



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 463 671 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **09.08.95**

Int. Cl.⁶: **C23G 1/36**

Anmeldenummer: **91201480.0**

Anmeldetag: **14.06.91**

Verfahren zur Aufbereitung von Metallsalze und Säure enthaltender Altbeize.

Priorität: **28.06.90 DE 4020560**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.92 Patentblatt 92/01

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
09.08.95 Patentblatt 95/32

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

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 371 210

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

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

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

Database WPI, Derwent Publications Lon-
don, AN 78-26195A

Chemical Abstracts, Band 89, Heft 14, 2 Ok-
tober 1978, Columbus Ohio (US), Referat
117270s

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT Ak-
tiengesellschaft**
Postfach 10 15 01,
Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt (DE)

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)

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).

EP 0 463 671 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Metallsalze und Säuren enthaltender, bei der Oberflächenbehandlung von Walzprodukten aus nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mittels wäßri-
ger Beizlösung anfallender Altbeize mittels Säuredialyse und Membranelektrolyse, wobei der an freien
Säuren abgereicherte Ablauf der Säuredialyse zur Rückgewinnung der Metalle dem Kathodenraum der
Membranelektrolyse zugeführt wird.

Aus nichtrostenden hitzebeständigen Stählen hergestellte Walzprodukte werden in aller Regel abschlie-
ßend 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 Stahl-
qualität und der Beizdauer kann der Gesamtmetallgehalt der dabei entstandenen Altbeize, der im wesentli-
chen 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 Harz-
bett 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 Metallsul-
fat 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 Rückführungs-
rate 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 Rückfüh-
rungsrate für die freien Säuren beträgt bis zu 90 %. Durch die Neutralisation des feuchten Filtrerrückstandes
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 Massenhstählen benutzt werden.

In der JP-OS 53 019 171 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Metallionen und Säure enthaltenden
Altbeizen vorgesehen, bei dem der an freien Säuren abgereicherte Ablauf einer Säuredialyse vor dem
Eintritt in den Kathodenraum einer Membranelektrolyse mit dem säure- und metallsalzhaltigen Austrag der
Elektrodialyse des Überlaufs des Kathodenraums der Membranelektrolyse vermischt wird. Der an Metall
abgereicherte Ablauf der Membranelektrolyse wird einer Elektrodialyse oder einer Destillation und der an
freien Säuren angereicherte Überlauf der Säuredialyse der Membranelektrolyse unterworfen.

Es ist die Aufgabe vorliegender Erfindung, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art bereitzustel-
len, 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 Salpeter- und Flußsäure sowie Nickel-, Chrom- und Eisensalze enthaltende Altbeize aufbereitet werden wie in Anspruch 1 angegeben.

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 Ausföhrung 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
-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 abgereicherte Altbeize der Zusammensetzung

H ⁺	ungefähr	0,46 g/l
HNO ₃	ungefähr	30 g/l
HF	ungefähr	1 g/l
-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 Metallabreicherungsgrad 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
HNO ₃	22,4 g/l
HF	22,0 g/l
Σ -F ⁻	22,0 g/l
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.

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, wobei der an freien Säuren abgereicherte Ablauf der Säuredialyse zur Rückgewinnung der Metalle dem Kathodenraum der Membranelektrolyse zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Salpeter- und Flußsäure sowie Nickel-, Chrom- und Eisensalze enthaltende Altbeize zur Rückgewinnung der freien Salpeter- und Flußsäure der Säuredialyse, der an freien Säuren angereicherte Überlauf der Säuredialyse und der an Metallen abgereicherte Ablauf der Membranelektrolyse, bei der zwischen Kathoden und Anoden Kationenaustauschermembranen angeordnet sind, einer Eindampfung unterworfen und der Austrag der Eindampfung dem Beizbad und der Brüden der Eindampfung der Säuredialyse zugeführt 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 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 Bezugsselektrode konstant gehalten wird.

Claims

1. A process for treating, by means of acid dialysis and membrane electrolysis, waste pickle containing metal salts and acids which is produced in the surface treatment of rolled stock made of stainless, heat-resistant steels by means of aqueous pickling solution, wherein the discharge, which is depleted in free acids, of the acid dialysis for recovering the metals is fed to the cathode compartment of the membrane electrolysis stage, characterised in that the waste pickle containing nitric acid and hydrofluoric acid and also nickel, chromium and iron salts, for recovery of the free nitric acid and hydrofluoric acid of the acid dialysis, the overflow of the acid dialysis which is enriched in free acids and the discharge, which is depleted in metals, of the membrane electrolysis stage, in which cation-exchanger membranes are arranged between cathodes and anodes, are subjected to evaporation and the discharge of the evaporation is fed to the pickling bath and the vapours of the evaporation are sent

to the acid dialysis.

2. A process according to Claim 1, characterised in that the acid dialysis is operated at a volumetric flow rate per unit of membrane surface area in a range of 0.5 to 10 l/h • m² and the membrane electrolysis is operated with a cathode potential in a range of -400 to -1000 mV_h, corresponding to a cell voltage of 2.8 to 5.0 V.
3. A process according to Claims 1 and 2, characterised in that the waste pickle depleted in free acids is used as the catholyte and an up to 1% nitric acid/hydrofluoric acid mixture is used as the anolyte.
4. A process according to Claims 1 to 3, characterised in that in the membrane electrolysis the freely selectable potential of the cathode is kept constant by means of a potential-controlled rectifier via a reference electrode.

15 Revendications

1. Procédé pour le traitement de bains de décapage usés contenant des sels métalliques et des acides résultant du traitement superficiel de produits de laminage constitués par des aciers inoxydables et réfractaires au moyen d'une solution aqueuse de décapage, au moyen d'une dialyse acide et d'une électrolyse à membranes, dans lequel l'écoulement de la dialyse acide appauvri en acides libres est acheminé vers l'espace entourant la cathode de l'électrolyse à membranes en vue de la récupération des métaux, caractérisé en ce que les bains de décapage usés contenant de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique ainsi que des sels de nickel, de chrome et de fer en vue de la récupération des acides nitrique et fluorhydrique libres de la dialyse acide, le trop-plein de la dialyse acide enrichi en acides libres et l'écoulement appauvri en métaux de l'électrolyse à membranes, dans laquelle des membranes échangeuses de cations sont disposées entre des cathodes et des anodes, sont soumis à une concentration par évaporation, le produit d'évacuation issu de l'évaporation étant acheminé vers le bain de décapage et les vapeurs de l'évaporation étant acheminées vers la dialyse acide.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dialyse acide est mise en service avec un débit volumique par unité de surface de membrane dans un domaine de 0,5 à 10 l/h . m² et en ce que l'électrolyse à membranes est mise en service avec un potentiel cathodique dans un domaine de -400 à -1000 mV_h, ce qui correspond à une tension cellulaire de 2,8 à 5,0 V.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, comme catholyte, on utilise le bain de décapage usé appauvri en acides libres et, comme anolyte, un mélange d'acide nitrique/acide fluorhydrique ayant une concentration atteignant jusqu'à 1%.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, au cours de l'électrolyse à membranes, le potentiel de la cathode qui peut être sélectionné librement est maintenu constant au moyen d'un redresseur de courant à potentiel réglé à l'aide d'une électrode de référence.

