

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 968 322 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

10.12.2003 Patentblatt 2003/50

(51) Int Cl.7: **C23F 1/46**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP98/01388

(21) Anmeldenummer: **98916915.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **11.03.1998**

WO 98/041672 (24.09.1998 Gazette 1998/38)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BETREIBEN VON FRÄSBÄDERN**

METHOD AND DEVICE FOR OPERATING MILLING BATHS

PROCEDE ET DISPOSITIF POUR L'EXPLOITATION DE BAINS DE FRAISAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IE IT NL SE

(72) Erfinder: **LÖHR, Karsten**
D-89075 Ulm (DE)

(30) Priorität: **14.03.1997 DE 19710563**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

EP-A- 0 465 822

WO-A-85/01670

WO-A-95/27681

US-A- 5 118 399

US-A- 5 587 083

(73) Patentinhaber: **DaimlerChrysler AG**
70567 Stuttgart (DE)

EP 0 968 322 B1

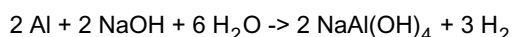
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zum Betreiben von Fräsbädern, bei dem ein zu fräsendes metallisches Werkstück in ein Fräsmedium enthaltendes Fräsbad eingetaucht wird, durch eine chemische Reaktion zwischen Metall und Fräsmedium das Metall oxidiert und in einen löslichen Komplex übergeführt wird, das entstandene Gemisch einer Trennung unterzogen wird, durch die überschüssiges Fräsmedium vom Komplex abgetrennt wird, das rückgewonnene Fräsmedium wieder zum Betreiben von Fräsbädern eingesetzt wird, und der Komplex einem Aufbereitungsprozeß unterworfen wird.

[0002] Ein derartiges Verfahren ist aus der EP-A-0 465 822 bekannt.

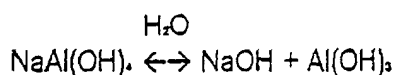
[0003] Das dort beschriebene Fräsbad ist ein alkalisches Fräsbad in dem Werkstücke aus Aluminium mittels Natronlauge nach der folgenden Gleichung aufgelöst wird:



[0004] Das Aluminium wurde somit oxidiert und in einen wasserlöslichen Aluminatkomplex Al(OH)_4 übergeführt.

[0005] Bei dem in der EP-A-0 465 822 beschriebenen Verfahren zur Wiedergewinnung von Natriumhydroxid und zur Gewinnung von Aluminiumhydroxid wird das an Metallionkomplex hochkonzentrierte Fräsbadgemisch derart behandelt, daß zunächst ein Dialyseschritt durchgeführt wird. In diesem Dialyseschritt wird ein großer Teil des Natriumhydroxids vom Aluminatkomplex getrennt. Die beim Dialyseschritt erhaltene Natronlauge ist noch ausreichend konzentriert, um wieder einem Fräsbad zurückgeführt werden zu können. Die Aluminatlösung ist allerdings durch den Dialyseschritt erheblich verdünnt worden. Die Konzentration wurde etwa halbiert.

[0006] Der Aufbereitungsprozeß des Komplexes besteht nun darin, den Aluminatkomplex durch Zugabe von Wasser in unlösliches Aluminiumhydroxid und Natronlauge aufzuspalten, was nach folgender Gleichgewichtsreaktion erfolgt:



[0007] Das ausgefällte Aluminiumhydroxid stellt einen wertvollen Stoff dar, der beispielsweise der Aluminiumindustrie zugeführt wird, er entspricht in etwa dem Stoff, der nach dem üblichen Bayer-Verfahren entsteht.

[0008] Nachteilig an dem eingangs genannten Verfahren ist, daß bei dem Dialyseschritt, also bei der sogenannten diffusionsdialytischen Entfernung der Na-

tronlauge große Wassermengen benötigt werden, um das Konzentrationsgefälle zum Betrieb der Dialyse aufrecht zu erhalten. Die Dialysegeschwindigkeiten sind äußerst niedrig und es wird eine sehr hohe Membranfläche benötigt, um entsprechende Mengen umsetzen zu können.

[0009] Um überhaupt eine technisch sinnvolle Aufbereitung des Komplexes durchführen zu können, müssen ausginglich im Fräsbad sehr hohe Aluminatkonzentrationen erzielt werden, denn sonst ist die Lösung durch die Verdünnung während des Dialyseschrittes so wenig konzentriert, daß eine sinnvolle Aufarbeitung nicht mehr möglich ist.

[0010] Es wurde aber festgestellt, daß es für das Fräsergebnis ungünstig ist, wenn im Fräsbad nach und nach sehr hohe Konzentrationen an Metallkomplex vorhanden sind, da dadurch die Fräsgeschwindigkeit stark verringert wird. Geht man beim Betrieb nahe an die Sättigungsgrenze des Metallkomplexes in dem Fräsbad heran, besteht die Gefahr, daß bei Fehlsteuerungen schon im Fräsbad Fällvorgänge stattfinden, was keinesfalls erwünscht ist, da die zu behandelnden Werkstücke dann kontaminiert werden und aufwendige Reinigungsschritte nachgeschaltet werden müssen.

[0011] Aus der US-A-5 141 610 ist bekannt geworden, bei der Aufarbeitung von sauren oder alkalischen Fräsbädern die Abtrennung des Fräsmediums durch eine Elektrodialyse durchzuführen. Bei der Elektrodialyse wird über die Membran ein elektrisches Feld angelegt, bei der die Dialysemembran auf der einen Seite beispielsweise Natronlauge aufnimmt, auf der anderen Seite wieder abgibt. An den Elektroden finden Elektrolysevorgänge statt.

[0012] Diese Methode benötigt zwar weniger Membranfläche, erfordert jedoch einen hohen Energieaufwand und die für eine Elektrolyse notwendigen Elektroden werden von dem stark ätzenden Badmedium angegriffen. Dieses Verfahren ist nicht dafür geeignet, große Mengen von Fräsbadflüssigkeit im Bereich von mehreren Hundert Kubikmetern wirtschaftlich sinnvoll aufzuarbeiten.

[0013] Gerade eine großtechnische wirtschaftliche Aufarbeitung ist aber ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0014] In der WO 85/01 670 A1 wird ein Verfahren zur Behandlung von wäßrigen, metallionenhaltigen Abfalllösungen beschrieben. Die Separation der Verfahrensprodukte und ihre Abtrennung vom Lösungsmittel Wasser erfolgt durch eine Kombination von Umkehrosiose und einem "wasserspaltenden" Prozeß, beispielsweise der Elektrodialyse. Mittels der ionenselektiven Elektrodialyse werden die Verfahrensprodukte voneinander separiert und mittels der Umkehrosiose wird das Wasser von den Verfahrensprodukten abgetrennt, wobei die Reihenfolge beliebig ist. Die verschiedenen Prozeßströme werden zumindest teilweise recycled.

[0015] Die Umkehrosiose ist nicht ionenselektiv und kann daher nur in Kombination mit einem anderen Ver-

fahren wie beispielsweise der Elektrodialyse für die Separation von Verfahrensprodukten eingesetzt werden. Die Kombination zweier Verfahren bedingt einen erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand. Auf die Problematik der Elektrodialyse wurde bereits hingewiesen.

[0016] In der WO-A-9527681 werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung verschmutzter Laugen und Wiedergewinnung von Hydroxid aus Produktionsanlagen der Lebensmittel-, Biotechnologie- oder pharmazeutischen Industrie beschrieben. Dabei wird die verschmutzte Lösung unter Überdruck über eine Nanofiltration-Membran geführt. Die Membran hält niedermolekulare organische Moleküle mit einem Molekulargewicht von mindestens 150 zurück.

[0017] In der US-A-5587083 wird ein Verfahren zur Nanofiltration konzentrierter wässriger Salz-Lösungen beschrieben. Dabei wird eine Salz-Lösung unter Überdruck über eine Nanofiltration-Membran geführt, wobei monovalente und multivalente Ionen separiert werden.

[0018] Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff Fräsen nicht nur ein geringes oberflächliches Anätzen oder Beizen eines Metallstückes verstanden, sondern auch ein ganz definierter erheblicher Materialabtrag, wie er ansonsten nur durch spanabhebende Bearbeitung erfolgt.

[0019] In der Flugzeugindustrie werden große Bauteile aus Aluminium eingesetzt, beispielsweise sind Flugkörper im wesentlichen aus einer Aluminiumhaut aufgebaut. Aufgrund von Fertigungstoleranzen bei den Umformungsprozessen beispielsweise zur Bildung von Flugzeughautverkleidungen ist es notwendig, die bereits vorgeformten Teile einem chemischen Ätzen oder Fräsen zu unterziehen, um ganz definiert, oftmals auch nur in bestimmten Bereichen erhebliche Mengen an Material, also Aluminium, abzutragen. In der Flugzeugindustrie spielt das Gewicht der Bauteile eine erhebliche Rolle, so daß es üblich ist, geformte Bauteile, die aufgrund von Fertigungstoleranzen zu schwer sind, auf ein bestimmtes Gewicht chemisch zu fräsen.

[0020] Dementsprechend sind die Fräsbäder sehr groß, Inhalte von 60 m³ sind möglich, um solch große Bauteile behandeln zu können. Demzufolge fallen sehr hohe Mengen an aufzuarbeitenden Fräsbädern an.

[0021] Hier setzt nun die Erfindung an und es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein alkalisches Aluminium-Fräsbad derart zu betreiben, daß jeweils günstige und einfach zu steuernde Fräsbadbedingungen vorliegen, dennoch eine apparativ einfache und energetisch wenig aufwendige Aufbereitung des Fräsbades möglich ist.

[0022] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem alkalischen Fräsbad ein Gemisch aus gelöstem komplexierten Aluminium-Ionen und Fräsmedium bei einer Konzentration an gelöstem komplexierten Aluminium-Ionen entnommen wird, die weit unter dessen Sättigungsgrenze liegt, daß die Trennung eine Nanofiltration ist, bei der das Fräsmedium unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abgetrennt wird, wobei gleichzeitig eine Aufkon-

zentration des Rückstandes an komplexiertem Aluminium-Ionen stattfindet.

[0023] Es wird somit entsprechend einem ersten wichtigen Aspekt der Erfindung das Gemisch aus gelöstem komplexiertem Aluminium-Ionen und Fräsmedium schon bei einer relativ geringen Konzentration an komplexierten Aluminium-Ionen entnommen. Wie bereits erwähnt, wurde festgestellt, daß gut steuerbare und definierte Ätz bzw. Fräsbedingungen bei relativ geringen Konzentrationen an gelöstem Aluminatkomplex erzielt werden können, die bei zunehmender Konzentration immer ungünstiger werden und steuerungstechnisch schwierig zu erfassen sind.

[0024] Der zweite wichtige Aspekt der Erfindung eröffnet nun die Möglichkeit einer nachgeschalteten wirtschaftlich sinnvollen Aufbereitung deswegen, da durch die Trennung über eine Nanofiltration gleichzeitig eine Aufkonzentration des Rückstandes am komplexierten Aluminium-Ionen stattfindet.

[0025] Bei der Nanofiltration wird das zu filtrierende Medium mit einem Druck beaufschlagt und es erfolgt eine ionenselektive Membrantrennung. Für den Begriff Nanofiltration existieren auch die Synonyme Hyperfiltration und Niederdruckumkehrosmose. Kleine Moleküle wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Wasser können die Membran leicht passieren, größere Moleküle, wie beispielsweise der Aluminatkomplex, können die Membran nur erschwert passieren. Dadurch kann sowohl Wasser als auch das Fräsmedium, beispielsweise Natronlauge, aus dem Fräsbadgemisch abgetrennt werden, wodurch dann die Konzentration an Aluminatkomplex in der verbleibenden Lösung erhöht wird.

[0026] Es wird bei der erfindungsgemäßen Betreibung des Fräsbades nicht abgewartet, bis in dem Fräsbad eine solche hohe Konzentration an Aluminatkomplex entstanden ist, die eine spätere wirtschaftlich sinnvolle Aufbereitung ermöglicht, sondern es wird aus dem Fräsbad bereits bei sehr geringen Konzentrationen entnommen. Bei der nachgeschalteten Nanofiltration wird das Fräsmedium und Wasser abgetrennt und somit gleichzeitig der Aluminatkomplex so aufkonzentriert, daß eine wirtschaftlich sinnvolle Aufbereitung des Komplexes durchführbar ist.

[0027] Somit wird die Aufgabe vollkommen gelöst.

[0028] Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung nach dem Anspruch 9 zur Durchführung des Verfahrens.

[0029] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung, bei der bei dem Aufbereiten des Aluminatkomplex wieder Fräsmedium freigesetzt wird, wird die dabei resultierende Lösung ebenfalls der Nanofiltration zugeführt.

[0030] Greift man wieder auf das Beispiel der Aufarbeitung eines Natriumaluminatkomplexes zurück, so entsteht dabei wieder Natronlauge. Das heißt, im wässrigen Filtrat sind Natronlauge und auch noch Restmengen an Natriumaluminatkomplex enthalten. Durch die Zuspeisung dieser Lösung zu der Lösung, die der Nanofiltration zugeführt wird, kann das Natriumhydroxid,

das bei der vorangegangenen Nanofiltration noch im Aluminatkomplex gebunden war, nun ebenfalls abgetrennt werden, und dem Fräsbad zurückgeführt werden. Dadurch ist es dann möglich, etwa die gesamte notwendige Natronlauge im Kreislauf zu führen, was bei großtechnischen Anlagen ein erheblicher ökonomischer und auch ökologischer Effekt bedeutet.

[0031] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung, bei der die Aufbereitung des Komplexes durch Verdünnen mit Wasser und Fällen und Abtrennen des Aluminiums als Hydroxid erfolgt, wird die Wasserzugabe so gesteuert, daß das bei der Abtrennung resultierende Filtrat den Verdampfungsverlust des Fräsbades ausgleicht.

[0032] Fräsbäder werden oftmals bei hohen Temperaturen, etwa im Bereich von 75 - 80°C geführt, so daß eine erhebliche Menge des Wassers des Fräsbades nach und nach verdampft. Durch Zugabe eines entsprechend verdünnten Filtrates aus dem Aufbereitungsprozeß des Aluminatkomplexes können der Nanofiltration entsprechende Wassermengen zugeführt werden, die zusammen mit der Natronlauge durch die Membran der Nanofiltration hindurchtreten und somit für eine ausreichende Nachführung an Wasser zum Fräsbad sorgen.

[0033] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird dem Fräsbad das Gemisch aus gelöstem komplexierten Aluminium-Ionen und Fräsmedium entweder laufend oder batchweise entnommen. Je nach Größe der Anlage und den steuerungstechnischen Gegebenheiten kann das Gemisch entsprechend entnommen werden.

[0034] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird das Gemisch aus Lauge und Aluminatkomplex bei Aluminium-Badkonzentrationen im Bereich von 5 - 20 g/l Aluminium entnommen. Diese Maßnahme hat nun den Vorteil, daß das Bad bei äußerst günstigen Konzentrationen an Aluminium betrieben wird. Bei äußerst geringen Aluminiumkonzentrationen im Bad liegt praktisch reine Natronlauge vor, die so konzentriert und aggressiv ist, daß beispielsweise beim Eintauchen von sehr großen Teilen kein gleichmäßiges Ätz- bzw. Fräsergebnis erzielt werden kann, da die zuerst eingetauchten Bereiche länger und damit stärker geätzt werden als die später eingetauchten Bereiche. Bei sehr hohen Konzentrationen an Aluminium im Fräsbad nimmt die Fräsgeschwindigkeit stark ab und es besteht die Gefahr an Überkonzentrationsstellen, so daß Ausfällungen stattfinden.

[0035] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung liegt die Konzentration an Lauge im Fräsbad im Bereich von 110 - 150 g/l Natriumhydroxid. Es wird das bei der Nanofiltration entstandene Natriumhydroxid laufend so zurückgeführt, daß in diesen günstigen Bereichen die Konzentration gehalten wird, so daß ein optimales und definiertes, somit einfach steuerbares Fräsergebnis erzielt werden kann.

[0036] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Nanofiltration so durchgeführt, daß eine Aufkonzentration des Aluminiums bis zu 100 g/l erfolgt.

[0037] Durch Aufkonzentrationen in diese Größenordnungsbereiche entsteht eine übersättigte Lösung an Aluminatkomplex, die einer wirtschaftlichen Aufbereitung zugänglich ist. In dieser Lösung finden bereits spontan Auskristallisationsvorgänge statt.

[0038] Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in den angegebenen Kombinationen, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung einsetzbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen. Die Erfindung wird nachfolgend an Hand einiger Ausführungsbeispiele im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben und erläutert.

[0039] Es zeigen:

Fig. 1 schematisch eine Anlage mit der das erfindungsgemäße Verfahren betrieben wird, und

Fig. 2 ein Diagramm, bei dem die Konzentration an Fräsmedium gegenüber der Konzentration an gelöstem Aluminatkomplex aufgetragen ist, zur Erläuterung der Verfahrensführung.

[0040] In Fig. 1 ist ein Fräsbad 10 ersichtlich, in dem als Fräsmedium eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid enthalten ist. Das Fräsbad hat ein Volumen von etwa 60 m³ und wird bei einer Temperatur von 75 - 80°C betrieben, so daß bereits erhebliche Wasserdampfmen-
gen 12 entweichen.

[0041] In das Fräsbad 10 werden metallische Werkstücke aus Aluminium eingetaucht, beispielsweise großflächig gebogene Flugzeugverkleidungselemente mit einem Ausmaß von mehreren Metern.

[0042] Das Aluminium des Werkstückes reagiert mit der Natronlauge unter Bildung von Wasserstoff und einem löslichen Natriumaluminatkomplex, NaAl(OH)₄.

[0043] Im eingefahrenen Zustand der Anlage wird bereits bei einer Badkonzentration von etwa 10 g Aluminium pro Liter Badflüssigkeit diese entnommen und einem Nanofilter 14 zugeführt, in dem eine Nanofiltration durchgeführt wird.

[0044] Der Nanofilter 14 ist so aufgebaut, daß ein inneres Rohr eine rohrförmige Stützstruktur aufweist, in der eine Membran aufgelegt ist. Dieses Rohr ist von einem weiteren Rohr umgeben.

[0045] Solche Nanofilter werden als Moduleinheiten eingesetzt, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung SelRO Tubula Modul TM 1228 von der Firma Membrane Products Kiryat Weizmann Ltd., Rehovot/Israel angeboten wird. Die eingesetzte Membran hat die Spezifizierung MPT-34.

[0046] Das Membranrohr eines Rohrmoduls weist etwa einen Durchmesser von 10 mm auf, der Stützkörper besteht aus einem perforierten, porösen rohrförmigen Stützkörper, auf dem die Membranfolie MPT-34 aufgelegt ist.

[0047] Ein solches Modul wird im Querstromprinzip

geführt, d.h. die Fräsbadlösung wird, über eine hier nicht dargestellte Pumpe mit einem Druck von 1 - 6 MPa beaufschlagt und in einer Richtung durch das innere Rohr mit einer Geschwindigkeit von 1 - 2 m/s geführt. Unter diesen Bedingungen treten Natriumhydroxid und Wassermoleküle durch die Membran in radialer Richtung hindurch und werden in das sogenannte NaOH-Permeat übergeführt, das dem Fräsbad 10 rückgeführt wird. Die an Wasser und Natriumhydroxid verarmte Fräsbadlösung ist nach Verlassen des Nanofilters 14 an Aluminatkomplex aufkonzentriert. Die Bedingungen sind so gewählt, daß eine Aufkonzentrierung in den Bereich von etwa 50 - 100 g/l Aluminium erfolgt.

[0048] Diese als Al-Konzentrat bezeichnete Flüssigkeit kann nunmehr einem Aufbereitungsprozeß zugeführt werden, der entweder vor Ort oder bei einem Unternehmen, das Aluminium herstellt, durchgeführt werden kann.

[0049] Das Al-Konzentrat wird nach dem bekannten Bayer-Verfahren mit Wasser verdünnt, und gegebenenfalls unter Hinzugabe von entsprechenden Keimen wird das entstandene Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt und abzentrifugiert und als Al-Produkt beispielsweise der Aluminiumherstellung zugeführt.

[0050] Das bei der Abtrennung des ausgefällten $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Filtrieren oder Zentrifugieren verbleibende Filtrat enthält die bei der Aufspaltung des Natriumaluminatkomplexes entstandene Natronlauge und gegebenenfalls noch gelösten nicht gespaltene Natriumaluminatkomplex. Dieses Filtrat kann erneut dem Nanofilter 14 zugespeist werden, dort in das NaOH-Permeat überführt werden und dem Fräsbad 10 rückgeführt werden.

[0051] Somit ist es möglich, bei großtechnischen Anlagen vor Ort das Natriumhydroxid (NaOH) in einem geschlossenen Kreislauf zu führen. Bedenkt man, daß bei einem Flugzeughersteller etwa 1.200 t Natriumhydroxid pro Jahr in Fräsbädern verwendet werden, wird die wirtschaftliche Dimension der Rückgewinnung und Rückführung von Natronlauge deutlich.

[0052] An Hand des Diagramms von Fig. 2 ist die vorteilhafte Verfahrensführung noch deutlicher ersichtlich. Das Fräsbad 10 von Fig. 1 wird so betrieben, daß die Konzentration an Natronlauge bei etwa 120 g/l liegt, die Konzentration an gelöstem Aluminium etwa im Bereich von 10 g/l liegt. Durch die Nanofiltration und die ständige Rückführung an entstandenem NaOH-Permeat können diese Badbedingungen andauernd aufrecht erhalten werden. In diesem Bereich sind optimale Ätz- bzw. Fräsergebnisse zu erzielen, d.h. die Fräsgeschwindigkeit ist nicht so hoch, daß große Teile während des Eintauchvorganges unterschiedlich geätzt werden, die Fräsgeschwindigkeit ist aber noch ausreichend und wünschenswert hoch.

[0053] Bei der Nanofiltration wird die Konzentration an Aluminium erhöht, wie das durch den horizontalen Pfeil nach rechts angedeutet ist. Man landet in dem dargestellten Ausführungsbeispiel bei einer Aluminiumkon-

zentration von etwa 75 g/l. In diesem Zustand ist bereits etwa 70 - 80 % der im Fräsbad enthaltenen Natronlauge entnommen worden und in das NaOH-Permeat übergeführt worden.

[0054] Es wird zunächst ein Verdünnungsschritt mit Wasser durchgeführt, so daß diese Lösung entsprechend relativ an Natrium und Aluminium (in Form des gelösten Aluminatkomplexes) verarmt.

[0055] Anschließend wird durch Hinzugabe von Keimen das Aluminiumhydroxid ausgefällt und das ausgefällte Aluminiumhydroxid abfiltriert oder beispielsweise abzentrifugiert. Das entstandene Filtrat enthält neben Restmengen des noch ungespaltenen Natriumaluminatkomplexes Natronlauge, die bei der Spaltung des Komplexes entstanden ist, das heißt, es wird wieder zuvor gebundene Natronlauge frei.

[0056] Dieses Filtrat wird wieder der Nanofiltration zugeführt, es wird dabei so gesteuert, daß das Natriumhydroxid-Permeat so weit verdünnt wird, daß die Verdampfungsverluste des Fräsbades ausgeglichen werden.

[0057] Der beschriebene Verdünnungsschritt wird deswegen zunächst ausgeführt, da ein direktes Aufspalten der hochkonzentrierten Aluminatlösung zu einer Natriumhydroxidkonzentration im Filtrat führen würde, die wesentlich höher ist als die im Bad gewünschte Lösung.

[0058] Durch die Rückführung des Filtrats nach der Fällung des Aluminiumhydroxides können die restlichen 20 - 30 % der im Fräsbad enthaltenen Natronlauge rückgewonnen und dem Kreislauf zurückgeführt werden, so daß letztendlich keine Natronlauge verbraucht wird.

[0059] Es ist einleuchtend, daß dieses Verfahren steuerungstechnisch sehr einfach zu erfassen ist, es braucht lediglich die Aluminiumkonzentration gemessen werden und dann entweder laufend oder batchweise das Gemisch aus dem Fräsbad abgeführt werden.

[0060] In Fig. 2 ist mit der gestrichelten Sägezahnkurve eine konventionelle Badführung dargestellt.

[0061] Beginnt man am linken oberen Ende der Sägezahnkurve, so ist ersichtlich, daß bei Badkonzentrationen mit etwa 150 g Natriumhydroxid pro Liter Lösung ausgegangen wird. Durch Reaktion mit dem Aluminiumwerkstück nimmt die Konzentration an Natronlauge ab und die Konzentration an gelöstem Aluminium zu, bis beispielsweise auf einen Wert im Bereich von 20 g/l Aluminium. Durch äußere Hinzugabe von Natriumhydroxid zum Fräsbad steigt dessen Konzentration wieder sprunghaft an und es geht der Fräsprozeß weiter, wobei wieder Natronlauge verbraucht wird und laufend die Konzentration an Aluminium im Fräsbad ansteigt. Bei Erreichen einer Konzentration von 30g Aluminium pro Liter Fräsbad wird erneut Natronlauge hinzugegeben, in diesem Zustand wird ein solches Bad bereits als ein schlechtes Bad bezeichnet. Es kann dann bis an die Sättigungskurve herangefahren werden und dadurch bei diesen Bedingungen etwa maximal eine Konzentration von knapp 50 g/l Aluminium erreicht werden. Hier be-

steht aber schon die Gefahr, daß Ausfällungen stattfinden, da schon sehr nahe im Grenzbereich der Sättigung gearbeitet wird. Es ist ersichtlich, daß die Steuerung über die Sägezahnkurve erhebliche meßtechnische Apparaturen notwendig macht, die wesentlich aufwendiger sind als bei der Erfassung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0062] Mit der beschriebenen Badführung kann durch Arbeiten bei jeweils optimalen Fräsbedingungen eine Verdoppelung der Abtragsleistung von etwa 1 mm pro Stunde auf etwa 2 mm pro Stunde Materialstärke erzielt werden.

[0063] Ferner wird eine erhebliche Verminderung der Ausfallzeiten zur Baderneuerung festgestellt, bei dem Betrieb entsprechend der Sägezahnkurve bestehen etwa 30 % Ausfallzeiten, um nämlich das komplette Bad auszutauschen und durch ein frisches zu ersetzen, den Bodenkörper aus bereits angefallenem $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu entfernen und um zyklisch Natronlauge zuzugeben.

[0064] Aufgrund der exakten Betriebsweise bei idealen Bedingungen ist es möglich, sehr nahe an die optimale Frästiefe steuerungstechnisch heranzugeraten, vorher waren allenfalls 90 % der optimalen Frästiefe zu erreichen, wobei iterative Meßverfahren durchgeführt werden mußten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben von Aluminium-Fräsbädern,

a) bei dem ein zu fräsendes Aluminium-Werkstück in ein alkalisches Fräsmedium enthaltendes Fräsbad eingetaucht wird,

b) durch eine chemische Reaktion zwischen Aluminium und Fräsmedium das Aluminium oxidiert und in einen löslichen Aluminat-Komplex übergeführt wird,

c) das entstandene Gemisch einer Trennung unterzogen wird, durch die überschüssiges Fräsmedium vom Aluminat-Komplex abgetrennt wird,

d) das rückgewonnene Fräsmedium wieder zum Betreiben von Fräsbädern eingesetzt wird, und

e) der Aluminat-Komplex einem Aufbereitungsprozeß unterworfen wird,

dadurch gekennzeichnet,

f) **daß** dem Fräsbad ein Gemisch aus gelöstem komplexierten Aluminium-ionen und Fräsmedium bei einer Konzentration an gelöstem komplexiertem Aluminium-ionen entnommen wird, die weit unter dessen Sättigungsgrenze liegt,

g) **daß** die Trennung eine Nanofiltration ist, bei der das Fräsmedium unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abgetrennt wird,

h) wobei gleichzeitig eine Aufkonzentration des Rückstandes an komplexiertem Aluminium-ionen stattfindet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem beim Aufbereiten des Aluminat-Komplexes wieder Fräsmedium freigesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** die resultierende Lösung ebenfalls der Nanofiltration zugeführt wird

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufbereitung des Aluminat-Komplexes durch Verdünnen mit Wasser und Fällern sowie Abtrennen des Aluminiums als Hydroxid erfolgt, und die Wasserzugabe so gesteuert wird, daß das bei der Abtrennung resultierende Filtrat Verdampfungsverluste des Fräsba- des ausgleicht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** dem Fräsbad das Gemisch aus gelöstem komplexierten Aluminiumion und Fräsmedium laufend oder batchweise entnommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** alkalischen Fräsbädern zum Auflösen das Gemisch aus Lauge und Aluminatkomplex bei Al-Badkonzentrationen im Bereich von 5 - 20 g/l entnommen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** die Konzentration von Lauge im Bereich von 110 - 150 g/l gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** die Nanofiltration so durchgeführt wird, daß eine Aufkonzentration von Aluminium bis zu 100 g/l, erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, **dadurch gekennzeichnet,** **daß** die Nanofiltration bei Drücken im Bereich von 1 - 6 MPa durchgeführt wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 8,

a) mit einem Fräsbad (10),

b) mit einer Vorrichtung zum Entnehmen und Trennen des im Fräsbad (10) entstandenen Gemisches,

c) mit einer Vorrichtung zur Rückführung des abgetrennten Fräsmediums in das Fräsbad,

d) mit einer Vorrichtung zur Aufbereitung des abgetrennten Gemischrestes,
e) wobei die Vorrichtung zum Trennen ein Nanofilter (14) ist, in dem das Fräsmedium unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abtrennbar ist

dadurch gekennzeichnet,

f) daß der Nanofilter derart gestaltet ist, daß er Aluminat-Komplexe zurückhält, die bei der Reaktion von einem Aluminium-Werkstück mit einem alkalischen Fräsmedium entstehen.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9

dadurch gekennzeichnet,

m) daß der Nanofilter als Membranrohr gestaltet ist, welches von einem zweiten Rohr zur Rückführung des Permeats umgeben ist.

Claims

1. Method for operating aluminium milling baths,

a) in which an aluminium workpiece which is to be milled is immersed in a milling bath containing an alkaline milling medium,

b) a chemical reaction between aluminium and milling medium oxidizes the aluminium and converts it into a soluble aluminate complex,

c) the mixture formed is subjected to a separation step, by means of which excess milling medium is separated from the aluminate complex,

d) the milling medium which has been recovered is reused for operating milling baths, and

e) the aluminate complex is subjected to a treatment process,

characterized

f) in that a mixture of dissolved complexed aluminium ions and milling medium is removed from the milling bath at a concentration of dissolved complexed aluminium ions which is well below its saturation limit,

g) in that the separation step is a nanofiltration step in which the milling medium is separated from the mixture using the reverse osmosis principle,

h) with the residue of complexed aluminium ions being concentrated at the same time.

2. Method according to Claim 1, in which during the treatment of the aluminate complex milling medium is released again, **characterized in that** the resulting solution is likewise fed to the nanofiltration step.

3. Method according to Claim 2, **characterized in that** the treatment of the aluminate complex involves diluting with water and precipitating and separating off the aluminium as a hydroxide, and the addition

of water is controlled in such a way that the filtrate which results during the separation compensates for evaporation losses from the milling bath.

4. Method according to one of Claims 1-3, **characterized in that** the mixture of dissolved complexed aluminium ion and milling medium is removed continuously or batchwise from the milling bath.

5. Method according to one of Claims 1-4, **characterized in that** the mixture of lye and aluminate complex is removed from alkaline milling baths for dissolution purposes at Al bath concentrations in the range from 5-20 g/l.

6. Method according to Claim 5, **characterized in that** the concentration of lye is kept in the range from 110-150 g/l.

7. Method according to one of Claims 1-6, **characterized in that** the nanofiltration step is carried out in such a way that aluminium is concentrated up to 100 g/l.

8. Method according to one of Claims 1-7, **characterized in that** the nanofiltration step is carried out at pressures in the range from 1-6 MPa.

9. Device for carrying out the method according to one of Claims 1-8,

a) having a milling bath (10),

b) having a device for removing and separating the mixture formed in the milling bath (10),

c) having a device for returning the milling medium which has been separated off into the milling bath,

d) having a device for treating the mixture residue which has been separated off,

e) the separation device being a nanofilter (14), in which the milling medium can be separated from the mixture using the reverse osmosis principle,

characterized

f) in that the nanofilter is configured in such a manner that it retains aluminate complexes which are formed when an aluminium workpiece reacts with an alkaline milling medium.

10. Device according to Claim 9, characterized m) in that the nanofilter is configured as a membrane tube which is surrounded by a second tube for returning the permeate.

Revendications

1. Procédé d'exploitation de bains de fraisage d'al-

minium,

- a) dans lequel une pièce en aluminium à fraiser est plongée dans un bain de fraisage qui contient un fluide de fraisage alcalin,
- b) l'aluminium est oxydé par une réaction chimique entre l'aluminium et le bain de fraisage et est transformé en un complexe d'aluminate soluble,
- c) le mélange ainsi obtenu subit une séparation par laquelle le fluide de fraisage en excès est séparé du complexe d'aluminate,
- d) le fluide de fraisage récupéré est réutilisé pour exploiter des bains de fraisage et
- e) le complexe d'aluminate subit une opération de préparation,

caractérisé en ce que

- f) on enlève du bain de fraisage un mélange d'ions d'aluminium complexés en solution et de fluide de fraisage à une concentration en ions d'aluminium complexés en solution qui est située largement en dessous de sa limite de saturation,
- g) la séparation est une nanofiltration dans laquelle le fluide de fraisage est séparé du mélange par recours au principe de l'osmose inverse et
- h) une reconcentration du résidu en ions d'aluminium complexés a lieu en même temps.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lors de la préparation du complexe d'aluminate, on relâche du fluide de fraisage, **caractérisé en ce que** la solution ainsi obtenue subit également la nanofiltration.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la préparation du complexe d'aluminate s'effectue par dilution à l'eau et précipitation ainsi que séparation de l'aluminium sous forme d'hydroxyde, l'appoint d'eau étant contrôlé de telle sorte que le filtrat qui résulte de la séparation compense les pertes par évaporation du bain de fraisage.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le mélange d'ions d'aluminium complexés en solution et de fluide de fraisage est enlevé du bain de fraisage en continu ou de manière discontinue.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** pour la dissolution, on enlève des bains de fraisage alcalins le mélange de lessive et de complexe d'aluminate à des concentrations de bain en Al comprises dans la plage de 5 à 20 g/l.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en**

ce que la concentration de lessive est maintenue dans la plage de 110 à 150 g/l.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la nanofiltration est conduite de manière à obtenir une reconcentration en aluminium qui peut atteindre 100 g/l.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la nanofiltration est conduite à des pressions comprises dans la plage de 1 à 6 MPa.

9. Dispositif en vue de la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

- a) avec un bain de fraisage (10),
- b) avec un dispositif de soutirage et de séparation du mélange obtenu dans le bain de fraisage (10),
- c) avec un dispositif de renvoi dans le bain de fraisage du fluide de fraisage séparé,
- d) avec un dispositif de préparation du résidu séparé du mélange,
- e) le dispositif de séparation étant un nanofiltre (14) par lequel le fluide de fraisage peut être séparé du mélange par recours au principe de l'osmose inverse,

caractérisé en ce que

- f) le nanofiltre est configuré de manière à retenir les complexes d'aluminate qui sont produits lors de la réaction d'une pièce en aluminium et d'un fluide de fraisage alcalin.

10. Dispositif selon la revendication 9, **caractérisé en ce que**

- m) le nanofiltre est configuré sous la forme d'un tube à membrane qui est entouré par un deuxième tube destiné à renvoyer le perméat.

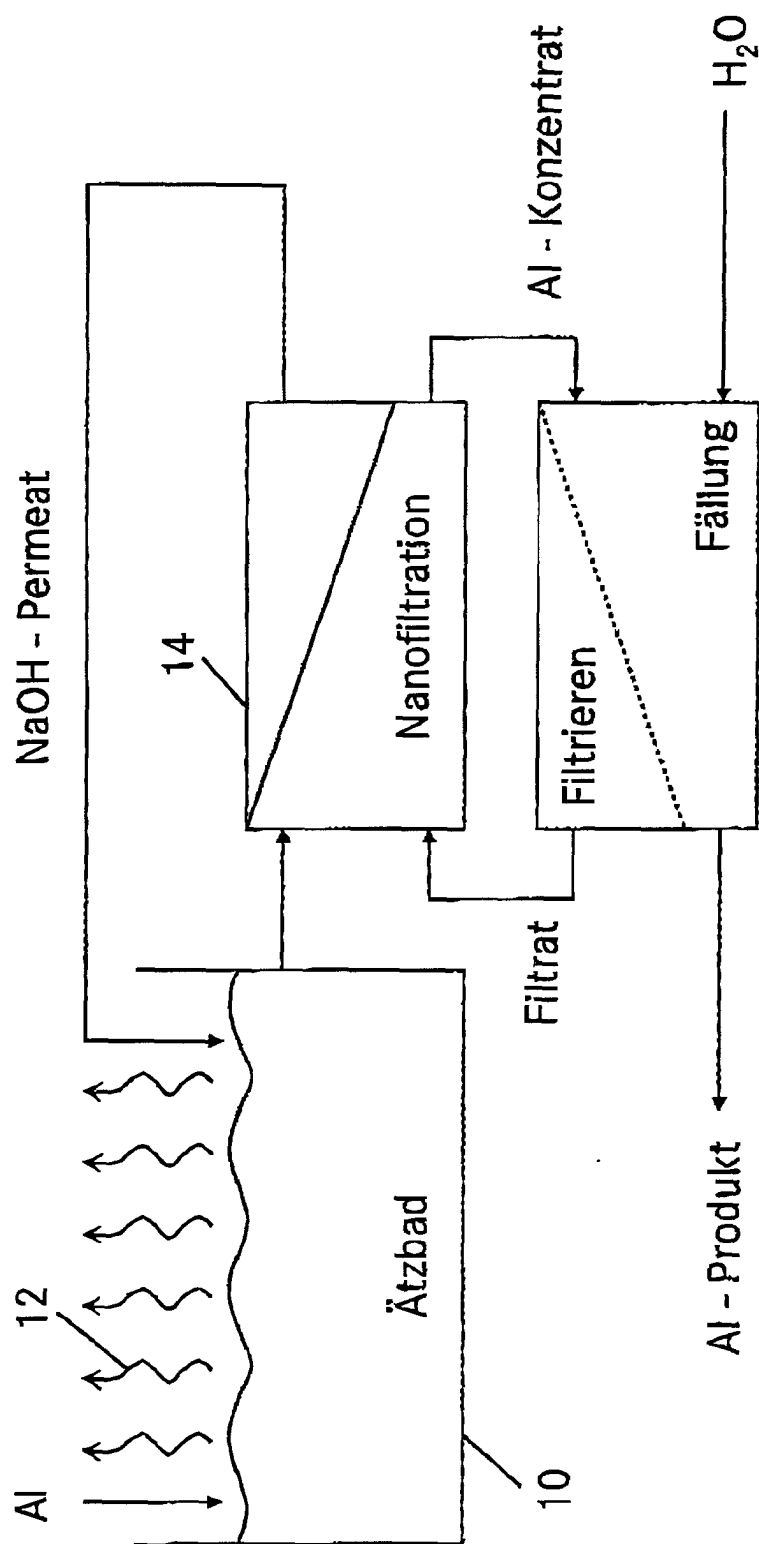


FIG. 1

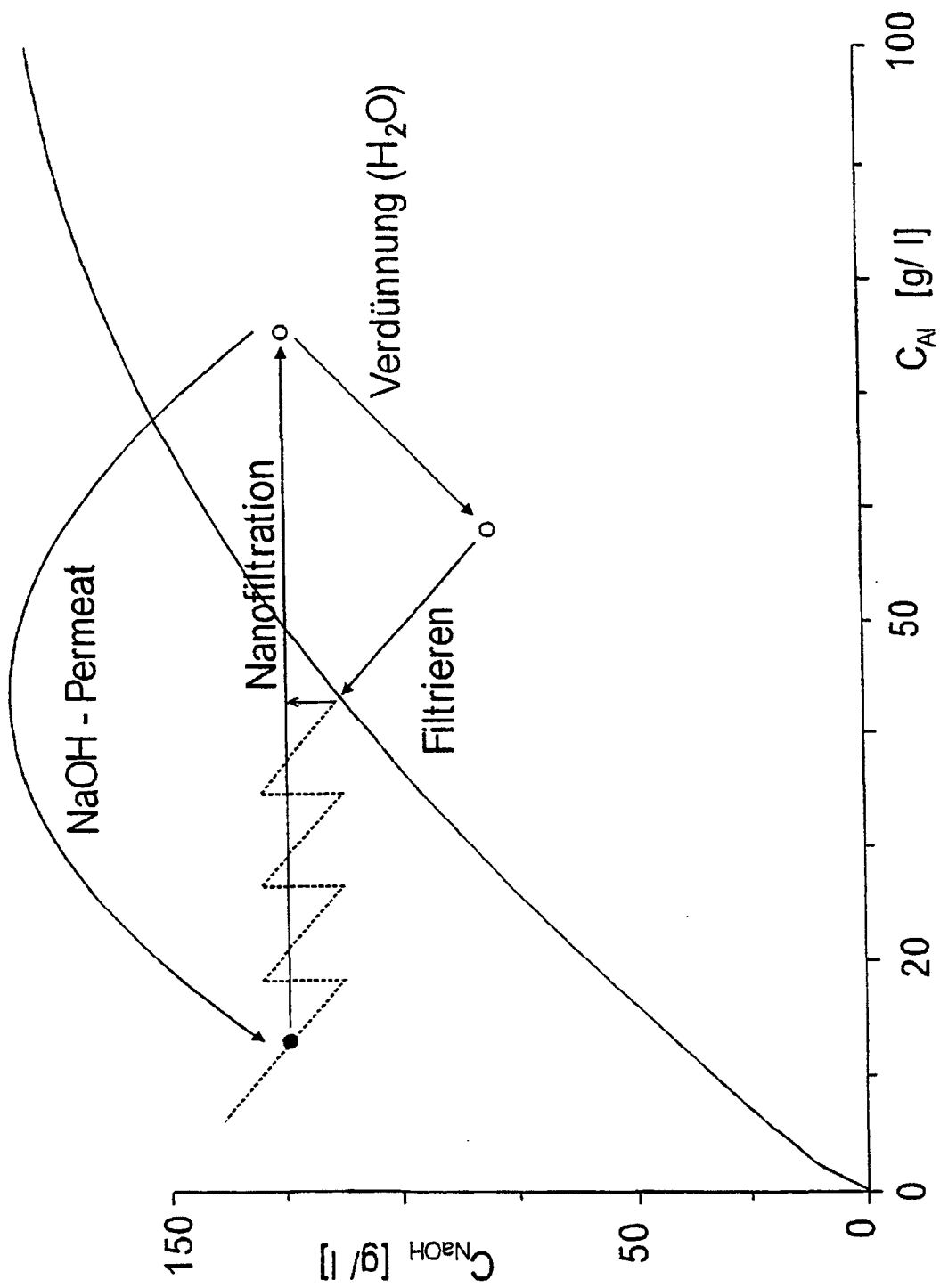


FIG. 2