(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 732 041**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **96 01854**

(51) Int Cl⁶ : C 25 F 7/02, 1/06

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 15.02.96.

(30) **Priorité** : 15.02.95 AT 26895.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 27.09.96 Bulletin 96/39.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *ANDRITZ PATENTVERWALTUNGS GESELLSCHAFT MBH GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKER HAFTUNG.*

(72) **Inventeur(s) :** STARCEVIC JOVAN et BRAUN EDGAR.

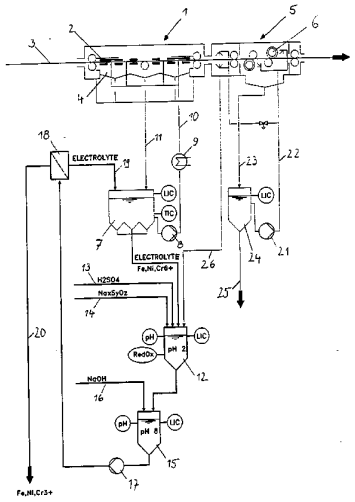
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** CABINET BRUDER.

(54) PROCEDE DE REGENERATION D'ELECTROLYTES ET EN PARTICULIER DE NA2SO4 PROVENANT DU DECAPAGE D'UN ACIER INOXYDABLE ET EN PARTICULIER DE BANDES D'ACIER INOXYDABLE.

(57) La présente invention concerne un procédé de régénération d'électrolytes et en particulier de Na_2SO_4 provenant du décapage d'un acier inoxydable et en particulier de bandes d'acier inoxydable.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on ajoute $Na_xH_yS_zO_v$ dans une solution acide ce qui amène Cr^{6+} à être réduit en Cr^{3+}, les valeurs des suffixes allant pour x de zéro à 2, pour y de zéro à 2, pour z de 1 à 6 et pour v de 2 à 6.



FR 2 732 041 - A1

La présente invention concerne un procédé de régénération d'électrolytes et en particulier de Na_2SO_4 provenant du décapage d'un acier inoxydable et en particulier de bandes d'acier inoxydable.

Le procédé "Neolyte", faisant appel à un électrolyte neutre, a été généralement adopté dans le monde entier pour réaliser un décapage électrolytique d'une bande d'acier inoxydable et en particulier d'une bande froide. Dans ce procédé, on réalise le décalaminage de la bande dans une solution de sulfate de sodium, en faisant passer un courant électrique. Au cours de ce procédé, l'électrolyte, en l'occurrence la solution de sulfate de sodium dans ce cas, est enrichi en métaux. Le chrome se dissout sous la forme de chromate (Cr^{6+}) tandis que les autres métaux, tels que le fer et le nickel, sont présents sous la forme d'hydroxydes.

La teneur en métal de l'acide de décapage est maintenue constante grâce à une extraction continue de l'électrolyte à partir du bain de décapage et son remplacement par une solution de sulfate de sodium fraîche. Ceci entraîne des coûts de fonctionnement considérables pour le sulfate de sodium et pour le rejet de la solution d'électrolyte usée.

Par conséquent, le but de l'invention est de réduire à la fois le coût de fonctionnement et l'impact sur l'environnement des installations de décapage mettant en oeuvre le procédé "Neolyte".

Dans le procédé suivant l'invention, ce but est atteint en ajoutant $Na_xH_yS_zO_v$ dans une solution acide ce qui amène Cr^{6+} à être réduit en Cr^{3+}, les valeurs des suffixes allant pour x de zéro à 2, pour y de zéro à 2, pour z de 1 à 6 et pour v de 2 à 6. Grâce à l'ajout de cette substance, Na_2SO_4 est produit dans n'importe laquelle des réactions et peut être aisément recyclé dans le procédé.

Une forme d'exécution avantageuse de l'invention est caractérisée en ce qu'aucun atome étranger n'est introduit dans la solution. Ceci évite la formation d'autres produits réactionnels indésirables en dehors de Na_2SO_4.

Suivant une particularité de l'invention, la réaction a lieu avec un pH compris dans la plage d'environ 2 - 3. La réduction du pH est obtenue d'une manière avantageuse au moyen de H_2SO_4, ce qui signifie également qu'aucun atome étranger n'est introduit dans la solution. L'exécution de la réduction en milieu acide entraîne une accélération de la réaction d'une manière avantageuse.

Une forme d'exécution avantageuse de l'invention est caractérisée par le fait que la solution acide produite est neutralisée par adjonction de NaOH. Cette neutralisation avec NaOH entraîne la production, également au cours de cette étape, de Na_2SO_4 qui peut être aisément recyclé dans le procédé.

Une forme d'exécution avantageuse de l'invention est caractérisée en ce que les hydroxydes métalliques produits par la neutralisation sont séparés de l'acide de décapage (Na_2SO_4) et la solution est recyclée dans le procédé de décapage. Grâce au recyclage de l'acide de décapage, on évite le coût élevé de l'acide de décapage frais et grâce à la séparation des hydroxydes métalliques à partir de l'acide de décapage, on peut déposer ces hydroxydes avec une concentration plus élevée, c'est-à-dire avec une teneur moindre en acide résiduel.

Les réactions possibles sont indiquées ci-après :

1) $3\ Na_2SO_3 + 3\ H_2SO_4 + 2\ H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 5\ H_2O$

2) $6\ Na_2S_2O_3 + 6\ H_2SO_4 + 2\ H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ Na_2S_4O_6 + 8\ H_2O$

3) $3\ Na_2S_2O_5 + 3\ H_2O \Longleftrightarrow 6\ NaHSO_3$

$6\ NaHSO_3 + 2\ H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_3)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 5\ H_2O$

conduisant à

$3\ Na_2S_2O_5 + H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_3)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

4) $3\ Na_2S_2O_4 + 3\ H_2SO_4 + 4\ H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Cr(SO_3)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 7\ H_2O$

5) $3\ Na_2S_2O_6 + H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

Les formules précitées représentent à titre d'exemples des réactions possibles, Cr^{6+} étant réduit en Cr^{3+} et Na_2SO_4 étant formé de nouveau en tant qu'électrolyte neutre dans tous les cas.

On comparera maintenant ci-après le procédé suivant la présente invention au procédé "Neolyte" connu jusqu'à présent, en utilisant un exemple.

Une bande froide de dimensions 1250 mm x 0,8 mm, constituée d'un acier de qualité AISI 304, a été décapée à une vitesse de la bande de 85 m/min. La perte moyenne due au

décapage s'est élevée à 3 g/m². La concentration en Na_2SO_4 a été de 150 g/l et la concentration en Cr^{6+} a été de 5 g/l.

On a obtenu les résultats suivants :

	Procédé 'Neolyte" avec réduction de Cr^{6+}	Procédé suivant l'invention avec régénération dans le procédé "Neolyte"	Différence entre le procédé suivant l'invention et l'état de la technique	Unité
Na_2SO_4	206,6	23,5	-183,1	kg/h
H_2SO_4	33,9	35,4	1,5	kg/h
$Na_2S_2O_5$	18,7	18,9	0,2	kg/h
NaOH	0,0	36,1	36,1	kg/h
Eau pour le procédé "Neolyte"	1775,6	321,3	-1454,3	l/h
Eau de rinçage	1500,0	1500,0	0,0	l/h
Consommation d'acide de décapage jusqu'à la neutralisation	1458,4	792,7	-665,7	l/h
pH de la boue	pH = 2	pH = 8		

Le tableau ci-dessus montre que la consommation de Na_2SO_4 pour le décapage a été notablement réduite. La consommation d'eau a été également réduite d'une manière correspondante. La quantité de boue a été réduite environ de moitié, le pH étant maintenant compris dans la plage neutre. L'économie de chaux pour la neutralisation n'a pas été prise en considération dans le tableau ci-dessus.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution de la présente invention en référence au dessin annexé sur lequel la figure unique illustre un système de décapage avec une régénération dans le procédé "Neolyte".

Sur la figure unique du dessin est représenté un système de décapage électrolytique 1 comportant des paires d'électrodes 2 à travers lesquelles défile une bande métallique 3, cette

bande passant plus particulièrement à travers une section 4 qui est remplie d'un acide de décapage. Un électrolyte neutre du genre Na_2SO_4 est utilisé en tant qu'acide de décapage. Le système de décapage est suivi d'un système de nettoyage 5 qui contient des brosses de nettoyage 6.

L'électrolyte neutre est introduit dans le système de décapage 1 à partir d'une cuve de circulation 7 du système de décapage 1, cet électrolyte étant mis en circulation par une pompe 8 qui est avantageusement réglable et passant à travers un échangeur de chaleur 9 dont la température peut être réglée et une canalisation 10. Ceci peut être réalisé suivant les besoins, de préférence en plusieurs points. L'acide de décapage usé, enrichi de la calamine provenant de la bande métallique 3 ainsi que d'une grande partie des ions Cr^{6+}, en plus du fer et du nickel, est canalisé vers la cuve de circulation 7, par l'intermédiaire d'une canalisation 11. L'électrolyte enrichi en ions métalliques est transféré à la cuve de circulation 7 et ensuite à un réacteur 12. De l'acide sulfurique frais (H_2SO_4) est ajouté, par l'intermédiaire d'une canalisation 13, pour diminuer le pH et un agent réducteur, tel que $Na_2S_2O_5$ pour la réduction de Cr^{6+}, est ajouté par l'intermédiaire d'une canalisation 14. Le pH dans le réacteur 12 est compris dans la plage acide et il est égal par exemple à 2. A la suite de la réaction, Na_2SO_4 est produit en accord avec les formules précitées.

Les produits réactionnels, tels que les hydroxydes de fer et de nickel, sont dirigés vers un étage de neutralisation 15. Pour réaliser la neutralisation, on ajoute NaOH par l'intermédiaire d'une canalisation 16. Le pH dans la cuve de neutralisation 15 est dans la plage neutre c'est-à-dire que le pH est compris entre 8 et 9. La boue (la liqueur mère) dans l'étage de neutralisation 15 est pompée ensuite vers un filtre 18, au moyen d'une pompe 17, et à partir de ce filtre, l'électrolyte, c'est-à-dire la solution de Na_2SO_4 pure est dirigée vers la cuve de circulation 7, par l'intermédiaire d'une canalisation 19 et elle est ainsi recyclée dans le procédé. La phase enrichie en oxydes métalliques est extraite du filtre 18, par l'intermédiaire d'une canalisation 20, en tant que boue et elle peut être ensuite déposée.

De l'eau de rinçage est ajoutée dans l'étage de nettoyage qui fait suite au système de décapage, et ce au moyen d'une pompe 21 et d'une canalisation 22, et elle est pulvérisée sur la bande 3, par exemple à l'entrée de la bande métallique 3 dans l'étage de nettoyage ou à proximité des rouleaux brosses 6. La boue est dirigée vers une cuve de sédimentation 24, par l'intermédiaire

d'une canalisation 23, et elle est extraite ensuite de cette cuve à travers une canalisation 25 pour être déposée. De l'eau de lavage est introduite dans la cuve de réaction 12 par l'intermédiaire d'une canalisation 26.

L'invention n'est pas limitée au type représenté sur la figure et elle peut être réalisée sans la prévision d'un système de nettoyage ou bien encore avec un système de nettoyage conçu d'une manière différente. Egalement, plusieurs systèmes de décapage peuvent être disposés les uns à la suite des autres.

REVENDICATIONS

1. Procédé de régénération d'électrolytes et en particulier de Na_2SO_4 provenant du décapage d'un acier inoxydable et en particulier de bandes d'acier inoxydable, caractérisé en ce qu'on ajoute $Na_xH_yS_zO_v$ dans une solution acide ce qui amène Cr^{6+} à être réduit en Cr^{3+}, les valeurs des suffixes allant pour x de zéro à 2, pour y de zéro à 2, pour z de 1 à 6 et pour v de 2 à 6.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'aucun atome étranger n'est introduit dans la solution.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la réaction a lieu avec un pH compris dans la plage d'environ 2 - 3.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la solution acide produite est neutralisée par adjonction de NaOH.

5. Procédé suivant la revendication 4 caractérisé en ce que les hydroxydes métalliques produits par la neutralisation sont séparés de l'acide de décapage (Na_2SO_4) et la solution est recyclée dans le procédé de décapage.

FIGURE UNIQUE

