



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 40 08 379.9-45
22 Anmeldetag: 15. 3. 90
43 Offenlegungstag: 19. 9. 91
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 1. 92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Josef Gartner & Co, 8883 Gundelfingen, DE

74 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing., Dr. rer. nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

72 Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS	43 977
DE-OS	28 50 694
US	39 09 405
US	29 75 041
EP	01 57 190 A1

54 Verfahren und Anlage zum Regenerieren von alkalihaltigen Aluminiumbeizlösungen

DE 40 08 379 C 2

DE 40 08 379 C 2

Patentansprüche

1. Verfahren zum Regenerieren von alkalihaltigen Aluminiumbeizlösungen zur Rückgewinnung von Aluminiumhydroxid, bei dem man eine Alkalihydroxid, Aluminat sowie einen Komplexbildner und weitere Additive enthaltende Beizlösung mit Hilfe einer ersten Überführungsstrecke aus einem Beizbad in eine aus mindestens einem Reaktor bestehende Reaktorstrecke überführt und dort Aluminium als Aluminiumhydroxid ausfällt, wobei sich die Beizlösung im Beizbad auf einer höheren Temperatur befindet als in der Reaktorstrecke, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
- a) die Konzentration an Aluminat, Alkali und Komplexbildner,
 - b) die Temperatur der Beizlösung im Beizbad und
 - c) das Temperaturgefälle der Beizlösung vom Beizbad zur Reaktorstrecke so einstellt, daß
 - d) die Beizlösung im Beizbad bezüglich der Ausfällung von Aluminiumhydroxid untersättigt oder metastabil übersättigt, in der Reaktorstrecke jedoch instabil übersättigt ist, wobei
 - e) in der Beizlösung im Beizbad folgende Konzentrationen vorliegen:
- | | |
|--|----------------|
| Aluminat, angegeben als Al | 30 bis 60 g/l |
| Alkalihydroxid, angegeben als äquivalentes Natriumhydroxid | 30 bis 60 g/l |
| Komplexbildner, angegeben als äquivalentes Gluconat | 0,1 bis 5 g/l, |
- und wobei,
- f) die Temperatur der Beizlösung 40 bis 90°C, und das Temperaturgefälle der Beizlösung vom Beizbad zur Reaktorstrecke 5 bis 70°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Beizlösung in der Reaktorstrecke bekeimt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Bekeimung bei hoher Keimdichte unter intensivem Rühren durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Bekeimung mit Gibbsit durchführt.
5. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Überführung der Beizlösung in die Reaktorstrecke als körperlose Einführung durchführt.
6. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die in die erste Überführungsstrecke überführte Beizlösung bekeimt.
7. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die erste Überführungsstrecke zwischen Beizbad und Reaktorstrecke wärmeisoliert und beheizt ausführt.
8. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man es kontinuierlich ausführt.
9. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die beim Ausfällen von Aluminiumhydroxid anfallende Base zum Beizbad zurückführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die alkalische Lösung vor dem Rückführen in das Beizbad filtriert.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den vorhergehenden Ansprüchen mit
- a) einem eine Beizlösung aufnehmenden Beizbad (10) und
 - b) einer ersten Überführungsstrecke (12) zur Überführung der Beizlösung in eine aus mindestens einem Reaktor (20, 30) bestehende Reaktorstrecke, **gekennzeichnet durch**
 - c) eine Heizeinrichtung (11), mit der die Beizlösung im Beizbad (10) auf eine Temperatur von 40 bis 90°C beheizbar ist, so daß sie sich auf einer im Bereich von 5 bis 70°C liegenden höheren Temperatur befindet als in der Reaktorstrecke.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Überführungsstrecke (12) gegen Wärmeverlust isoliert und/oder beheizbar ausgeführt ist.
13. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 12, **gekennzeichnet durch** eine körperlose Überführung der Beizlösung in die Reaktorstrecke ermöglichende trichterförmige Einlaßanordnung (21).
14. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens der erste Reaktor durch eine darin angeordnete Rührereinrichtung (22) als gerührter Reaktionsbehälter (20) ausgeführt ist.
15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 14, **gekennzeichnet durch** mindestens einen mit einer zweiten Überführungsstrecke (23) mit dem Reaktionsbehälter (20) verbundenen Sedimentationsbehälter (30).
16. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 15, **gekennzeichnet durch** eine von den mindestens einen Sedimentationsbehälter (30) zum Beizbad (10) führende dritte Überführungsstrecke (35).
17. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 16, **gekennzeichnet durch** ein in die dritte Überführungsstrecke (35) eingebautes Filter (36).

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Monat März 90 Datum	Reaktor I					Reaktor II					Bemerkungen			
	NaOH g/l	Al g/l	Leitwert mS/cm	Sediment ml/l	Zufluß aus Beize cbm/Tag	Entnahme Kristalle cbm	NaOH g/l	Al g/l	Leitwert mS/cm	Sediment ml/l	Zufluß aus Beize cbm/Tag	Entnahme Kristalle cbm	R I	R II
01.	58,5	28,5	140,5	50	0,66	0	62,5	28,7	148,0	0	0,66	0		Rührer Reaktor I stehen geblieben repariert
02.	57,9	31,2	136,7	40	1,02	0	58,4	30,8	139,3	0	1,02	0		
03.					1,18						1,18			
04.					1,18						1,18			
05.	54,0	32,8	123,3	50	1,18	0	59,4	32,7	124,4	0	1,18	0		Rührer Reaktor I am Wochenende ausge- fallen
06.	56,5	34,2	127,0	20	1,08	0	57,9	34,5	126,2	0	1,08	0		
07.	53,4	37,7	119,2	20	0,94	0	53,6	35,8	127,7	0	0,94	0,10		30 cm Beizbadverlust Rührer morgens ge- standen
08.														
09.														
10.														
11.														
12.														
13.														
14.														
15.														
16.														

Bereich von Keimbildung befinden:

- die Beizlösung sollte Komplexbildner in einer Menge enthalten, die die Keimbildung verzögern, aber das Kristallwachstum nicht behindern;
- die Temperaturen des Bades und wenigstens des ersten Reaktors (Reaktionsbehälter) sollten — bevorzugt bei einem vorgewählten und optimierten Temperaturgradienten — einen Temperaturunterschied von etwa 10 bis 40°C aufweisen;
- wenigstens im Reaktionsbehälter sollte in der Reaktionszeit eine hohe Keimdichte, d. h. eine hohe Keimzahl im Verhältnis zur Lösung bestehen;
- in mindestens einem Sedimentationsbehälter erfolgt ein Absetzen des im Reaktionsbehälter gebildeten Aluminiumhydroxids, wobei im allgemeinen im Sedimentationsbehälter eine Nachreaktion stattfindet;
- die gewonnene Base wird als hochalkalische Lösung in Höhe der Flüssigkeitsoberfläche des Sedimentationsbehälters abgezogen und nach Filtrieren in das Beizbad zurückgeführt (Recycling), wobei das Zwischenschalten eines weiteren Sedimentationsbehälters möglich ist.

2. Die Vorrichtung

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung (Anlage) weist ein Beizbad auf, in dem Beizlösung auf die Temperaturen gemäß Anspruch 1 beheizbar ist. Vom Beizbad führt eine Überführungsstrecke zu einer aus mindestens einem Reaktor bestehenden Reaktorstrecke. Die erste Überführungsstrecke stellt z. B. eine Rohrleitung dar und ist bevorzugt gegen Wärmeverlust isoliert und/oder beheizbar ausgeführt.

Der Übergang der Überführungsstrecke in die Reaktorstrecke erfolgt bevorzugt so, daß das Überführungrohr nicht in den Flüssigkeitsspiegel der Reaktorstrecke eintaucht (körperlose Überführung). Bevorzugt endet die Überführungsstrecke deshalb unmittelbar über einem trichterartigem Einführungselement, welches oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des ersten Reaktors angebracht ist.

Die Reaktorstrecke besteht aus mindestens einem Reaktor, wobei eine Anordnung aus einem ersten gerührten Reaktor (Reaktionsbehälter) und einem darauffolgenden ungerührten Sedimentationsbehälter bevorzugt ist. Zwischen dem (ersten) Reaktionsbehälter und dem Sedimentationsbehälter kann jedoch ein weiterer gerührter Reaktionsbehälter angeordnet sein. Das Volumen des Reaktionsbehälters beträgt bevorzugt ein Drittel bis die Hälfte des Volumens des Beizbades. Das Reaktorvolumen stellt einen zusätzlichen Steuerparameter für das Verfahren dar, weil damit die Verweildauer der Reaktorlösung im Reaktor beeinflusst werden kann. Eine Verweildauer von 36 bis 60 Stunden ist dabei bevorzugt. Weiterhin stabilisiert das Reaktorvolumen die Temperatur des Reaktorinhaltes. Der Reaktionsbehälter weist eine Rührvorrichtung auf, mit der der Reaktorinhalt intensiv rührbar ist. Eine hohe und möglichst schlanke Gestalt des Reaktionsbehälters ist bevorzugt, weil hierdurch ein einfacheres und effektiveres Rühren ermöglicht und auch die nachfolgende Sedimentation verbessert werden.

Vom Reaktionsbehälter führt eine zweite Überführungsstrecke zum Sedimentationsbehälter, wobei die zweite Überführungsstrecke im Sedimentationsbehälter bevorzugt über einen seitlichen Wanddurchbruch in einer Höhe knapp oberhalb der Phasengrenze Sediment/Flüssigkeit endet.

Der Sedimentationsbehälter hat ein Volumen ähnlich dem des Reaktionsbehälters und kann eine dritte Überführungsstrecke aufweisen, mit der die über dem Sediment stehende klare Alkalilösung möglichst nahe der Flüssigkeitsoberfläche des Sedimentbehälters abgezogen werden kann. Bevorzugt wird diese Übertragungsstrecke zurück zum Beizbad (Recycling), geführt, wobei ein Filter zwischengeschaltet sein kann.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung beispielhaft weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Anlage mit einem Beizbad 10, welches mit einer Heizeinrichtung 11 ausgerüstet ist. Aus dem Beizbad 10 führt eine erste Übertragungsstrecke 12, die wärmeisoliert ausgeführt oder beheizbar sein kann. Die Übertragungsstrecke mündet über eine trichterförmige Einlaßordnung 21 in einen Reaktionsbehälter 20, der mit einer Röhreinrichtung 22 versehen ist. Die Röhreinrichtung 22 kann auch unter einem Winkel von etwa 45° seitlich von unten durch die Seitenwand des Reaktionsbehälters 20 geführt sein. Im Reaktionsbehälter 20 steht die Reaktionslösung bis zu einem Flüssigkeitsspiegel 24.

Die Flüssigkeitsentnahme aus dem Reaktionsbehälter 20 erfolgt mit Hilfe einer zweiten Überführungsstrecke 23. Die zweite Überführungsstrecke 23 mündet in einen Sedimentationsbehälter 30 durch eine seitliche Wanddurchführung knapp oberhalb der Phasengrenze 34, die von der Flüssigkeit 32 und dem Sediment 31 gebildet wird. Der Inhalt des Sedimentationsbehälters 30 hat einen Flüssigkeitsspiegel 33, in dessen unmittelbarer Höhe oder allenfalls knapp darunter eine dritte Überführungsstrecke 35 zum Ableiten der klaren Flüssigkeit 32 angeordnet ist. Die dritte Überführungsstrecke 35 führt zurück zum Beizbad 10, wobei ein Filter 36 und bevorzugt eine Meßstrecke 37 zwischengeschaltet sein können. Eine Entnahmestelle für Aluminiumhydroxid ist mit 38 bezeichnet.

Die Förderung der Medien erfolgt durch herkömmliche Förderpumpen. Parallel zu dem in der Figur gezeigten Reaktionsbehälter 20 kann ein zweiter Reaktionsbehälter zum wahlweisen Betrieb geschaltet sein.

In der hier gezeigten beispielhaften Ausführungsform hat das Beizbad 10 ein Volumen von etwa 12 Kubikmetern und der Reaktions- bzw. der Sedimentationsbehälter 30 ein Volumen von jeweils etwa 8 Kubikmetern.

Ein Beispiel für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellen die Meßwertprotokolle für die Betriebszeit der Anlage für die Zeit vom 01. bis 07. März 1990 dar, in denen mit Reaktor I der Reaktionsbehälter 20 und mit Reaktor II der Sedimentationsbehälter 30 gemeint ist. Die Konzentrationen an NaOH und Aluminium im Beizbad ("Beize") betragen dabei 43,4 bis 56,0 g/l bzw. 33,2 bis 40,5 g/l, die an Gluconat 0,9 bis 1,2 g/l. Obwohl also relativ wenig Komplexbildner zugegen ist, konnte kein Ausfällen von Aluminiumhydroxid im Beizbad beobachtet werden.

In der Reaktorstrecke erfolgt das Ausfällen von Aluminium als Aluminiumhydroxid durch Schaffung von Bedingungen, bei denen die Reaktorlösung instabil übersättigt ist. Dazu dient ein Temperatursprung zwischen dem Beizbad und der Reaktorstrecke. Wie bereits ausgeführt, befindet sich die Beizlösung im Beizbad, bevorzugt auf einer Temperatur von 40 bis 90°C, weshalb man die Reaktorstrecke auf einer niederen Temperatur halten muß. Erfindungsgemäß besteht ein Temperatursprung bzw. optimierter Temperaturgradient zwischen Beizbad und Reaktorstrecke in Gestalt eines Temperaturunterschieds in Höhe von 5 bis 70°C, bevorzugt von 10 bis 40°C.

Wählt man die Temperatur der Reaktorlösung (absolut gesehen) zu niedrig, so kann dies aufgrund verzögerter Keimbildung zu schlechter Kristallisation führen. Nach bisherigen Erkenntnissen hängt dies damit zusammen, daß sowohl die Keimbildung als auch das Aufwachsen von Aluminiumhydroxid auf vorhandenen Keimen einer Diffusionskontrolle unterliegen und damit temperaturabhängig sind. Wählt man die Temperatur der Reaktorlösung zu tief, gelingt es in Lösung befindlichem Aluminiumhydroxid nicht (oder u. U. nur mit zu geringer Geschwindigkeit), zum Keim zu gelangen und durch Aufwachsen größere und fällungsfähige Aggregate zu bilden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Fällungsvorgang in der Reaktorstrecke durch Beimpfen begünstigt und beschleunigt. Unter "Beimpfung" wird nachfolgend das Vorhandensein von Kristallkeimen verstanden. Dabei ist ein Einbringen von Keimen von außen her im allgemeinen nur beim Anfahren der Anlage erforderlich; wenn die Anlage eine gewisse Zeit (etwa 24 bis 72 Stunden) in Betrieb war, so entsteht in der Reaktorlösung eine genügende Keimdichte im Sinne eines stationären Gleichgewichts. Durch die Fällung entstehendes kristallines Aluminiumhydroxid wirkt dabei auch weiter als Keim, d. h., das Verfahren wirkt insoweit selbstinitiiierend. Das Verfahren kann jedoch auch so betrieben werden, daß fortlaufend Keime von außen her eingebracht werden, wenn im Gleichgewichtszustand die Keimdichte nicht ausreichend sein sollte. Einen geeigneten von außen einzubringenden Impfstoff stellen kristalline Aluminiumhydroxid-Phasen dar, bevorzugt Gibbsite. Es wurde beobachtet, daß bei Einsatz von Gibbsite als Impfstoff das Aluminiumhydroxid im wesentlichen ebenfalls als Gibbsite ausfällt.

Die Impfstoffmenge sollte bevorzugt 5 bis 500 ml/l, besonders bevorzugt 50 bis 250 ml/l Gibbsiteaufschlammung pro Liter Reaktorlösung betragen. Dabei wurden Fällungsgeschwindigkeiten von bis zu 30 g Aluminium pro Liter und Tag erreicht.

Zum Kristallwachstum sowohl in der Anlaufphase als auch in der späteren stationären Phase ist stets eine hohe Kontaktdichte zwischen Impfstoff bzw. Keim und Flüssigkeit erforderlich. Bevorzugt wird deswegen die Reaktorstrecke intensiv gerührt, wobei es bei einer aus mehreren Reaktoren bestehenden Reaktorstrecke vorteilhaft sein kann, nur den ersten Reaktor zu rühren und den oder die nachgeschalteten Reaktoren ungerührt zu betreiben. In diesem Fall wird nachfolgend der erste Reaktor als Reaktionsbehälter und der zweite bzw. weitere Reaktor als Sedimentationsbehälter bezeichnet.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem Reaktionsbehälter und mindestens einem nachgeschalteten Sedimentationsbehälter durchgeführt. Dabei dient der Reaktionsbehälter im wesentlichen nur der Keimbildung und der Sedimentationsbehälter dem Absetzen der gebildeten Aluminiumhydroxidkristalle. Diese bilden im — ungerührten — Sedimentationsbehälter eine Sedimentationsschicht, die mit einer stark alkalischen wäßrigen Lösung überschichtet ist. Ganz allgemein nimmt die Basenkonzentration und damit der pH-Wert auf dem Weg vom Beizbad über den Reaktionsbehälter bis zum Sedimentationsbehälter zu, weil beim Ausfällen von Aluminiumhydroxid gemäß Gleichung (2) Base gebildet wird.

Beim Beizvorgang werden bei Verwendung von Nitrit und Nitrat als Additive diese durch Aluminium bis zum Ammoniak reduziert. Bei der hohen Alkalikonzentration des Verfahrens gas das Ammoniak aus und macht sich durch seinen Geruch bemerkbar. Aus den Additiven Nitrit und Nitrat werden entsprechend äquivalente Mengen Alkalihydroxid gebildet.

Die Überführung der Reaktorlösung vom Reaktionsbehälter in den Sedimentationsbehälter erfolgt so, daß die Reaktorlösung in den Sedimentationsbehälter zwar unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, jedoch oberhalb der Phasengrenze der Sedimentationsschicht eingeführt wird. Dies kann z. B. durch einen seitlichen Wanddurchbruch im Sedimentationsbehälter geschehen.

Bei der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsform wird das ausgefällte Aluminiumhydroxid durch Abziehen aus der Sedimentationsschicht des Sedimentationsbehälters gewonnen, u. U. mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet und kann einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

Die im Verfahren beim Ausfällen des Aluminiumhydroxids anfallende Base kann durch Abziehen der wäßrigen, hochalkalischen Lösung erhalten werden, die im Sedimentationsbehälter oberhalb der Phasengrenze Sediment/Flüssigkeit entsteht. Dabei ist es bevorzugt, diese alkalische Lösung zum Beizbad zurückzuführen, und zum Beizen von Aluminium weiterzuverwenden (Recycling). Dabei darf die abgezogene alkalische Lösung keine oder möglichst wenig Kristallisationskeime enthalten, weil dies im Beizbad zu unerwünschtem Kristallwachstum von Aluminiumhydroxid führen könnte. Bevorzugt wird die alkalische Lösung deshalb an der Oberfläche der Flüssigkeit im Sedimentationsbehälter abgezogen und vor dem Rückführen in das Beizbad filtriert. Alternativ können auch hinter dem (ersten) Sedimentationsbehälter weitere Sedimentationsbehälter eingesetzt werden. Es ist auch eine Kombination beider Maßnahmen (Filtrieren + weitere Sedimentationsbehälter) möglich.

Der Reaktionsbehälter kann ein-, zwei- oder auch mehrstufig ausgeführt sein. Eine mehrstufige Arbeitsweise ist dann erforderlich, wenn Nachreaktionen auftreten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die derzeit beste und deshalb am meisten bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgende Betriebsparameter gekennzeichnet ist:

— Die Beizlösung im Beizbad sollte bezüglich der Fällung von Aluminiumhydroxid metastabil übersättigt sein und sich knapp unterhalb der Temperaturstabilitätsgrenze befinden; sie sollte sich jedoch noch nicht im

mit einem Gehalt an darin gelöstem Aluminium, wobei die Abfallflüssigkeit in eine neutrale Flüssigkeit umgewandelt wird, die frei von kolloidalem Aluminiumhydroxid ist. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt das Ausfällen von Aluminiumhydroxid unter Kühlung.

Die US-PS 29 75 041 beschreibt ein Verfahren zum Ätzen von Aluminium bzw. Körpern aus Aluminiumlegierungen. Das zu ätzende Material wird bei einer relativ hohen Temperatur mit einer Alkalimetallhydroxidlösung in Kontakt gebracht, wobei sich in einer ersten Zone Alkalimetallaluminat bildet. Die entstehende Lösung wird in eine zweite Zone überführt und abgekühlt, wobei festes hydratisiertes Aluminiumoxid ausfällt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren gemäß der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, bei dem die Ausfällung des Aluminiumhydroxids nicht im Beizbad erfolgt, und mit dessen Hilfe es möglich ist, sowohl das Aluminiumhydroxid als auch die beim Ausfällen entstehende Base mit einfachem verfahrenstechnischem Aufwand und kostengünstig zurückzugewinnen.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 und einer verfahrensgemäßen Vorrichtung gemäß Anspruch 11.

1. Das Verfahren

1.1 Die Beizlösung im Beizbad

Erfindungsgemäß muß die Beizlösung im Beizbad untersättigt oder metastabil übersättigt sein, wobei hierzu die Konzentrationen von Aluminat, Alkali und Gluconat im Beizbad sowie die Temperatur als Steuerparameter eingesetzt werden. Bevorzugt ist dabei eine Betriebsweise bei geringfügig metastabiler Übersättigung. Die Aluminiumkonzentration (angegeben als Aluminium) beträgt 30 bis 60 g/l, bevorzugt 30 bis 45 g/l. Die Gluconatkonzentration beträgt 0,1 bis 5 g/l, bevorzugt 0,5 bis 2 g/l. Die Alkalihydroxidkonzentration liegt im Bereich von 30 bis 60 g/l äquivalentes Natriumhydroxid, bevorzugt im Bereich von 45 bis 55 g/l.

Die Temperatur des Beizbades liegt im Bereich von 40 bis 90°C, bevorzugt im Bereich von 45 bis 55°C.

Überraschend wurde befunden, daß unter diesen Bedingungen im Beizbad keine Ausfällung von Aluminiumhydroxid erfolgt, obwohl relativ hohe Aluminiumkonzentrationen bei relativ niedrigen Konzentrationen des Komplexbildners (Gluconat) vorliegen. Bevorzugt ist deswegen eine Arbeitsweise bei hohen Aluminiumkonzentrationen im Vergleich zur Natriumkonzentration.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Beizlösungen enthalten in erster Linie Alkalihydroxid (z. B. NaOH, KOH oder Gemische davon), Aluminium (als Aluminat) und Komplexbildner. Zur Verbesserung des dekorativen Oberflächenfinish werden außerdem Additive wie Nitrat und/oder Nitrit zugesetzt. Die Nitratkonzentrationen liegen dabei bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 25 g/l. Bevorzugte Nitritkonzentrationen sind 5 bis 30 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 25 g/l. Weitere einsetzbare Additive sind Alkalisalze anorganischer Säuren im Konzentrationsbereich von 1 bis 100 g/l, wie z. B. Chlorid, Chlorat, Carbonat und Thiosulfat.

Als Komplexbildner wird bevorzugt Gluconat eingesetzt. Es ist jedoch auch die Verwendung von Sorbit, sonstigen komplexierenden Zuckerderivaten, Phosphonaten sowie von polymeren oder oligomeren Acrylaten möglich.

1.2 Die Überführung der Beizlösung vom Beizbad in die Reaktorstrecke (Reaktorlösung)

Die Überführung der Beizlösung vom Beizbad in die Reaktorstrecke muß möglichst so erfolgen, daß dabei ein Ausfällen von Aluminiumhydroxid bereits in der ersten Überführungsstrecke vermieden wird, weil dies zu Verstopfung, bei zu geringen Gehalten an Komplexbildner auch zu sogenannter "Versteinerung" in der ersten Überführungsstrecke führen kann. Bevorzugt wird deswegen in der ersten Überführungsstrecke die Temperatur des Beizbades im wesentlichen aufrechterhalten. Dies kann beispielsweise mit Hilfe einer Wärmeisolierung erreicht werden. Es kann jedoch auch mit einer Zusatzheizung für die erste Überführungsstrecke gearbeitet werden.

Das Einführen der Beizlösung von der ersten Überführungsstrecke in die Reaktorstrecke erfolgt bevorzugt körperlos. Darunter wird eine Arbeitsweise verstanden, bei der die Beizlösung die erste Überführungsstrecke verläßt und im wesentlichen im freien Fall, bevorzugt unter Zwischenschaltung eines Trichters, in die Reaktorstrecke eintritt. Auf diese Weise wird verhindert, daß in der Reaktorstrecke vorhandene Kristallisationskeime gegen die Strömungsrichtung der Beizlösung in die erste Überführungsstrecke eindringen und dort eine Kristallisation auslösen.

Es ist jedoch auch eine umgekehrte Arbeitsweise möglich, bei der die Versteinerung dadurch verhindert wird, daß man in der ersten Überführungsstrecke zwangsweise eine Kristallisation dadurch auslöst, daß Aluminiumhydroxid in feiner Verteilung entsteht, welches nicht zu größeren Aggregaten zusammenwächst und somit nicht zu Versteinerung führt. Dies kann z. B. durch Bekeimung der Reaktionslösung in der ersten Überführungsstrecke erreicht werden. In diesem Fall muß jedoch z. B. — ebenfalls durch körperlose Überführung — dafür gesorgt werden, daß die in die erste Überführungsstrecke eingebrachten Kristallisationskeime nicht in das Beizbad eindringen können.

1.3 Die Beizlösung in der Reaktorstrecke (Reaktorlösung)

Erfindungsgemäß wird die Beizlösung mit Hilfe einer ersten Überführungsstrecke aus dem Beizbad in eine aus mindestens einem Reaktor bestehende Reaktorstrecke überführt. Nachfolgend wird die in die Reaktorstrecke überführte Beizlösung als "Reaktorlösung" bezeichnet.

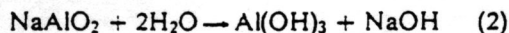
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren von alkalihaltigen Aluminiumbeizlösungen zur Rückgewinnung von Aluminiumhydroxid gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Wenn Aluminiumoberflächen veredelt werden sollen (z. B. durch Eloxieren oder Plattieren), so ist es im allgemeinen erforderlich, diese Oberflächen vorher einer Beizbehandlung zu unterziehen, wobei sowohl saure als auch alkalische Beizlösungen eingesetzt werden können. Im Falle von alkalischen Beizlösungen wird das Aluminium in ein erwärmtes, z. B. Natronlauge enthaltendes Bad getaucht und eine gewisse Zeit darin belassen. Der Beizvorgang besteht im Anlösen der Metalloberfläche durch die Lauge, wobei Aluminium in geringem Umfang unter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht. Insgesamt spielt sich folgende Bruttogleichung ab:



Da Aluminium in gewissem Umfang in Lösung geht, reichert sich das Bad während des Betriebes stetig mit Aluminat an. Die Entsorgung von Beizlösungen, die größere Mengen von Aluminat enthalten, stellt sowohl ein ökologisches als auch ein wirtschaftliches Problem dar. Bisher wurden diese Lösungen unter Verbrauch großer Mengen Säure (die u. U. aus Eloxalbädern verfügbar war) neutralisiert. In der Vergangenheit ist jedoch auch in zunehmendem Ausmaß versucht worden, das in der Beizlösung vorhandene Aluminium rückzugewinnen, indem man es als Aluminiumhydroxid ausfällt und erneut als Rohstoff einsetzt. Dies erbringt auf der Kostenseite den Verkaufswert des kristallin gewonnenen Aluminiumhydroxids und vermeidet gleichzeitig größere Umweltbelastungen, wie sie z. B. durch Deponierung des normalerweise amorph anfallenden Aluminiumhydroxidschlammes gegeben sind. Weiterhin wird beim Fällen des Aluminiums als Aluminiumhydroxid in stöchiometrischem Umfang die im Beizbad eingesetzte Base zurückgewonnen:



Die Wiederverwendung der beim Fällungsvorgang frei werdenden Base im Beizbad ergibt einen weiteren Kostenvorteil und eine weitere Senkung der Umweltbelastung, weil weniger hochalkalisches Abwasser anfällt, welches unter Salzbildung neutralisiert und geklärt werden muß.

Wünschenswert ist somit ein Verfahren, bei dem Natriumaluminat fortlaufend durch Ausfällen in Aluminiumhydroxid überführt wird und die dabei entstehende Base kontinuierlich im Wege des Recyclings im Beizbad wieder verwendet wird. Ein solches Verfahren würde insgesamt nur Wasser verbrauchen und gemäß folgender Bruttogleichung Aluminium unter Freisetzung von Wasserstoff in Aluminiumhydroxid überführen:



Verfahren zur Rückgewinnung von Aluminium aus alkalischen Beizlösungen in Form von Aluminiumhydroxid sind bekannt.

Die DE-PS 43 977 beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminat, bei dem aus im wesentlichen reinen Alkalialuminatlösungen durch Impfen Aluminiumhydroxid ausgefällt wird. Dieses Verfahren wurde später durch Weiterentwicklungen verbessert, wobei jedoch auch die Weiterentwicklungen im wesentlichen reine Aluminatlösungen einsetzen.

Moderne Aluminiumbeizverfahren arbeiten jedoch nicht mit reinen Alkalilösungen, sondern setzen der Beizlösung Additive zu, mit deren Hilfe die gebeizten Aluminiumoberflächen ein besonderes und erwünschtes optisches Aussehen erhalten. Solche Additive sind z. B. Nitrat und Nitrit. Weiter enthalten heute eingesetzte Beizlösungen Komplexbildner, meist in Gestalt von Sorbit, teilweise auch Gluconat, mit deren Hilfe erreicht werden soll, daß Aluminium im Beizbad weitestgehend komplex in Lösung gehalten wird und nicht bereits dort als Aluminiumhydroxid ausfällt. Solche neben Aluminat auch die vorerwähnten Additive enthaltenden Beizlösungen sind zur Verarbeitung mit den vorgenannten Verfahren gemäß DE-PS 43 977 und den durch Weiterentwicklung daraus hervorgegangenen Verfahren nicht geeignet.

Die EP-A1 1 57 190 beschreibt ein Verfahren zur Ausfällung von Aluminiumhydroxid aus Beizbädern, die neben Aluminat auch Additive in Gestalt von Gluconat und Carbonat enthalten. Bei diesem Verfahren erfolgt das Ausfällen des Aluminiumhydroxids jedoch unmittelbar im Beizbad. Eine solche Arbeitsweise ist aus verschiedenen Gründen nachteilhaft. Zunächst kann nicht verhindert werden, daß sich ausfallendes Aluminiumhydroxid auf den zu beizenden Aluminiumstücken absetzt, was zu unerwünschter Fleckenbildung auf der Aluminiumoberfläche führt. Außerdem ist es erforderlich, das ausgefallene Aluminiumhydroxid fortlaufend entweder kontinuierlich oder chargenweise aus der Beizlösung des Bades herauszufiltern.

Die DE-OS 28 50 694 offenbart ein Verfahren zur beträchtlichen Verlängerung der Betriebslebensdauer einer Lauge zum Ätzen von Aluminium durch Regulieren des Gehaltes des gelösten Aluminiums in der Lauge, wobei das Aluminium mit einem wäßrigen Natriumhydroxid geätzt wird. Die wesentlichen Verfahrensschritte sind das Füllen eines Tanks mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung, das Ätzen von Aluminium in dieser Lösung, das Einführen eines Teils der gelösten Aluminium enthaltenden Ätzlösung in einen Reaktionskessel und das Behandeln mit Aluminiumoxid, wobei gelöstes Aluminium als Aluminiumoxid ausgefällt wird. Das Ätzen findet dabei bei einer Temperatur im Bereich von 43 bis 63°C statt, wogegen die Lösung im Reaktionskessel eine Temperatur von > 49°C, bevorzugt von 54 bis 65°C, aufweist. Grundsätzlich liegt somit ein steigender Temperaturgradient vom Ätzbad zum Reaktionskessel vor, in dem Aluminiumoxid ausgefällt wird.

Die US-PS 39 09 405 beschreibt ein Verfahren zum Behandeln einer sauren oder alkalischen Abfallflüssigkeit

