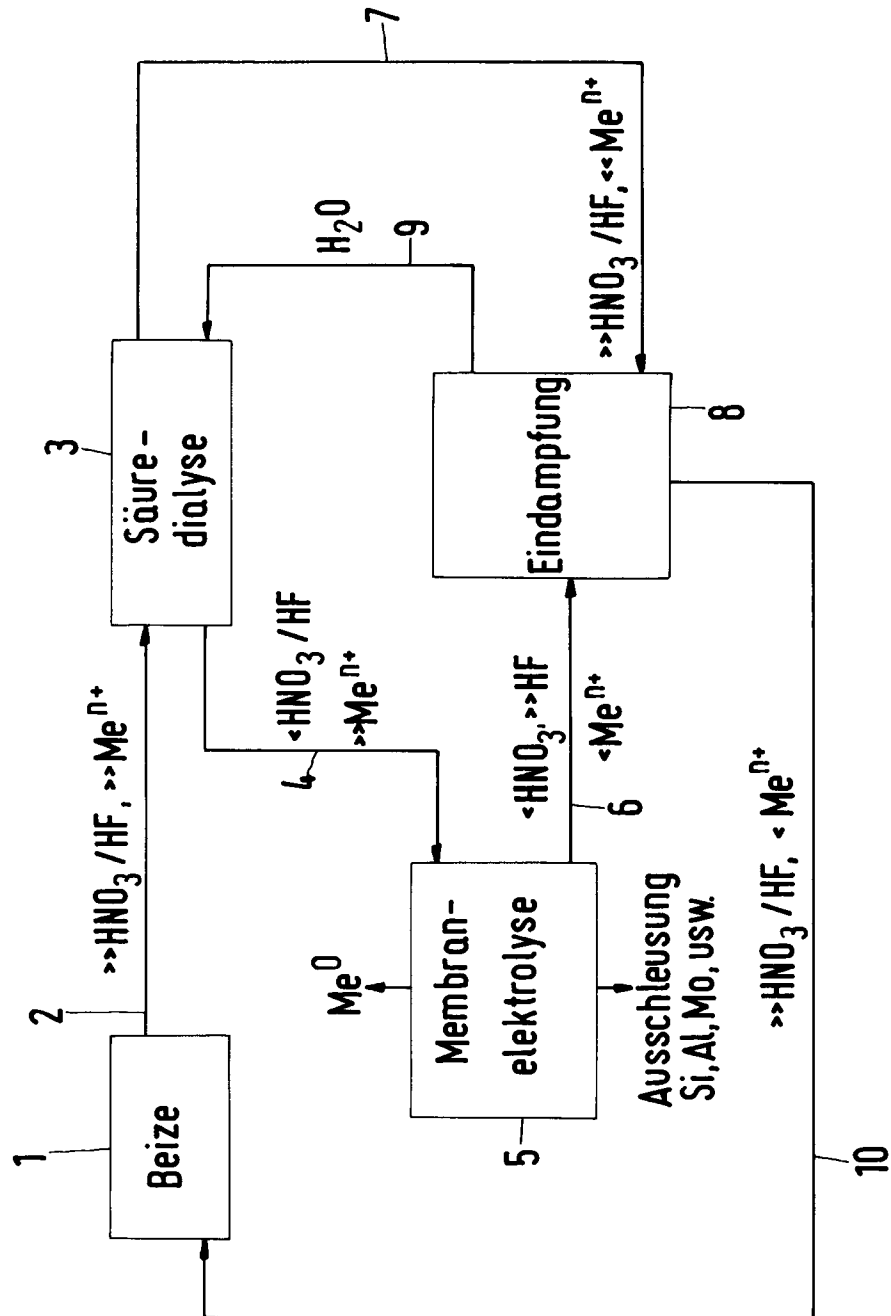
und einer Stromstärke von 200 A/m² ergibt sich nach 24 h Dauer ein Metallanreicherungsgrad von ca. 90 % und eine Gewinnung an freier Flußsäure, da neben der Metallabscheidung freie Flußsäure durch die anodische Teilreaktion gebildet wird. Der Ablauf der Membranelektrolyse (5) und der Überlauf der Säuredialyse (3) werden über die Leitungen (6) und (7) einer Eindampfstufe (8) zugeleitet. Der bei der Eindampfung entstehende Brüden wird unmittelbar über die Leitung (9) der Säuredialyse (3) aufgegeben. Der Austrag der Eindampfstufe besteht im wesentlichen aus Salpeter-/Flußsäure und geringen Mengen an Metallsalz und wird über die Leitung (10) der Beizevorlage (1) zugeführt. Aus der Membranelektrolyse (5) werden die in ganz geringen Mengen anfallenden Elemente Silizium, Aluminium, Molybdän etc. ausgeschleust und die Metalle Nickel, Chrom und Eisen entnommen. Nach der Elektrolyse besitzt die ausgetragene Beize eine Zusammensetzung von

	H ⁺	1,42 g/l
15	HNO ₃	22,4 g/l
	HF	22,0 g/l
	Σ -F ⁻	22,0 g/l
20	Fe	5,0 g/l
	Ni	0,38 g/l
	Cr	0,8 g/l.

Die Ergebnisse der einzelnen Verfahrensmaßnahmen zeigen, daß die eingangs beschriebene Beize nahezu vollständig aufbereitet und somit in das Beizbad zurückgeführt werden kann. Die Metalle können innerhalb bestimmter Stromdichtebereiche abgeschieden werden, während in der Elektrolyse gleichzeitig Flußsäure entsteht.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Metallsalze und Säuren enthaltender, bei der Oberflächenbehandlung von Walzprodukten aus nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mittels wäßriger Beizlösung anfallender Altbeize mittels Säuredialyse und Membranelektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß die vorwiegend Salpeter- und Flußsäure sowie Nickel-, Chrom- und Eisensalze enthaltende Altbeize zur Rückgewinnung der freien Salpetersäure und Flußsäure der Säuredialyse der an freien Säuren abgereicherte Ablauf der Säuredialyse zur Rückgewinnung der Metalle einer Membranelektrolyse, der an freien Säuren angereicherte Überlauf der Säuredialyse und der an Metallen abgereicherte Ablauf der Membranelektrolyse einer Eindampfung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuredialyse mit einem Volumenstrom pro Membranflächeneinheit in einem Bereich von 0,5 bis 10 l/h • m² und die Membranelektrolyse mit einem Kathodenpotential in einem Bereich von -400 bis -1000 mV_h, entsprechend einer Zellenspannung von 2,8 bis 5,0 V betrieben werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katholyt die an freien Säuren abgereicherte Altbeize und als Anolyt eine bis etwa 1 %ige Salpeter-/Flußsäuremischung benutzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Membranelektrolyse das frei wählbare Potential der Kathode mittels potentialgeregeltem Gleichrichter über eine Bezugselektrode konstant gehalten wird.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 1480

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
A	EP-A-0 371 210 (SHINKO PFAUDLER CO.) * Patentansprüche; Figur 1 * - - -	1-3	C 23 G 1/36		
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2, Nr. 59 (C-12), 27. April 1978; & JP-A-53 019 171 (ASAHI GLASS K.K.) 22-02-1978 - - -				
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2, Nr. 46 (C-9), 28. März 1978; & JP-A-53 02 379 (ASAHI GLASS K.K.) 11-01-1978 - - -				
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr. 81 (C-14)[563], 11. Juni 1980; & JP-A-55 047 387 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 03-04-1980 - - - - -				
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
Den Haag		03 Oktober 91	TORFS F.M.G.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				