

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 578 537 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.09.1998 Bulletin 1998/37

(51) Int Cl.⁶: **C23G 1/36**

(21) Numéro de dépôt: **93401680.9**

(22) Date de dépôt: **29.06.1993**

(54) **Procédé de traitement de purification d'un bain acide utilisé de décapage de substrats en acier**

Verfahren zum Reinigen von verbrauchten Säurebädern zum Beizen von Stahl

Process for purifying a waste steel pickling bath

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE

(56) Documents cités:
DE-A- 3 542 470

(30) Priorité: **08.07.1992 FR 9208473**

(43) Date de publication de la demande:
12.01.1994 Bulletin 1994/02

(73) Titulaire: **SOLLAC**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Peytavi, Michel**
F-59640 Dunkerque (FR)
• **Derepper, Bernard**
F-59640 Dunkerque (FR)
• **Mathieu, Catherine**
F-57100 Thionville (FR)
• **Evrard, Omer**
F-54500 Vandoeuvre-lès-Nancy (FR)
• **Gerardin, René**
F-54600 Villers-lès-Nancy (FR)

(74) Mandataire: **Moncheny, Michel et al**
c/o Cabinet Lavoix
2 Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9105, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E11, AN 91-032893**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 12 (C-261)(1735) 18 Janvier 1985**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 6, 21 Octobre 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 163968d, HARA T. 'REMOVAL OF IMPURITIES FROM ACID SOLUTIONS CONTAINING FERROUS IONS' page 300 ;**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 7419, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 74-35620V**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

EP 0 578 537 B1

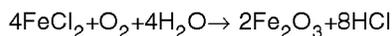
Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est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

Description

La présente invention concerne un procédé de traitement de purification d'un bain acide usé de décapage de substrats en acier et contenant des ions fer, la purification étant assurée par la séparation de composés contenus dans ledit bain et notamment de composés de silicium, d'aluminium, de chrome, procédé dans lequel on introduit dans le bain de décapage un métal ou un alliage métallique, on neutralise l'acidité libre du bain et on filtre les solides précipités dans le bain.

Le décapage des tôles d'acier par des solutions concentrées par exemple d'acide chlorhydrique entraîne en solution des éléments d'addition contenus dans l'acier, en particulier Si, Al, Mn, Cr, Cu, Co, etc...

Ces solutions de décapage, par exemple chlorhydriques, après avoir été préalablement concentrées, sont décomposées par voie thermique par des méthodes connues et sont notamment calcinées dans un four de type RUTHNER, ce qui permet de récupérer les oxydes de fer, essentiellement sous forme de Fe_2O_3 , et de régénérer l'acide chlorhydrique selon la réaction :



Les oxydes de fer, suffisamment purs, peuvent être utilisés comme colorants, par exemple dans les peintures et produits cosmétiques ou comme excipients dans l'industrie pharmaceutique. Ils entrent également dans la fabrication de composants magnétiques ou encore dans la fabrication de ciments pour en améliorer les caractéristiques mécaniques.

La teneur, par exemple en silice, des oxydes de fer actuellement récupérés à partir de bains de décapage est au moins de 400 ppm, alors qu'il serait souhaitable d'abaisser celle-ci en dessous de 200 ppm pour les applications mentionnées ci-dessus.

Le but de l'invention est proposer un procédé permettant d'augmenter la pureté des oxydes de fer en abaissant leur teneur en composés résiduels, et de purifier l'acide usé en vue de son recyclage dans le procédé de décapage des aciers.

Il est connu du brevet japonais n° 26278/83 une méthode de purification des bains usés consistant en les différentes étapes suivantes :

- addition d'un métal tel que fer, manganèse, zinc, magnésium ou un de leurs alliages,
- agitation en présence d'oxygène pour neutraliser l'acidité libre,
- filtration des solides obtenus.

Un tel procédé comporte des inconvénients et en particulier le fait de neutraliser le bain par agitation en présence d'oxygène, ce qui par oxydation du chlorure ferreux en chlorure ferrique provoque la précipitation de $Fe(OH)_3$ en grande quantité.

La présente invention a pour objet un procédé industriel de purification des bains de décapage des aciers en vue de l'obtention d'oxydes de fer de haute pureté, caractérisé en ce qu'on ajoute, dans le bain usé, de l'acier, on neutralise l'acidité du bain de décapage par brassage dudit bain sous atmosphère de gaz neutre, on contrôle la décroissance de l'acidité du bain et l'on filtre le bain lorsque celui-ci a atteint une acidité déterminée.

De préférence, le bain de décapage est un bain acide choisi parmi l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

Suivant d'autres caractéristiques :

- On ajoute dans le bain usé de l'acier, dans une proportion de 8 à 50 g/l, cet acier contenant dans sa composition plus de 0,07% en poids de carbone;
- On adsorbe la silice sur des gels d'hydroxydes;
- Le bain usé est traité à une température comprise entre 60 et 90°C et de préférence à une température de 85°C environ;
- Le gaz de l'atmosphère neutre est choisi parmi l'azote et l'argon;
- On effectue le brassage par injection et barbotage du gaz dans le bain et/ou par agitation mécanique;
- On contrôle la décroissance de l'acidité du bain par la mesure du pH ou du potentiel REDOX;
- On filtre le bain lorsque celui-ci a atteint un pH acide supérieur ou égal à 2,5.
- On introduit l'acier dans le bain sous forme de produit laminé et décapé et de préférence sous forme de chutes de cisailage.

L'invention concerne également pour la mise en oeuvre d'un traitement pour la purification d'un bain acide usé de décapage de substrats en acier, la purification étant assurée par séparation de composés contenus dans ledit bain et notamment de composés de silicium, d'aluminium, de chrome, suivant le procédé défini ci-dessus, d'un dispositif caractérisé en ce que le dispositif comprend une cuve de mise en condition du bain usé et un circuit en boucle fermée comprenant ladite cuve, une pompe de circulation du bain, un échangeur thermique, une vanne à trois voies dont une voie est reliée à un moyen de séparation des composés, la cuve de mise en condition du bain comportant des bacs pour supporter l'acier ajouté, au moins un moyen de brassage du bain et une alimentation en gaz neutre pour le contrôle de l'atmosphère.

D'autres caractéristiques du dispositif sont les suivantes :

- Le moyen de brassage est un agitateur mécanique comprenant un moteur actionnant une hélice plongée dans le bain;
- le moyen de brassage comprend une tubulure plongeant dans le bain et alimentée en gaz neutre pour créer un bullage ;

- le bac est en forme d'épi pour le support des produits laminés et décapés sous forme de chutes de cisailage.

La description qui suit et les dessins annexés, le tout donné à titre d'exemple non limitatif, feront mieux comprendre l'invention. Sur ces dessins :

La figure 1 est un schéma du dispositif de traitement de purification d'un bain acide usé de décapage de substrats en acier selon l'invention;

La figure 2 est un graphique représentant l'évolution de la concentration en silice IV soluble et du pH de la solution en fonction de la concentration en fer.

La figure 3 est un graphique représentant l'évolution de la concentration en aluminium III soluble et du pH de la solution en fonction de la concentration en fer;

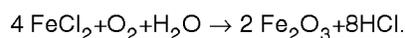
La figure 4 est un graphique représentant l'évolution de la concentration en silicium IV, et l'évolution de l'acidité, en fonction du temps de traitement;

La figure 5 est un graphique représentant l'évolution de la concentration de l'aluminium III et l'évolution de l'acidité, en fonction du temps de traitement;

La figure 6 est un graphique représentant l'évolution de la concentration du chrome III et l'évolution de l'acidité, en fonction du temps de traitement.

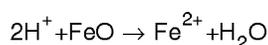
Le décapage des tôles d'acier par des solutions concentrées par exemple d'acide chlorhydrique entraîne en solution des éléments d'addition contenus dans l'acier, en particulier Si, Al, Mn, Cr, Cu, Co etc. Que ce soit par le procédé de traitement RUTHNER ou LURGI, ces éléments se retrouvent dans l'oxyde de fer élaboré.

L'invention permet de réduire ou d'éliminer les impuretés du bain avant la thermolyse de ces bains qui conduit à la production d'oxyde de fer et la régénération de l'acide chlorhydrique selon la réaction



Dans les bains de décapage des aciers, en aciérie, la concentration en fer (majoritairement ferreux) est généralement comprise entre 120 et 150 grammes par litre. Le fer ferrique est limité à 2 ou 3%. A l'exception du manganèse non gênant, les éléments à éliminer se situent à des teneurs de 25 à 50 ppm pour le silicium, 80 à 120 ppm pour l'aluminium, 40 à 80 ppm pour le chrome.

Ces solutions résultent de l'attaque des tôles d'acier par des bains chlorhydriques à teneur croissante en fer et en même temps à teneur décroissante en acidité libre sous la forme de cations H⁺ hydratés par la réaction.



Les bains d'attaque usés sont tels qu'il subsiste une acidité libre pour le maintien d'une bonne efficacité du décapage des tôles en acier.

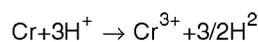
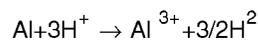
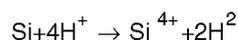
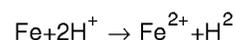
Lors d'une opération de neutralisation par introduction progressive d'une base NH₃ dans un bain de décapage usé d'acidité inférieure à pH = 2, il a été remarqué la présence d'un saut à partir de pH = 2, saut révélateur de la présence des ions H⁺ libres dans le bain, le fer ferreux présent fixant le pH de la solution à une valeur d'environ 5,8.

Or, il est constaté que la silice a un potentiel de charge nulle qui se situe précisément à pH = 2, alors que ceux de Al(OH)₃, de Cr(OH)₃ et de Fe(OH)₃ se situent au dessus de pH = 5; la gamme de pH située entre 2 et 5 est apparue favorable pour l'adsorption de la silice sur les gels d'hydroxydes Al(OH)₃, Cr(OH)₃, et Fe(OH)₃, les charges électrostatiques de surface étant opposées dans cette gamme de pH. Il est mis en évidence que cette réaction est favorable lorsque le bain traité a un pH supérieur à 2,5.

Selon l'invention, la neutralisation de l'acidité est faite dans des conditions telles que l'oxydation du chlorure ferreux en chlorure ferrique est évitée, de sorte que la précipitation de Fe(OH)₃ ne se fait pas en grande quantité.

Pour cela, la neutralisation de l'acidité du bain est faite en l'absence d'oxygène ou de tout autre gaz oxydant mais, de préférence, sous gaz neutre, par addition au bain d'acier disponible sur le site sidérurgique. Ces aciers contiennent aussi des éléments à éliminer, mais cette particularité est favorable pour la bonne marche du procédé selon l'invention.

Ainsi l'ajout d'acier dans une proportion de 8 à 50g/l provoque les réactions suivantes :



Avec comme conséquences,

- la consommation d'ions H⁺
- l'augmentation de la teneur en fer, mais aussi en silicium, aluminium et chrome.

Cet enrichissement provoque une meilleure floculation des particules d'hydroxyde et leur meilleure filtration.

Les chutes de cisailage de tôles d'acier, issues des ateliers de cisailage de tôle du site sidérurgique, ont

une cinétique d'attaque relativement élevée dans la gamme de températures du traitement, soit de l'ordre de 80°C. Il a été montré que les aciers à bas carbone et à basse teneur en additifs présentaient une vitesse d'attaque qui limitait le rendement du procédé selon l'invention, alors qu'il est souhaitable que cette étape puisse être conduite en moins de 24 heures.

En revanche, les aciers à haut carbone, c'est-à-dire contenant dans leur composition plus de 0,07% de carbone présentent une bonne réactivité vis-à-vis des bains usés.

Par exemple, un acier à 0,02% de carbone et un acier à 0,16% de carbone ont des solubilités acides respectives de 10,6g/l et 24,1g/l, en 24h à 80°C.

Le traitement de purification d'un bain de décapage chlorhydrique est réalisé dans un dispositif représenté schématiquement sur la figure 1; le dispositif comprend une cuve 1 de mise en condition du bain 2 usé et un circuit 3 en boucle fermée comprenant une pompe 4 de circulation du bain 2, un échangeur thermique 5, et une vanne 6 à trois voies, reliées respectivement à la pompe 4, à l'échangeur 5 et à un moyen 9 de séparation des composés. La cuve 1 de mise en condition du bain comporte des bacs 10 pour supporter l'acier 11 ajouté, un moyen de brassage 12 du bain et une alimentation 13 en gaz neutre pour le contrôle de l'atmosphère 14.

Le moyen de brassage 12 est par exemple un agitateur constitué d'un moteur 16 actionnant une hélice 17 plongée dans le bain 2.

Le moyen de brassage 12 peut également être constitué par une tubulure plongeant dans le bain et alimentée par un gaz neutre pour créer un bullage dans le bain 2.

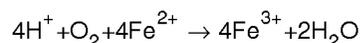
Ces deux moyens de brassage peuvent aussi être associés.

Les bacs 10 sont en forme d'épis placés en périphérie de la cuve pour le support de l'acier ajouté sous forme de produit laminé et décapé et particulièrement sous forme de rives de cisailage.

L'installation comporte bien entendu des appareils annexes classiques, tels que débit-mètres, potentiostats, etc.... qui n'ont pas été représentés.

Selon l'invention, la circulation du bain usé au niveau des chutes ou rives de cisailage doit être forcée afin que l'acidité libre du bain soit en tout temps identique au niveau des rives et au sein du bain; pour y parvenir, il est nécessaire de disposer les chutes de telle sorte qu'elles présentent au réactif d'attaque la surface maximale. A titre d'exemple, elles peuvent être placées dans des bacs 10 grillagés disposés autour de la cuve. Le seul dégagement de l'hydrogène étant insuffisant pour obtenir une homogénéisation correcte, il est nécessaire de provoquer celle-ci par une agitation mécanique. Il faut souligner que la conjugaison de la disposition des chutes et de l'agitation mécanique constituent un facteur important, d'une part pour la bonne homogénéisation du bain et d'autre part pour assurer une réactivité optimale des systèmes chimiques existants.

Il doit être maintenu une atmosphère exempte d'oxygène à la surface du bain dans la cuve ce qui peut être réalisé par un barbotage d'azote pur dans ledit bain. L'absence d'oxygène ou de tout autre gaz oxydant est indispensable pour éviter l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques suivant la réaction :



oxydation qui entraînerait une précipitation continue de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, empêcherait la précipitation de la silice ou de l'alumine et rendrait inopérant l'ensemble du procédé.

Cette opération de traitement du bain usé par les rives d'acier doit être conduite à une température qui peut être comprise entre 60 et 90°C, la température choisie dans l'exemple d'application étant de 85°C. Cette opération fait également l'objet d'un contrôle de l'acidité par la mesure du pH du bain, l'acidité étant également l'indicateur de la fin du traitement qui se situe autour d'un pH = 4. En effet, à ce niveau d'acidité on a pu vérifier que le pourcentage du silicium se trouvait sous la forme de silice filtrable, de même que la presque totalité de l'aluminium et du chrome se trouvait sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Pour faciliter l'adsorption de la silice sur les gels d'hydroxydes, il peut être recommandé de limiter la vitesse d'agitation du bain traité en fin de traitement.

Le procédé se termine par une phase de filtration, connue de l'homme de l'art, effectuée par exemple sur une toile filtrante dont la capacité de rétention peut être située entre 5 et 20 microns.

Dans le cas de bains usés contenant des inhibiteurs de corrosion des tôles d'acier, il est nécessaire d'introduire dans le bain, en même temps que les rives d'acier, un surfactant que l'on choisira en fonction de la nature de l'inhibiteur.

Deux exemples d'application permettent d'illustrer l'invention :

1er exemple.

Un essai est réalisé avec un bain de décapage contenant 142g/l de fer ferreux, à une température maintenue constante de 85°C. Les concentrations en silicium et aluminium solubles ainsi que les valeurs de pH sont relevées régulièrement au cours de la neutralisation par ajout de rives de cisailage, les courbes d'évolution des impuretés au cours de la réaction étant représentées sur les figures 2 et 3.

L'analyse des courbes représentées sur ces figures permet de visualiser l'insolubilisation du silicium et de l'aluminium au cours du saut de pH. La précipitation de l'aluminium au dessus de l'acidité correspondant à un pH de 2,5 est suivie de celle du silicium à partir d'une acidité correspondant à un pH de 3,5, ce qui entraîne l'adsorption des colloïdes de silice sur les particules d'hydroxydes. Après filtration, il subsiste au sein du bain

30% de silicium et moins de 1% d'aluminium.

2ème exemple :

Un bain de décapage usé présente les caractéristiques suivantes :

Fer ferreux: 135g/l, silicium: 33,9mg/l, aluminium: 91,69mg/l, chrome: 57,82mg/l.

L'évolution du silicium, de l'aluminium et du chrome solubles au cours de réaction est représentée sur les figures 4 à 6. Dans ce deuxième exemple, on constate le même comportement que dans l'exemple 1. De plus sur les figures représentant l'évolution du silicium soluble en cours de réaction, on remarque un enchissement en silicium IV dû à l'attaque des rives de tôles dans le bain acide usé. La concentration en silicium atteint un maximum correspondant à deux fois environ la teneur initiale. Parallèlement, on constate la précipitation de l'aluminium (Fig.5). La teneur en silicium IV diminue rapidement lorsque l'acidité décroît.

Après filtration du bain les teneurs en impuretés résiduelles sont :

silicium: 8,1mg/l, aluminium: 3,05mg/l, chrome: 7,6mg/l. Ceci correspond à l'élimination des deux tiers du silicium et de la quasi totalité de l'aluminium et du chrome.

Lors de l'élaboration de bandes d'acier dans un centre sidérurgique, il est procédé à l'élimination des rives de tôles dont la valeur marchande est limitée. Le fait d'en faire usage dans le traitement des bains de décapage usés, bien que générant une augmentation des concentrations en éléments indésirables dans le bain traité, reste avantageux pour la formation d'hydroxydes. De plus, les aciers des rives sont ensuite transformés par le procédé de thermolyse en oxyde de fer pur à haute valeur ajoutée.

Revendications

1. Procédé de traitement de purification d'un bain acide usé de décapage de substrats en acier et contenant des ions fer, la purification étant assurée par séparation de composés contenus dans ledit bain et notamment de composés de silicium, d'aluminium, de chrome, procédé dans lequel on introduit dans le bain de décapage un métal ou un alliage métallique, on neutralise l'acidité libre du bain et on filtre les solides précipités dans le bain, caractérisé en ce qu'on ajoute de l'acier dans le bain usé, on neutralise l'acidité du bain de décapage par brassage dudit bain sous atmosphère de gaz neutre, on mesure l'acidité décroissante du bain, et l'on filtre le bain lorsque celui-ci a atteint une acidité déterminée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de décapage est un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

5 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on ajoute dans le bain usé, de l'acier, dans une proportion de 8 à 50g/l.

10 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on introduit dans le bain usé, un acier contenant dans sa composition pondérale plus de 0,07% de carbone.

15 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on adsorbe de la silice sur des gels d'hydroxydes.

20 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bain usé est traité à une température comprise entre 60 et 90°C.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température du bain est de 85°C environ.

25 8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le gaz de l'atmosphère neutre est choisi parmi l'azote et l'argon.

30 9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on effectue le brassage par injection et barbotage du gaz dans le bain.

35 10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on contrôle la décroissance de l'acidité du bain par la mesure du pH.

40 11. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on contrôle la décroissance de l'acidité du bain par la mesure du potentiel REDOX.

45 12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on filtre le bain lorsque celui-ci a atteint une acidité correspondant à un pH supérieur ou égal à 2,5.

50 13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on introduit l'acier dans le bain sous forme de produit laminé et décapé.

55 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on introduit l'acier sous forme de chutes de cisailage.

15. Utilisation pour la mise en oeuvre d'un traitement pour la purification de bain d'acide usé de décapage de substrats en acier, la purification étant assurée par séparation de composés contenus dans ledit bain et notamment de composés de silicium, d'alu-

minium et de chrome suivant le procédé selon les revendications de 1 à 14, d'un dispositif caractérisé en ce que le dispositif comprend une cuve (1) de mise en condition du bain usé et un circuit en boucle fermée (3) comprenant ladite cuve, une pompe (4) de circulation du bain, un échangeur thermique (5), et une vanne (6) à trois voies, placée dans ladite boucle et dont une voie est reliée à un moyen (9) de séparation des composés, la cuve de mise en condition du bain comportant des bacs (10) pour supporter l'acier ajouté (11), au moins un moyen (12) de brassage du bain et une alimentation (13) en gaz neutre pour le contrôle de l'atmosphère.

16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que le moyen de brassage est un agitateur mécanique comprenant un moteur (16) actionnant une hélice (17) plongée dans le bain.

17. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que le moyen de brassage comprend au moins une tubulure plongeant dans le bain et alimentée par un gaz neutre pour créer un bullage.

18. Utilisation selon les revendications 15 à 17, caractérisée en ce que le bac est en forme d'épi pour le support des produits laminés et décapés sous forme de chutes de cisailage.

Claims

1. Process for purification treatment of a waste steel pickling bath of steel substrates and containing iron ions, purification being ensured by separation of the compounds contained in the said bath and particularly compounds of silicon, aluminium, chrome, a process in which there is introduced into the pickling bath a metal or a metallic alloy, the free acidity of the bath is neutralised and the solids precipitated in the bath are filtered, characterised in that steel is added to the waste bath, the acidity of the pickling bath is neutralised by agitation of the said bath under a neutral gas atmosphere, the decreasing acidity of the bath is measured, and the bath is filtered when the latter has reached a determined acidity.
2. Process according to claim 1, characterised in that the pickling bath is an acid chosen from hydrochloric acid or sulphuric acid.
3. Process according to claims 1 and 2, characterised in that steel is added into the waste bath in a proportion of 8 to 50 g/l.
4. Process according to claims 1 to 3, characterised in that there is introduced into the waste bath a steel containing in its composition by weight more than

0.07% of carbon.

5. Process according to claims 1 to 4, characterised in that silica is adsorbed on gels of hydroxides.
6. Process according to claims 1 to 5, characterised in that the waste bath is treated at a temperature comprised between 60 and 90°C.
7. Process according to claim 6, characterised in that the temperature of the bath is about 85°C.
8. Process according to claims 1 to 7, characterised in that the gas of the neutral atmosphere is chosen from nitrogen or argon.
9. Process according to claims 1 to 8, characterised in that agitation is effected by injection and bubbling of gas in the bath.
10. Process according to claims 1 to 9, characterised in that the decrease in acidity of the bath is monitored by measurement of pH.
11. Process according to claims 1 to 9, characterised in that the decrease in acidity of the bath is monitored by measurement of the REDOX potential.
12. Process according to claims 1 to 11, characterised in that the bath is filtered when it has reached an acidity corresponding to a pH higher than or equal to 2.5.
13. Process according to claims 1 to 12, characterised in that steel is introduced into the bath in the form of a laminated and pickled product.
14. Process according to claim 13, characterised in that the steel is introduced in the form of cutting waste.
15. Utilisation for putting into effect a treatment for purification of waste pickling acid bath of substrates of steel, purification being ensured by the separation of the compounds contained in the said bath and particularly compounds of silicon, aluminium and chrome according to the process according to claims 1 to 14, of a device characterised in that the device comprises a vat (1) for conditioning the waste bath and a closed loop (3) comprising said vat, a pump (4) for circulating the bath, a heat exchanger (5) and a three-wave valve (6) placed in the said loop, and one way of which is connected to a means (9) for separating the compounds, the conditioning vat for the bath comprising tubs (10) for supporting the added steel (11), at least one agitating means (12) for the bath and a supply (13) of neutral gas for controlling the atmosphere.

16. Utilisation according to claim 15, characterised in that the agitating means is a mechanical agitator comprising a motor (16) actuating a propeller (17) submerged in the bath.
17. Utilisation according to claim 15, characterised in that the agitating means comprises at least one tube submerged in the bath and supplied by a neutral gas in order to create bubbling.
18. Utilisation according to claims 15 to 17, characterised in that the tub is in a spike form for supporting laminated and pickled products in the form of cutting waste.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines verbrauchten, Eisenionen enthaltenden Säurebades zum Beizen von Stahlsubstraten, wobei die Reinigung durch Abtrennen von im Bad enthaltenen Verbindungen, insbesondere von Silicium-, Aluminium- und Chromverbindungen, vorgenommen wird und in das Beizbad ein Metall oder eine Metallegierung eingeführt wird, die freie Azidität des Bades neutralisiert wird und die im Bad ausgefällten Feststoffe abgefiltert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man dem verbrauchten Bad Stahl zusetzt, die Azidität des Beizbades durch Rühren unter Neutralgasatmosphäre neutralisiert, die abnehmende Azidität des Bades mißt und das Bad filtert, wenn es eine bestimmte Azidität erreicht hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Beizbad eine Säure ist, die aus Salzsäure und Schwefelsäure ausgewählt ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem verbrauchten Bad Stahl in einer Menge von 8 bis 50 g/l zusetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man dem verbrauchten Bad einen Stahl zusetzt, der in seiner Gewichts zusammensetzung mehr als 0,07 % Kohlenstoff enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliciumoxid auf Hydroxidgels adsorbiert.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Bad bei einer Temperatur von 60 bis 90°C behandelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Bades etwa 85°C beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas der neutralen Atmosphäre aus Stickstoff und Argon ausgewählt ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Rühren durch Einspritzen und Durchblasen des Gases in bzw. durch das Bad vorgenommen wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abnahme der Azidität des Bades durch Messung des pH-Werts überwacht.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abnahme der Azidität des Bades durch die Messung des Redoxpotentials überwacht.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bad filtert, wenn es eine Azidität erreicht hat, die einem pH gleich 2,5 oder darüber entspricht.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in das Bad Stahl in Form eines gewalzten und gebeizten Produkts einführt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Stahl in Form von Beschneidungsabfällen einführt.
15. Verwendung einer Vorrichtung zum Reinigen eines verbrauchten Säurebades zum Beizen von Stahlsubstraten, wobei die Reinigung durch Abtrennen von im Bad enthaltenen Verbindungen, insbesondere von Silicium-, Aluminium- und Chromverbindungen, vorgenommen wird, gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, wobei diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Wanne (1) zur Aufbereitung des verbrauchten Bades und einen geschlossenen Kreis (3) aufweist, der diese Wanne, eine Pumpe (4) für den Umlauf des Bades, einen Wärmetauscher (5) und ein Dreiwegeventil (6) aufweist, das in dem Kreis angeordnet ist und von dem ein Weg mit einer Einrichtung (9) zum Abtrennen der Verbindungen verbunden ist, wobei die Wanne zur Aufbereitung des Bades Behälter (10) zur Aufnahme des zugesetzten Stahls (11), mindestens eine Einrichtung (12) zum Rühren des Bades und eine Neutralgas einspeisung (13) zur Steuerung der Atmosphäre aufweist.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Rührereinrichtung ein mechanischer Rührer ist, der einen Motor (16) aufweist, der eine in das Bad eintauchende Schraube (17) antreibt.

17. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Rührereinrichtung mindestens einen in das Bad eintauchenden Stutzen aufweist, der zur Erzeugung einer Durchblasung mit einem Neutralgas versorgt wird. 5
18. Verwendung nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter die Form eines bühnenartigen Elements zur Aufnahme der gewalzten und gebeizten Produkte in Form von Beschneidungsabfällen hat. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

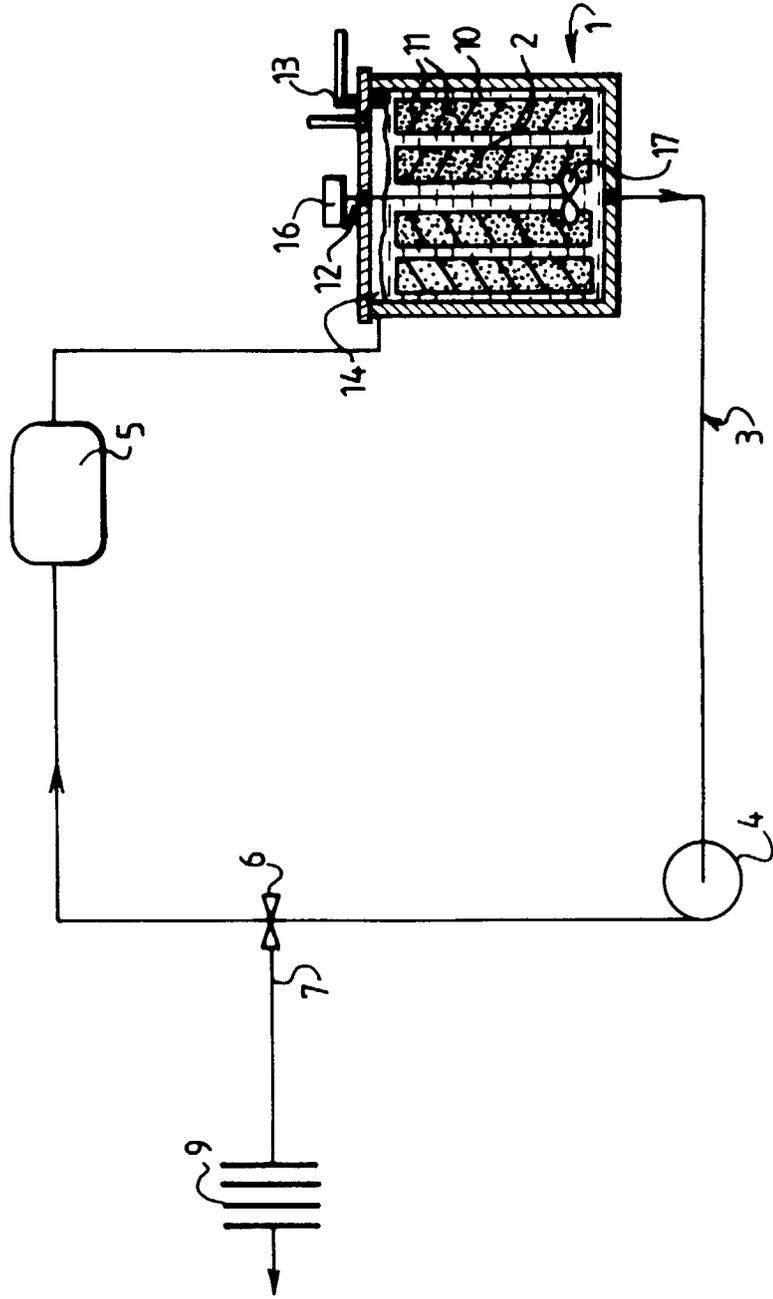


FIG.1

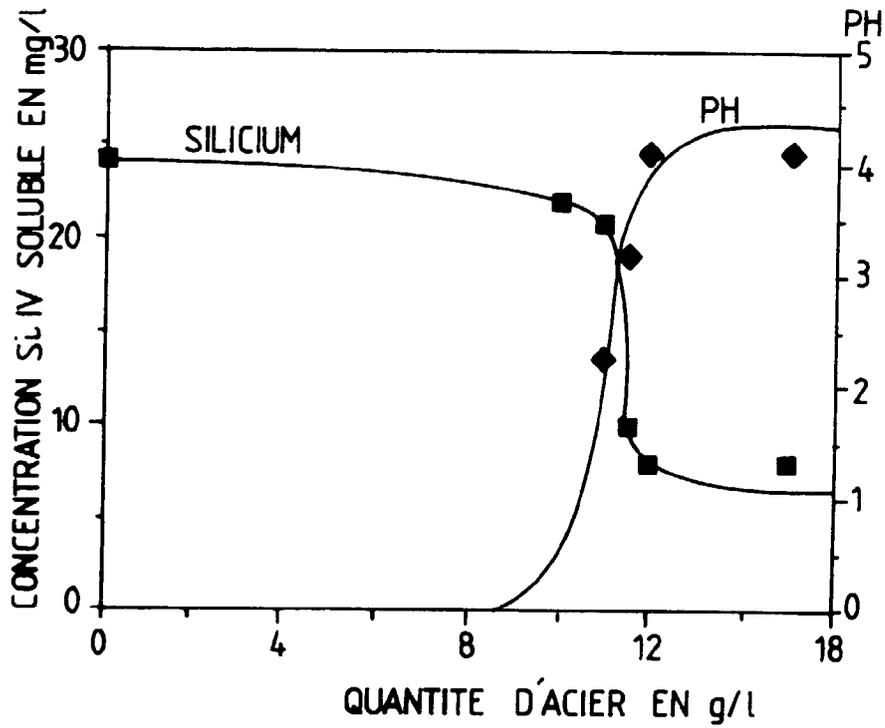


FIG. 2

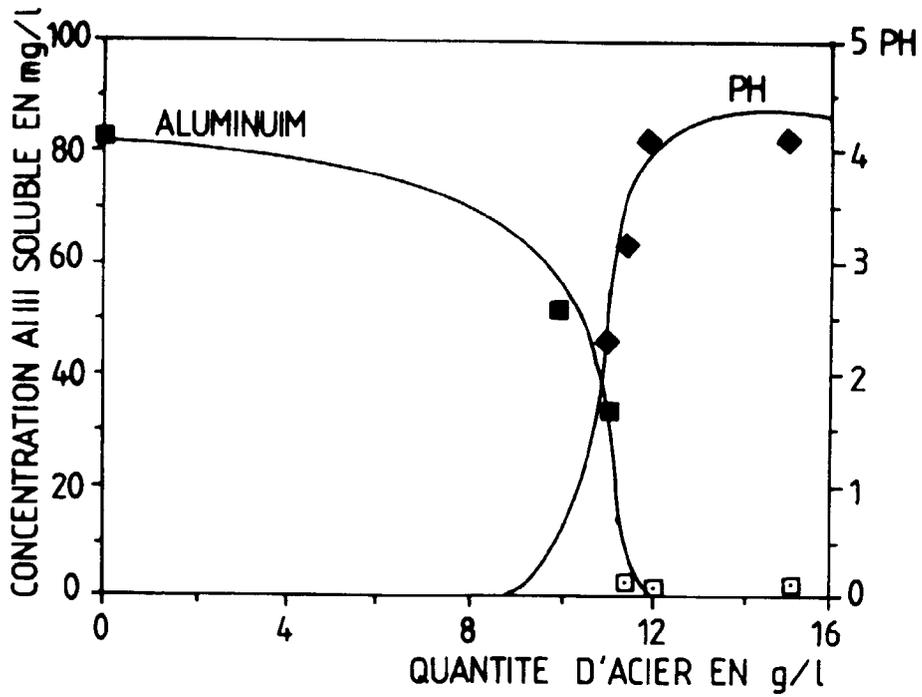


FIG. 3

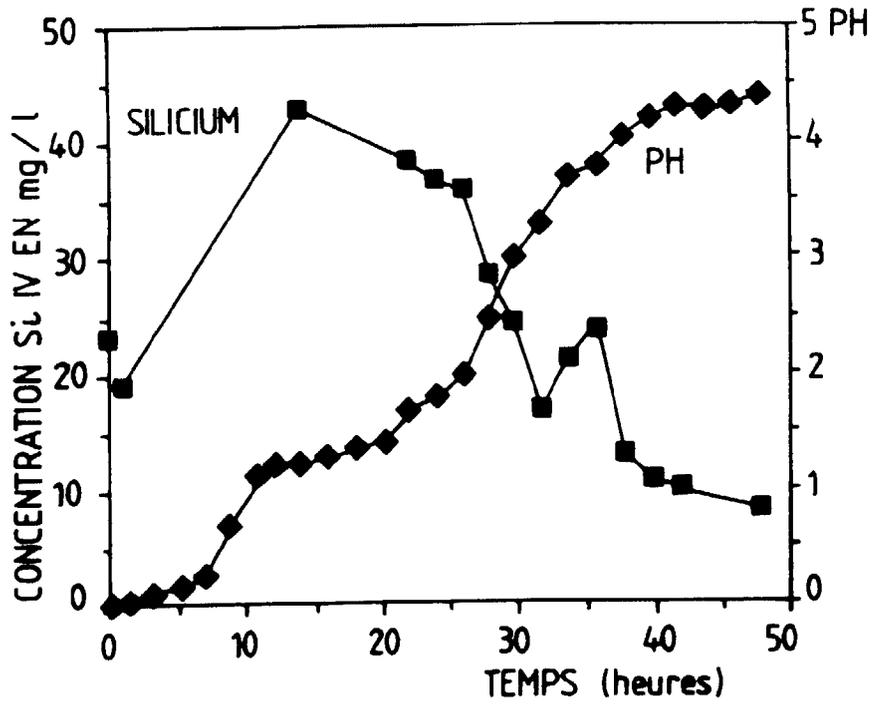


FIG.4

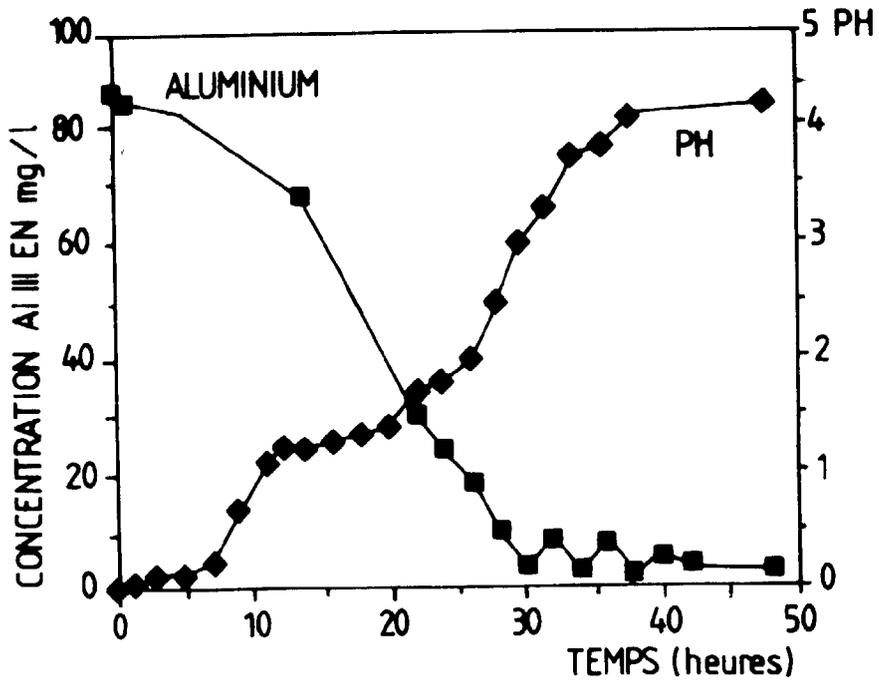


FIG.5

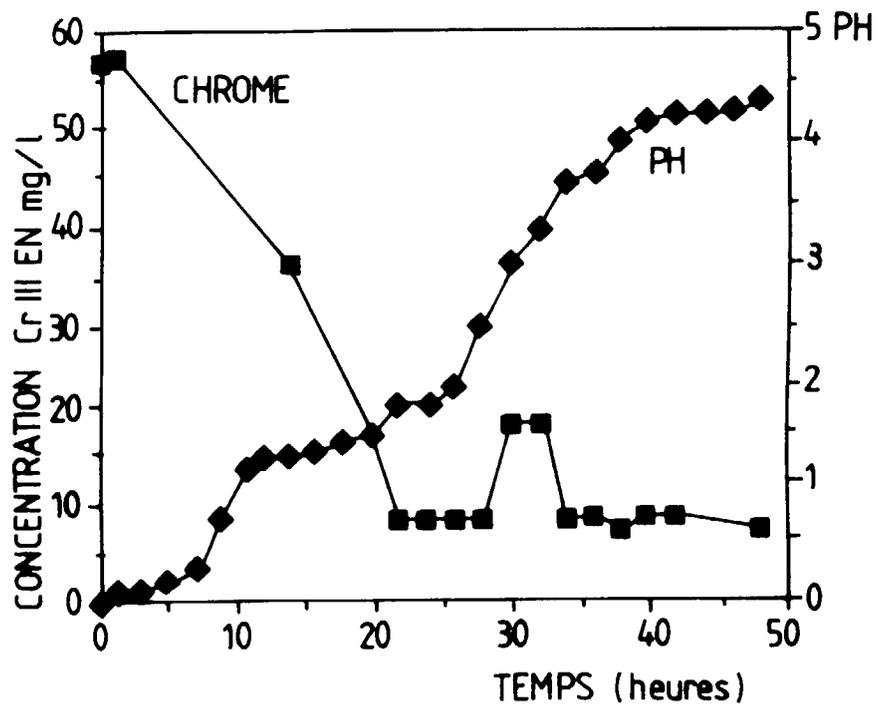


FIG.6