



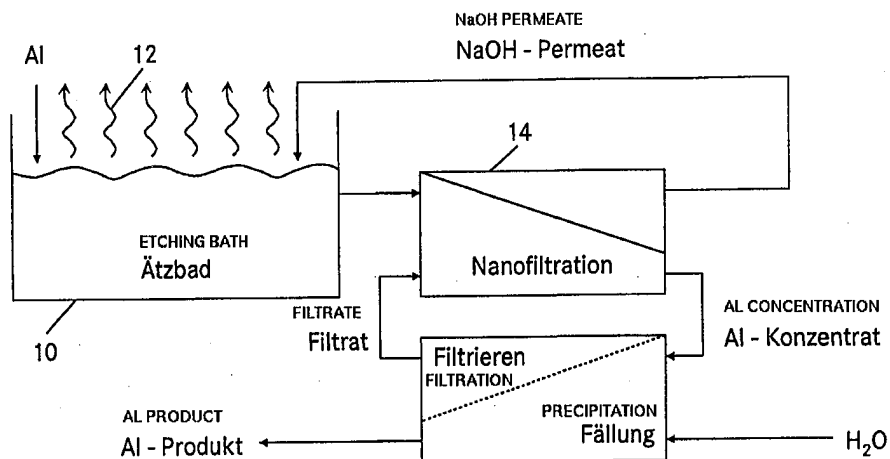
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23F 1/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/41672 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. September 1998 (24.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01388 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1998 (11.03.98)	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 10 563.7 14. März 1997 (14.03.97) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-70546 Stuttgart (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖHR, Karsten [DE/DE]; Ochsensteige 22/2, D-89075 Ulm (DE).		
(74) Anwalt: EINSELE, Rolf, W.; Daimler-Benz Aktiengesellschaft, Intellectual Property Management, Gebäude 17, Sedanstrasse 10, D-89077 Ulm (DE).		

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR OPERATING MILLING BATHS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BETREIBEN VON FRÄSBÄDERN

(57) Abstract

The invention concerns a method of operating a milling bath (10) wherein a metal workpiece to be milled is immersed in a milling bath (10) containing a milling medium, the metal oxidizing owing to a chemical reaction between the metal and milling medium and being transformed into a soluble complex. The resultant mixture is subjected to a separation process which separates the excess milling medium from the complex, the recovered milling medium being used for the further operation of milling baths and the complex being subjected to a preparation process. According to



to the invention, a mixture of dissolved complexed metallic ions and milling medium is removed from the milling bath at a concentration of dissolved complexed metallic ions which is far below the saturation limit thereof. The separation process is a nanofiltration process in which the milling medium is separated from the mixture according to the principle of reverse osmosis, the residue simultaneously being concentrated with complexed metallic ions.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zum Betreiben eines Fräsbades (10) wird ein zu fräsendes metallisches Werkstück in ein Fräsmedium enthaltendes Fräsbad (10) eingetaucht, durch eine chemische Reaktion zwischen Metall und Fräsmedium wird das Metall oxidiert in einen löslichen Komplex übergeführt. Das entstandene Gemisch wird einer Trennung unterzogen, durch die das überschüssige Fräsmedium vom Komplex abgetrennt wird und das zurückgewonnene Fräsmedium wird wieder zum Betreiben von Fräsbädern eingesetzt und der Komplex wird einem Aufbereitungsprozeß unterworfen. Es wird vorgeschlagen, daß dem Fräsbad ein Gemisch aus gelöstem komplexierten Metallion und Fräsmedium bei einer Konzentration an gelöstem komplexierten Metallion entnommen wird, die weit unter dessen Sättigungsgrenze liegt, und daß die Trennung eine Nanofiltration ist, bei der das Fräsmedium unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abgetrennt wird, wobei gleichzeitig eine Aufkonzentration des Rückstandes an komplexiertem Metallion stattfindet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

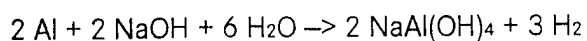
VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BETREIBEN VON FRÄSBÄDERN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren 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.

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

10

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

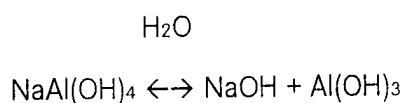


15

Das Aluminium wurde somit oxidiert und in einen wasserlöslichen Aluminatkomplex $Al(OH)_4^-$ übergeführt.

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.

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



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.

Nachteilig an dem eingangs genannten Verfahren ist, daß bei dem Dialyseschritt, also bei der sogenannten diffusionsdialytischen Entfernung der Natronlauge 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.

Um überhaupt eine technisch sinnvolle Aufbereitung des Komplexes durchführen zu können, müssen ausganglich 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.

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
5 Fehlsteuerungen schon im Fräsbad Fällvorgänge stattfinden, was keinesfalls erwünscht ist, da die zu behandelnden Werkstücke dann kontaminiert werden und aufwendige Reinigungsschritte nachgeschaltet werden müssen.

Aus der US-A-5 141 610 ist bekannt geworden, bei der Aufarbeitung von sauren oder
10 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.

15 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.

20 Gerade eine großtechnische wirtschaftliche Aufarbeitung ist aber ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung.

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

Die Umkehrosmose ist nicht ionenselektiv und kann daher nur in Kombination mit einem anderen Verfahren 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
5 hingewiesen.

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.
10

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
15 fräsen.
20

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.
25

Hier setzt nun die Erfindung an und es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein 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.
30

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem Fräsbad ein Gemisch aus gelöstem komplexierten Metallion und Fräsmedium bei einer Konzentration an gelöstem komplexierten Metallion 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 Aufkonzentration des Rückstandes an komplexiertem Metallion stattfindet.

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

- 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
15 Metallion stattfindet.

- 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
20 Moleküle, wie beispielsweise der Metallkomplex, 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 Metallkomplex in der verbleibenden Lösung erhöht wird.

- 25 Es wird bei der erfindungsgemäßen Betreibung des Fräsbad nicht abgewartet, bis in dem Fräsbad eine solche hohe Konzentration an Metallkomplex 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
30 das Fräsmedium und Wasser abgetrennt und somit gleichzeitig der Metallkomplex so aufkonzentriert, daß eine wirtschaftlich sinnvolle Aufbereitung des Komplexes durchführbar ist.

Somit wird die Aufgabe vollkommen gelöst.

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

- 5 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
- 10 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.
- 15 In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung, bei der die Aufbereitung des Komplexes durch Verdünnen mit Wasser und Fällern und Abtrennen des Metalles als Hydroxid erfolgt, wird die Wasserzugabe so gesteuert, daß das bei der Abtrennung resultierende Filtrat den Verdampfungsverlust des Fräsbad ausgleicht.
- 20 Fräsbäder werden oftmals bei hohen Temperaturen, etwa im Bereich von 75 - 80°C geführt, so daß eine erhebliche Menge des Wassers des Fräsbad nach und nach verdampft. Durch Zugabe eines entsprechend verdünnten Filtrates aus dem Aufbereitungsprozeß des Komplexes können der Nanofiltration entsprechende Wassermengen zugeführt werden, die zusammen mit der Natronlauge durch die Membran der Nanofiltration hindurchtreten und
- 25 somit für eine ausreichende Nachführung an Wasser zum Fräsbad sorgen.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird dem Fräsbad das Gemisch aus gelöstem komplexierten Metallion und Fräsmedium entweder laufend oder batchweise entnommen. Je nach Größe der Anlage und den steuerungstechnischen Gegebenheiten kann das Gemisch

30 entsprechend entnommen werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung, nämlich beim Betrieb von alkalischen Fräsbädern zum Auflösen von Aluminium 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
5 beim Eintauchen von sehr großen Teilen kein gleichmäßiges Ätz- bzw. Fräsergebnis erzielt werden kann, da die zuerst eingetauchten Bereiche länger und damit stärker gefräst 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.

10

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.
15

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

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

Wenngleich im Vorangegangenen im wesentlichen zur Erläuterung alkalische Fräsbäder zum
25 Auflösung von Aluminium beschrieben wurden, ist selbstverständlich, daß auch andere Metalle gefräst werden können, die mit alkalischen Medien sich auflösen und entsprechende Komplexe bilden, wie zum Beispiel Zink.

Desgleichen ist auch ein saurer Betrieb von Fräsbändern möglich, in denen die
30 Komplexierung mit dem Anion der Säure erfolgt, beispielsweise bei der Auflösung mit Salzsäure sogenannte Chloro-Komplexe gebildet werden. Auch solche Komplexe sind einer Aufarbeitung zugänglich, durch Verdünnen mit Wasser bzw. durch Alkalisieren können dann wieder die entsprechenden Metallhydroxide ausgefällt werden.

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.

Es zeigen:

- 10 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 Metallkomplex aufgetragen ist, zur Erläuterung der Verfahrensführung.
- 15

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 Wasserdampfmengen 20 12 entweichen.

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

25

Das Aluminium des Werkstückes reagiert mit der Natronlauge unter Bildung von Wasserstoff und einem löslichen Natriumaluminatkomplex, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$.

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.

30

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.

5 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.

10 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.

Ein solches Modul wird im Querstromprinzip geführt, d.h. die Fräsbadlösung wird, über eine
15 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 werde in das sogenannte NaOH-Permeat übergeführt, das dem Fräsbad 10 rückgeführt wird. Die an Wasser und Natriumhydroxid verarmte
20 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.

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

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

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 gespaltenen Natriumaluminatkomplex. Dieses Filtrat kann erneut dem Nanofilter 14 zugespeist werden, dort in das NaOH-Permeat überführt werden und dem Fräsbad 10 rückgeführt werden.

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.

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.

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 Aluminiumkonzentration 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.

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

Anschließend wird durch Hinzugabe von Keimen das Aluminiumhydroxid ausgefällt und das ausgefällte Aluminiumhydroxid abfiltriert oder beispielsweise abzentrifugiert. Das entstan-

dene 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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 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.

- 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.

20

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

- 25 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 30 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 besteht 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
5 entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren.

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.
10

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
15 zuzugeben.

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
20 mußten.

Patentansprüche

1. Verfahren 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
 - 5 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
 - 10 - der Komplex einem Aufbereitungsprozeß unterworfen wird,
dadurch gekennzeichnet,
 - daß dem Fräsbad ein Gemisch aus gelöstem komplexiertem Metallion und Fräsmedium bei einer Konzentration an gelöstem komplexiertem Metallion entnommen wird, die weit unter dessen Sättigungsgrenze liegt,
 - 15 - daß die Trennung eine Nanofiltration ist, bei der das Fräsmedium unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abgetrennt wird,
 - wobei gleichzeitig eine Aufkonzentration des Rückstandes an komplexiertem Metallion stattfindet.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
bei dem beim Aufbereiten des Komplexes wieder Fräsmedium freigesetzt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß die resultierende Lösung ebenfalls der Nanofiltration zugeführt wird
- 5
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Aufbereitung des Komplexes durch Verdünnen mit Wasser und Fällern sowie
Abtrennen des Metalles als Hydroxid erfolgt, und die Wasserzugabe so gesteuert
10 wird, daß das bei der Abtrennung resultierende Filtrat Verdampfungsverluste des
Fräsbades ausgleicht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß dem Fräsbad das Gemisch aus gelöstem komplexierten Metallion und Fräs-
medium laufend oder batchweise entnommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß beim Betrieb von alkalischen Fräsbädern zum Auflösen von Aluminium das
Gemisch aus Lauge und Aluminatkomplex bei Al-Badkonzentrationen im Bereich von
5 - 20 g/l entnommen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
25 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,
30 daß die Nanofiltration so durchgeführt wird, daß eine erhebliche Aufkonzentration
des Metalles, im Falle 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.
- 5 9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 8,
mit einem Fräsbad (10), mit einer Vorrichtung zum Entnehmen und Trennen des im
Fräsbad (10) entstandenen Gemisches zur Abtrennung von überschüssigem Fräs-
medium vom Komplex,
dadurch gekennzeichnet,
- 10 daß die Vorrichtung zum Trennen ein Nanofilter (14) ist, in dem das Fräsmedium
unter Anwendung des Prinzips der umgekehrten Osmose vom Gemisch abtrennbar
ist und gleichzeitig eine Aufkonzentration des Rückstandes an komplexiertem
Metallion stattfindet.

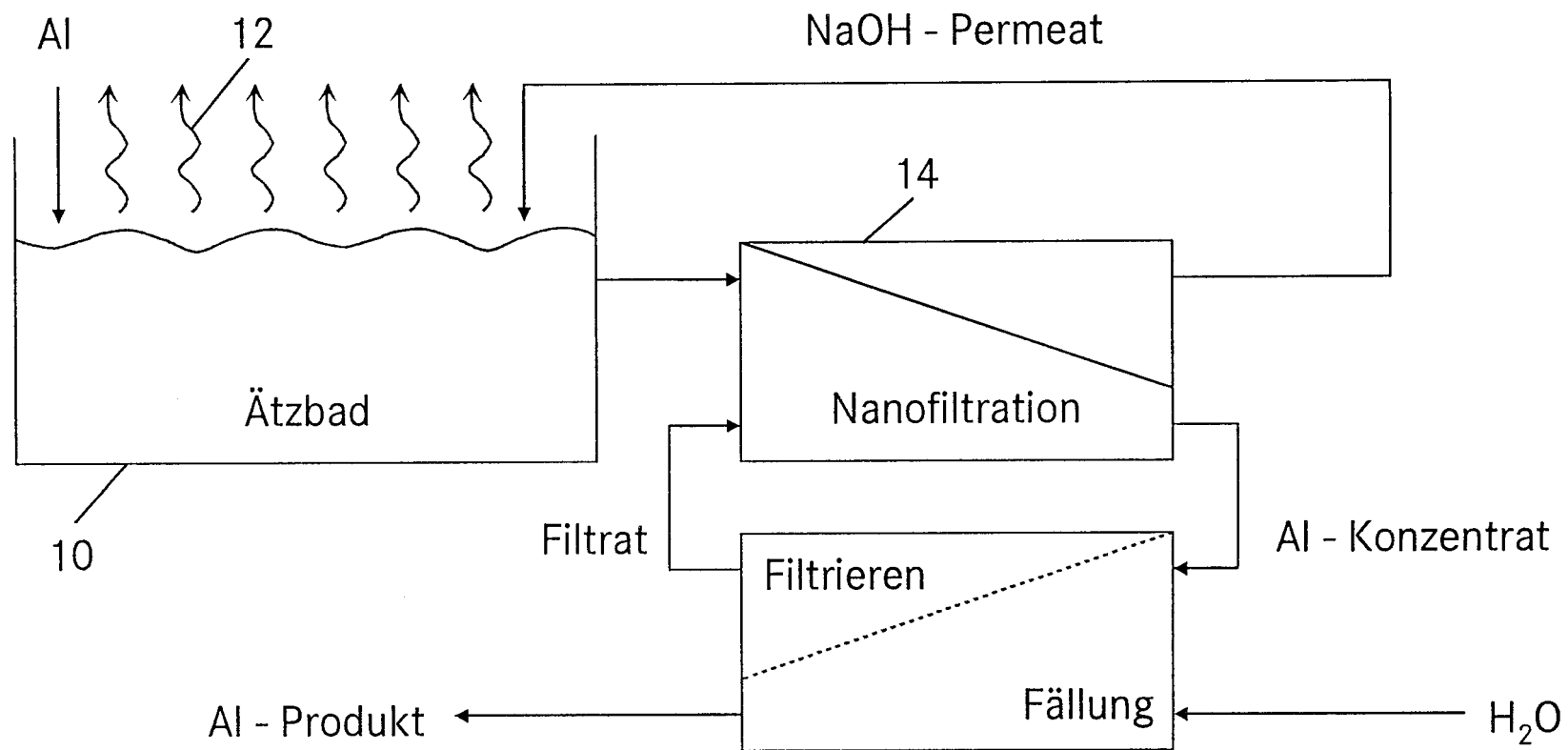


FIG. 1

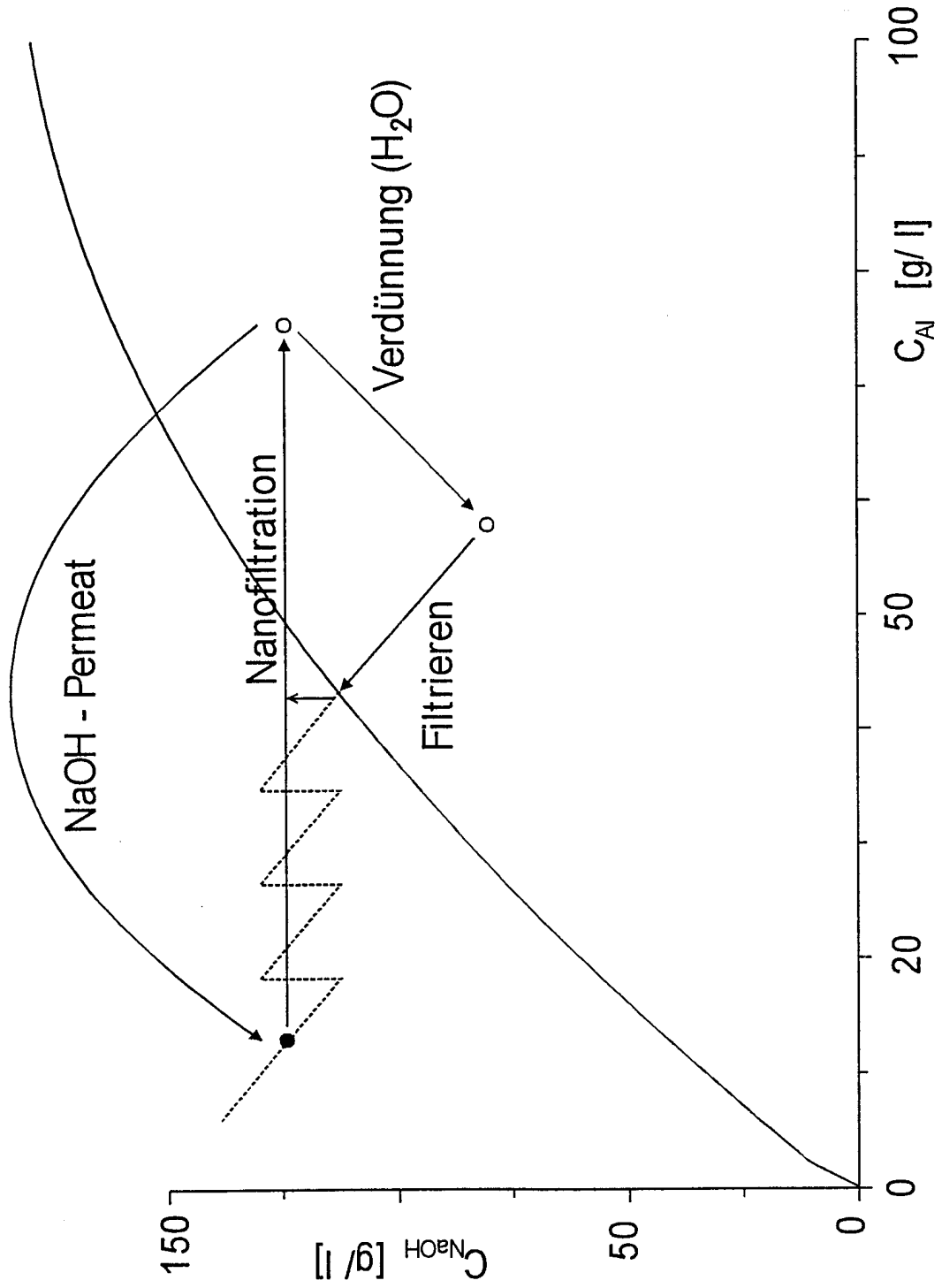


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23F1/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 27681 A (WEIZMANN KIRYAT MEMBRANE PROD ; WHALLEY KEVIN (GB); YACUBOWICZ HENI) 19 October 1995 see page 11, line 4 - page 12, line 1; figure 2	9
Y	see page 11, line 4 - page 12, line 1	1
X	US 5 587 083 A (TWARDOWSKI ZBIGNIEW) 24 December 1996 see column 7, line 8-11; figure 1	9
Y	EP 0 465 822 A (GRAVER CO) 15 January 1992 cited in the application see claim 1; figure 1	1
A	US 5 118 399 A (VAUGHAN DANIEL J) 2 June 1992	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1998

Date of mailing of the international search report

21/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 85 01670 A (GNB BATTERIES INC) 25 April 1985 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9527681 A	19-10-1995	AU 1625895 A	19-10-1995
US 5587083 A	24-12-1996	AU 691415 B AU 5267096 A CA 2163480 A WO 9633005 A EP 0821615 A	14-05-1998 07-11-1996 18-10-1996 24-10-1996 04-02-1998
EP 0465822 A	15-01-1992	AT 110123 T AU 634661 B AU 7948091 A CA 2043717 A DE 69103486 D DE 69103486 T ES 2057668 T JP 5115871 A	15-09-1994 25-02-1993 09-01-1992 07-01-1992 22-09-1994 08-12-1994 16-10-1994 14-05-1993
US 5118399 A	02-06-1992	EP 0618838 A WO 9311860 A US 5141610 A	12-10-1994 24-06-1993 25-08-1992
WO 8501670 A	25-04-1985	US 4655928 A AU 575857 B AU 3383384 A CA 1249885 A EP 0159349 A JP 60106583 A US 4775480 A	07-04-1987 11-08-1988 26-04-1985 07-02-1989 30-10-1985 12-06-1985 04-10-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01388

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C23F1/46		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C23F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 27681 A (WEIZMANN KIRYAT MEMBRANE PROD ;WHALLEY KEVIN (GB); YACUBOWICZ HENI) 19.Oktober 1995 siehe Seite 11, Zeile 4 - Seite 12, Zeile 1; Abbildung 2	9
Y	siehe Seite 11, Zeile 4 - Seite 12, Zeile 1	1
X	US 5 587 083 A (TWARDOWSKI ZBIGNIEW) 24.Dezember 1996 siehe Spalte 7, Zeile 8-11; Abbildung 1	9
Y	EP 0 465 822 A (GRAVER CO) 15.Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Abbildung 1	1
A	US 5 118 399 A (VAUGHAN DANIEL J) 2.Juni 1992	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Juli 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/07/1998
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01388

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 85 01670 A (GNB BATTERIES INC) 25.April 1985 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9527681 A	19-10-1995	AU 1625895 A	19-10-1995
US 5587083 A	24-12-1996	AU 691415 B	14-05-1998
		AU 5267096 A	07-11-1996
		CA 2163480 A	18-10-1996
		WO 9633005 A	24-10-1996
		EP 0821615 A	04-02-1998
EP 0465822 A	15-01-1992	AT 110123 T	15-09-1994
		AU 634661 B	25-02-1993
		AU 7948091 A	09-01-1992
		CA 2043717 A	07-01-1992
		DE 69103486 D	22-09-1994
		DE 69103486 T	08-12-1994
		ES 2057668 T	16-10-1994
		JP 5115871 A	14-05-1993
US 5118399 A	02-06-1992	EP 0618838 A	12-10-1994
		WO 9311860 A	24-06-1993
		US 5141610 A	25-08-1992
WO 8501670 A	25-04-1985	US 4655928 A	07-04-1987
		AU 575857 B	11-08-1988
		AU 3383384 A	26-04-1985
		CA 1249885 A	07-02-1989
		EP 0159349 A	30-10-1985
		JP 60106583 A	12-06-1985
		US 4775480 A	04-10-1988