(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2010 (03.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/060408 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23F 1/36 (2006.01) *C23G 1/36* (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01) *C23G 3/02* (2006.01)
C23G 1/22 (2006.01) *C25D 21/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001552

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. November 2009 (03.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 055 668.8
3. November 2008 (03.11.2008) DE
10 2008 063 729.7
18. Dezember 2008 (18.12.2008) DE
10 2008 062 970.7
23. Dezember 2008 (23.12.2008) DE

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder : **KÖNIG, Thomas** [DE/DE]; Riedholz 31, 88167 Maierhöfen (DE).

(74) Anwalt: **WINTER BRANDL FÜRNISS HÜBNER RÖSS KAISER POLTE - PARTNERSCHAFT -**; Bavariaring 10, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) **Title**: PICKLING METHOD AND PICKLING PLANT

(54) **Bezeichnung** : BEIZVERFAHREN UND BEIZANLAGE

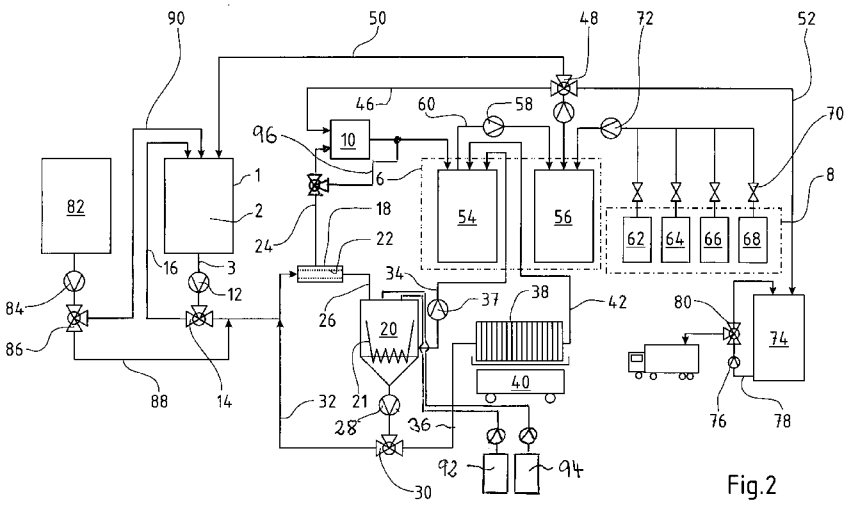


Fig.2

(57) **Abstract**: Disclosed are a method for treating aluminum or aluminum alloy workpieces and a plant that can be operated according to such a method. According to the invention, a partial amount of a solution is withdrawn from a bath for treating the workpieces, solids are removed from said partial amount of the solution, and the partial amount of the solution is fed back to the bath at a predetermined concentration and a predetermined volume flow rate.

(57) **Zusammenfassung**: Offenbart sind ein Verfahren zur Behandlung von Werkstücken aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen und eine Anlage, die nach einem derartigen Verfahren betrieben werden kann. Erfindungsgemäß wird eine Teilmenge einer Lösung aus einem Bad zur Behandlung der Werkstücke abgezogen, von Feststoffen befreit und mit einer vorbestimmten Konzentration und einem vorbestimmten Volumenstrom dem Bad wieder zugeführt.

WO 2010/060408 A2

Beschreibung

Beizverfahren und Beizanlage

Die Erfindung betrifft ein Beizverfahren für Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen und eine für ein derartiges Beizverfahren geeignete Beizanlage.

Vor der elektrolytischen Oxidation von Werkstücken aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder vor der Weiterverarbeitung derartiger Werkstücke ist eine Oberflächenvorbehandlung erforderlich. Bei dieser Oberflächenvorbehandlung werden die Werkstücke beispielsweise entfettet, gebeizt, gespült und dekapiert. Durch das Beizen soll eine gleichmäßige matte Werkstückoberfläche erzielt werden, wobei Oberflächenfehler, wie beispielsweise Ziehriefen ausgeglichen werden. Eine derartige matte, vergleichsweise dekorative Oberfläche wird nach DIN EN 12373 auch als E6-Finish bezeichnet. Bei geringeren Anforderungen an die äußere Anmutung werden lediglich vorhandene Oxidschichten entfernt, wobei die oben genannten Zieh- oder Pressriefen weitgehend erhalten bleiben – eine derartige Oberflächenqualität wird auch als E0-Finish bezeichnet.

Die Oberflächenvorbehandlung durch Beizen erfolgt vorwiegend in alkalischen Bädern, beispielsweise in Natronlauge. Bei einem derartigen Beizvorgang reagiert das Aluminium an der Oberfläche des Werkstücks mit der Natronlauge nach der Formel:

$$2Al + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2\uparrow$$

Dabei geht das Aluminium in Lösung, welches bei Vorhandensein von Komplexbildern und freier NaOH nicht als $Al(OH)_3$ ausfällt. Eine gewisse Konzentration an Aluminium in der Beizlösung ist hilfreich, um den Abbeizprozess langsamer ablaufen zu lassen, da dadurch eine qualitativ hochwertige und matte Oberfläche erhalten werden kann.

Eine derartige Langzeitbeize ist im Gleichgewicht, wenn der Anteil des in Lösung gehenden Aluminiums in etwa dem Massenanteil entspricht, der von den Werkstücken beim Herausnehmen aus dem Beizbad ausgeschleppt wird – d.h. in diesem Gleichgewichtszustand bleibt der Aluminiumgehalt des Beizbads in etwa konstant. Ein derartiger

Gleichgewichtszustand stellt sich beispielsweise bei einer Aluminiumkonzentration von ca. 140 bis 180 g/l Aluminium ein. Die Beizqualität wird unter anderem dadurch negativ beeinflusst, dass sich in der Beizlösung – abhängig vom Legierungsgehalt der verschiedenen Werkstücke – verschiedene Schwermetalle, Silikate etc. anreichern. Besonders negativ wirkt sich dabei ein erhöhter Gehalt von Zink aus, da sich das Zink an den Korngrenzen abscheidet und so genannte „Zinkblumen" ausbildet, welche die Oberflächenqualität negativ beeinträchtigen. Zur Verbesserung des Beizvorgangs werden der Beizlösung Beizadditive zugegeben. Durch diese kann beispielsweise das Ablaufverhalten der Beizlösung vom Werkstück verbessert werden, so dass beim Überführen der Werkstücke aus der Beizlösung in eine folgende Spülstufe weniger Beizlösung ausgeschleppt wird. Weitere Beizadditive, beispielsweise Sulfide, bilden mit den Schwermetallen schwer lösliche Metallsulfide, welche als Schlamm im Bad ausfallen.

Um ein Ausfällen von Aluminiumhydroxid zu verhindern, werden in derartigen Beizbädern zusätzlich noch Komplexbildner, wie Gluconat, Sorbit oder andere Derivate aus der Zuckerchemie beigefügt, über die Ausfällungen von Aluminiumhydroxid verhindert werden können.

Darüber hinaus verbleiben in der alkalischen Beizlösung unlösliche Elemente, wie beispielsweise Kupfer, Silizium, etc. im Schlamm zurück. Bei herkömmlichen Anlagen wird der im Beizbad anfallende, aufgrund der Legierungsbestandteile (z.B. Si-, Zn-, Mn- und Cu-Verbindungen) schwarz gefärbte Schlamm in regelmäßigen Abständen, beispielsweise zweimal im Jahr aus der Anlage abgezogen und entsorgt. Darüber hinaus wird auch die alkalische Beize abgezogen, um ein zu starkes Ansteigen der Al-Konzentration zu verhindern und durch Ausschleppung verursachte Verluste (NaOH, Additive) ausgeglichen.

In der DE 100 54 128 A1 ist ein Verfahren offenbart, bei dem die Beizflüssigkeit mit einer Spülflüssigkeit einer sich an das Beizen anschließenden Standspüle durchmischt und unter Zugabe von Natronlauge zu einer Natrium-Aluminat-Lösung verarbeitet wird, die beispielsweise in einem Klärwerk zur Phosphatfällung eingesetzt werden kann. Es handelt sich somit um ein reines Verwertungsverfahren, mit dem aus der „verbrauchten" Beizflüssigkeit ein Zwischenprodukt geschaffen wird.

Aus der EP 0157 190 B1 und unter dem Produktnamen „Epal®" ist ein Verfahren bekannt, bei dem im Beizbad ein spezifisches Gleichgewicht zwischen freier Natronlauge, gelöstem Aluminium, kristallisierten Aluminiumhydroxid und Badstabilisator erzeugt wird. Bei diesem Prozess anfallendes Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und ausgewaschen und einer weiteren Verwertung zugeführt. Bei diesem Epal- Verfahren werden keine Additive zur Fällung der Schwermetalle zugegeben und die Schwermetalle (z.B. Zink) bleiben größtenteils in Lösung. Dies hat einen negativen Einfluss auf das Beizergebnis (Grobkornbildung durch Korngrenzenabscheidung). Eine Fällung der Schwermetalle hätte bei diesem Verfahren zu Folge, dass das im Bad ausfallende und nachfolgend durch Feststoffabtrennung gewonnene Aluminiumhydroxid an Schwermetallen verunreinigt wäre – die gewünschte Verwertung des Aluminimhydroxids wäre dadurch stark eingegrenzt. Bei diesem Verfahren sind Beizadditive nicht zwingend erforderlich, da die Ausfällung von Aluminiumhydroxid gewünscht ist. Das Aluminium fällt dann bereits bei niedrigen Konzentrationen als Aluminiumhydroxid aus – wie eingangs ausgeführt – ein derartiger niedriger Aluminiumgehalt im Beizbad verschlechtert jedoch die Oberflächenqualität, so dass die Kosteneinsparung durch den Anfall von Aluminiumhydroxid und/oder Natronlauge auf Kosten der Oberflächenqualität geht.

In der GB 1 340 505 ist ein Verfahren offenbart, mit dem die bei der vorbeschriebenen Standspüle verwendete Waschflüssigkeit aufbereitet werden kann. Hinsichtlich der eingangs geschilderten Problematik zur Beizlösung enthält diese Druckschrift keinerlei Lösungsvorschläge.

Die DE 40 15 141 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem einem Vorbehandlungsbad – d.h. einem Beizbad – kontinuierlich frische Beizflüssigkeit zugeführt wird und eine entsprechende Menge an „verbrauchter" Beizflüssigkeit abgezogen und entweder einer Versorgung oder einer Weiterverarbeitung zugeführt wird.

Auch bei einer derartigen Lösung muss in regelmäßigen Abständen der anfallende, schwermetallhaltige Schlamm abgezogen werden und des Weiteren ist ein erheblicher Aufwand zur Weiterverarbeitung bzw. Entsorgung der abgezogenen Beizflüssigkeit erforderlich.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Beizbad und eine Beizanlage zu schaffen, die ein Langzeitbeizen mit minimalem Aufwand ermöglichen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung dieser Aufgabe durch ein Beizverfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 bzw. eine Beizanlage mit den Merkmalen des nebengeordneten Patentanspruches 17.

Erfindungsgemäß ist bei dem Beizverfahren für Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen eine kontinuierliche und diskontinuierliche Aufbereitung und Konzentrationseinstellung einer Beizlösung eines Beizbads vorgesehen. Dazu wird aus dem Beizbad eine Teilmenge der Beizlösung kontinuierlich oder abschnittsweise abgezogen und mittels einer Feststofftrennung/Feststoffabscheidung werden Feststoffe von der abgezogenen Teilmenge getrennt.

Die Zusammensetzung des verbleibenden, feststoffarmen Permeats wird analysiert und die Permeatzusammensetzung in Abhängigkeit vom Ergebnis dieser Analyse eingestellt. Aus dieser Dosiervorlage wird dann Permeat zurück in das Beizbad geführt, um die darin enthaltene Beizlösung auf einer vorbestimmten Zusammensetzung zu halten. Durch den quasikontinuierlichen Abzug von Feststoffen aus der Beizlösung und Fällung der Schwermetalle außerhalb des Beizbads wird ein Anfall vom Schlamm am Boden des Beizbads zuverlässig verhindert, so dass ein Langzeitbeizen mit hoher Effizienz ermöglicht wird.

Mit dieser Vorgehensweise wendet man sich von herkömmlichen Lösungen ab, bei denen eine aus dem Beizbad abgezogene Teilmenge der Beizlösung entsorgt oder separat aufbereitet und ggf. durch frische Beizlösung (Natronlauge plus Additiv) ersetzt werden musste.

Die erfindungsgemäße Beizanlage ist entsprechend mit einem Beizbad ausgeführt, das einen Ablauf zum Abführen einer Teilmenge einer Beizlösung aus dem Beizbad aufweist. Die Beizanlage hat des Weiteren eine Feststofftrennung, in der Feststoffe, wie beispielsweise die eingangs beschriebenen Schwermetalle aus der abgezogenen Beizlösung entfernt werden. Das feststoffarme Permeat wird in einem Vorlagebehälter zwischengespeichert. Die Beizanlage hat des Weiteren eine Analytik zur Analyse der Zusammensetzung des im Vorlagebehälter aufgenommenen feststoffarmen Permeats.

Über diese Analytik kann auch die Zusammensetzung der Beizlösung des Beizbads erfasst werden. In Abhängigkeit von der Ist-Zusammensetzung der Beizlösung und des im Vorlagebehälter zwischengespeicherten Permeats wird dann mittels einer Dosiereinheit Beizlösung (beispielsweise Natronlauge) und Additive zugeführt, um eine von der Ist-Zusammensetzung der Beizlösung abhängige Zusammensetzung des Permeats im Vorlagebehälter einzustellen. Bei herkömmlichen Verfahren wird der Beizlösung häufig eine Spezialchemie zugeführt, in der alle erforderlichen Beizadditive enthalten sind. Eine derartige Vorgehensweise hat den Nachteil, dass auch bei Unterversorgung mit einem einzelnen Beizadditiv die aus einer Vielzahl von Beizadditiven bestehende Spezialchemie zudosiert wird, so dass die sonstigen Beizadditive eher überdosiert werden. Beim erfindungsgemäßen Konzept erfolgt eine gezielte Einstellung durch Zugabe der einzelnen Beizadditive und Natronlauge, so dass eine derartige Überdosierung vermieden wird.

Aus dem Vorlagebehälter wird das mit einer definierten Zusammensetzung aufgenommene Permeat in das Beizbad geführt, um die Beizlösung auf einer vorbestimmten Soll-Zusammensetzung zu halten und Volumenverluste auszugleichen, oder den Al-Gehalt konstant zu halten.

Volumenverluste können auch durch eine nachgeschaltete E0-Beize, Standspüle oder 1. Spüle ausgeglichen werden. Dieses Bad kann in das erfindungsgemäße Verfahren integriert werden, wobei die Befüllung des Sedimentationsbehälters nicht direkt aus dem Beizbad 1 erfolgen muss. Dabei wird auch Feststoff abgetrennt, die Konzentration bestimmt, entsprechend zudosiert und das Beizbad befüllt.

Bei einem Ausführungsbeispiel erfolgt die Feststofftrennung mittels einer Membran-Filtration und einer anschließenden Sedimentation im Sedimentationsbehälter. Selbstverständlich sind auch andere geeignete Feststofftrennverfahren einsetzbar, mit denen Feststoffe, beispielsweise Schwermetalle von einer alkalischen oder sauren Beizlösung abgetrennt werden können.

Bei einer besonders bevorzugten Variante enthält die Feststofftrennung eine dynamische Filtration, vorzugsweise eine Mikro- oder Ultrafiltration.

Das nach der Feststofftrennung anliegende, von Feststoffen weitestgehend befreite Permeat wird einem Vorlagebehälter zugeführt und dort zwischengespeichert.

Das während der Filtration anfallende Retentat kann bei einer erfindungsgemäßen Variante im Batch-Betrieb so lange im Kreislauf durch den Filter geführt werden, bis das Retentat die gewünschte Aufkonzentration (z.B. 10fach) erreicht hat. Dabei kann zu dem im Kreislauf geführten Volumenstrom die vom Beizbad abgezogene Teilmenge hinzusummiert werden. Alternativ kann anstelle des Batch-Betriebs auch eine kontinuierliche Verfahrensweise (Feed and Bleed) gewählt werden.

Die Aufkonzentrierung erfolgt bevorzugt im Sedimentationsbehälter – sobald die gewünschte Aufkonzentrierung erreicht ist, wird die Membran-Filtration beendet , so dass im Sedimentationsbehälter eine Flockung und Sedimentation der Feststoffe, insbesondere der ungelösten Schwermetallverbindungen, erfolgt.

Die bei dieser Sedimentation anfallende Klarphase wird bei einer erfindungsgemäßen Variante des Beizverfahrens abgezogen und dem Vorlagebehälter zugeführt. Erfindungsgemäß wird es bevorzugt, wenn die Feststoffkonzentration dieser Klarphase in etwa der Konzentration des Permeats aus dem ersten Filtervorgang entspricht.

Die bei der Sedimentation anfallende Trübphase (Sediment) wird aus dem Sedimentationsbehälter abgezogen und einem Feststoffabscheider, beispielsweise einem statischen Filter zugeführt und das von Feststoffen weitestgehend befreite Filtrat dann dem Vorlagebehälter zugeführt. Dieses Filtrat hat in etwa ebenfalls die Feststoffkonzentration des vorgenannten Permeats und der vorgenannten Klarphase. Der am statischen Filter anfallende Filterkuchen, welcher einen hohen Gehalt an Schwermetallen aufweist, wird vorzugsweise als Abfall entsorgt. Durch diesen nachgeschalteten Filter kann das Abfallvolumen auf ein Minimum reduziert werden.

Die eingangs beschriebene Analyse der im Vorlagebehälter aufgenommenen Lösung erfolgt vorzugsweise online. In Abhängigkeit vom Ergebnis dieser Analyse können der im Vorlagebehälter aufgenommenen Permeatlösung Natronlauge und/oder Additive zur Einstellung einer Soll-Permeatzusammensetzung zugeführt werden.

Diese Zudosierung von Additiven/Natronlauge erfolgt in Abhängigkeit von der Ist-Zusammensetzung der im Beizbad aufgenommenen Beizlösung und/oder von der Aluminat-Konzentration im Vorlage- / Dosierbehälter oder von der Sollkonzentration eines für eine Weiterverwendung vorgesehenen Aluminats. Diese Zusammensetzung wird bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel nach Entfernen der Feststoffe, bzw. vom Permeat ermittelt.

Bei einer bevorzugten Variante der Erfindung erfolgt die Feststofftrennung in etwa bei der Temperatur des Beizbads, so dass ein entsprechend hoher Volumenstrom einstellbar ist. Die Speicherung der aufkonzentrierten Permeatlösung erfolgt bei einer niedrigen Temperatur.

Zur Erzielung einer minimalen Schwermetallkonzentration im Permeat kann die Beizlösung alternativ auch gekühlt werden, wobei ausgenützt wird, dass die Restlöslichkeit der schwerlöslichen Schwermetallverbindungen mit der Temperatur sinkt.

Bei einer Variante des erfindungsgemäßen Beizverfahrens wird beispielsweise in dem Fall, in dem die Aluminiumkonzentration im Vorlagebehälter oder in der Beizlösung zu hoch ist, ein Teilstrom aus dem Vorlagebehälter abgezogen und einem Sammelbehälter zugeführt. Diese hoch aufkonzentrierte Aluminatlösung kann dann einer Weiterverwertung zugeführt werden. Wie vorstehend ausgeführt, kann die Aluminatlösung durch Zugabe von NaOH oder Additiven, wie Komplexbildnern im Hinblick auf die Weiterverwertung optimiert werden.

Das gesamte Verfahren und auch die Beizanlage kann als geschlossenes System (Reaktor) ausgeführt sein, wobei dann die Prozessflüssigkeiten aus dem Vorlagebehälter zum Reaktor bzw. einer Beschichtungszelle geführt werden und nicht, wie üblich, das Werkstück oder die „Ware“ zur Beizlösung („Ware zur Chemie“).

Das Verfahren kann auch beim Beizen im Spritzverfahren Verwendung finden. Hier wird durch den Einsatz der feststoffarmen Beizlösung u.a. verhindert, dass die Düsen verstopfen.

Erfindungsgemäß kann der Feststofftrennung zusätzlich oder alternativ zu der aus dem Beizbad entnommenen Beizlösung eine Lösung aus einer anderen Verfahrensstufe, beispielsweise einer E0-Beize zugeführt werden.

Entsprechend der vorbeschriebenen Verfahrensschritte ist die Beizanlage im Bereich der Feststofftrennung mit einem dynamischen Filter und einem Sedimentationsbehälter ausgeführt. Zur Aufkonzentrierung des am Filter anfallenden Retentats kann die Beizanlage mit einer Kreislaufpumpe zur Rückführung von Retentat aus dem Sedimentationsbehälter zum Eingang des Filters ausgeführt sein. Über diese Kreislaufpumpe kann nach der Sedimentation die Trübphase aus dem Sedimentationsbehälter abgezogen werden.

Die Beizanlage kann des Weiteren mit einer Förderpumpe zum Fördern der bei der Sedimentation anfallenden Klarphase aus dem Sedimentationsbehälter in den Vorlagebehälter ausgeführt sein.

Die Beizanlage ist vorteilhafter Weise mit einem Filter ausgeführt, über den die bei der Sedimentation anfallende Trübphase (Sediment) von Feststoffen befreit wird und das aufkonzentrierte Filtrat dann ebenfalls dem Vorlagebehälter zugeführt wird.

Dieser Vorlagebehälter kann bei einer Weiterbildung der Erfindung zweiteilig ausgeführt sein, wobei in einem Permeatbehälter die vorbeschriebenen, bei der dynamischen Filtration, bei der Sedimentation und bei der Filtration entstehenden Volumenströme (Permeat, Klarphase, Filtrat) zwischengespeichert werden. Dieser Permeatbehälter ist über eine Speisepumpe und eine geeignete Ventileinrichtung mit einem Dosierbehälter verbunden. Über diese Speisepumpe kann Permeat aus dem Permeatbehälter abgezogen und dem Dosierbehälter zugeführt werden. Entsprechend der durchgeführten Online-Analyse wird die Zusammensetzung des im Dosierbehälter aufgenommenen Permeats durch Zugabe von Natronlauge/Additiven dann auf die gewünschte Zusammensetzung eingestellt. Aus dieser derart eingestellten Vorlage wird dann Permeat abgezogen und zur Einstellung der Soll-Konzentration dem Beizbad zugeführt. D.h. bei dieser Variante sind die Zwischenspeicherung des Permeats und die Einstellung der Dosiervorlage getrennt voneinander ausgeführt.

Bei einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel entspricht das Volumen des Sedimentationsbehälters in etwa dem Volumen des Vorlagebehälters, so dass mit einer Füllung des Sedimentationsbehälters auch der Vorlagebehälter befüllbar ist.

Wie den vorstehenden Ausführungen entnehmbar ist, kann bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zunächst der Sedimentationsbehälter mit Retentat durch Zirkulation über den Filter befüllt werden, wobei bereits Permeat vom Filter abgezweigt und direkt in den Vorlagebehälter geführt wird. Nach dem Füllen des Sedimentationsbehälters wird der Kreislauf zum dynamischen Filter abgesperrt und der Sedimentationsvorgang beginnt. Die entstehende Klarphase wird dem Vorlagebehälter zugeführt, wobei in diesem die Zudosierung der Natronlauge (oder einer sonstigen Beizlösung) und der Additive erfolgt, um im Vorlagebehälter eine vorbestimmte Zusammensetzung einzustellen. Durch Abziehen von Permeat aus diesem Vorlagebehälter kann dann die Konzentration der Beizlösung im Beizbad konstant gehalten werden, wobei Verluste und Verbrauch von Beizlösung ausgeglichen werden.

Die erfindungsgemäße Beizanlage kann mit einem Sammelbehälter zum Aufnehmen von aus dem Vorlagebehälter abgezogenem Permeat ausgeführt sein. Dieses hochkonzentrierte, beispielsweise im Hinblick auf die Weiterverwertung eingestellte Aluminat kann dann aus dem Zwischenspeicher der angesprochenen Weiterverarbeitung zugeführt werden.

Beim erfindungsgemäßen Konzept kann – wie vorstehend beschrieben – auch Lösung aus einem anderen Verfahrensschritt, beispielsweise einer E0-Beize oder einer 1. Spüle der Feststofftrennung zugeführt werden. Diese Lösung kann auch – ähnlich wie beim Stand der Technik – direkt dem Beizbad zugeführt werden.

Durch Einbeziehung der E0-Beize bzw. Standspüle oder 1. Spüle kann die Aluminium-Sollkonzentration im Aluminat, welches eine Weiterverwendung findet, unabhängig von der gewünschten Konzentration im Beizbad eingestellt werden. Bedingung ist, dass die Aluminiumkonzentration im Beizbad größer ist als im für die Weiterverwendung stabilisierten Aluminat. Dies ist in der Regel der Fall. Es ist üblicherweise eine Aluminiumkonzentration von ca. 150 g/l in der Aluminatlösung gewünscht. Das Beizbad hat üblicherweise eine Al-Konzentration von 160-180 g/l.

Prinzipiell ist die Erfindung nicht auf eine Anwendung beim Beizen von Werkstücken begrenzt. Prinzipiell lässt sich das Verfahren in entsprechender Anpassung auch bei anderen Systemen, beispielsweise bei einem Eloxalbad, beim Kaltsealing oder bei sonstigen galvanischen Prozessbädern anwenden. Der Anmelder behält sich vor, entsprechende verallgemeinerte Ansprüche mit den entsprechend formulierten Stoffströmen auf derartige Anwendungen und Anlagen zu richten.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand schematischer Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein Anlagenschema einer erfindungsgemäßen Beizanlage und

Figur 2 ein Ausführungsbeispiel einer Beizanlage mit zweiteiligem Vorlagebehälter.

Wie eingangs erläutert, werden beim Eloxieren von Werkstücken diese zunächst entfettet und dann in einem Beizbad vorbehandelt, wobei je nach Qualität des Beizbads (E6/E0) Oxidschichten entfernt und durch die Herstellung, beispielsweise Extrudieren verursachte Oberflächenunregelmäßigkeiten beseitigt werden. Um ein Ausschleppen von Beizmittel in nachfolgende Prozesse zur Anodisierung des Werkstückes zu verhindern, ist dem Beizbad ein Spülbad nachgeschaltet, in dem am Werkstück anhaftende Beizlösung entfernt wird. Figur 1 zeigt den Grundaufbau einer Beizanlage 1, wie sie bei einem Beizverfahren zum Beizen von Werkstücken aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen eingesetzt wird.

Der eigentliche Beizvorgang erfolgt in einem Beizbad 1, wobei prinzipiell sowohl saure als auch alkalische Beizlösungen eingesetzt werden können. Bei dem beschriebenen Ausführungsbeispiel wird als Beizlösung 2 Natronlauge verwendet, der die eingangs beschriebenen Additive bspw. zum Verhindern einer unerwünschten Ausfällung von Aluminiumhydroxid, zum Binden von Schwermetallen, zum Verbessern des Beizverhaltens und zum Verbessern des Ablaufverhaltens hinzugefügt sind. Gebräuchliche Additive enthalten beispielsweise Natriumgluconat, Natriumsulfid, Natriumthiosulfat oder Natriumnitrat. Weitere geeignete Additive sind dem eingangs beschriebenen Stand der Technik entnehmbar.

Erfindungsgemäß wird die Zusammensetzung der Beizlösung 2 konstant gehalten, wobei für den Beizvorgang schädliche Feststoffanteile kontinuierlich bzw. diskontinuierlich abgezogen werden. Erfindungsgemäß wird dabei eine Teilmenge an Beizlösung 2 aus dem Beizbad 1 abgezogen, über eine Feststofftrennung/-abscheidung 4 von Feststoffen befreit und dann einem Vorlagebehälter 6 zugeführt, in dem das nach der Feststofftrennung vorliegende Permeat durch Zugabe von Natronlauge und Additiven mittels einer Dosiereinheit 8 auf eine vorbestimmte Zusammensetzung eingestellt wird, wobei diese Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Ist-Zusammensetzung der Beizlösung während des Beizvorgangs veränderbar ist. Die Analyse der Ist-Zusammensetzung der Beizlösung und der Zusammensetzung des Permeats im Vorlagebehälter 6 erfolgt über eine Analytik 10. Wobei vor der oben beschriebenen Zudosierung von Permeat aus dem Vorlagebehälter 6 dieser zunächst mit aufbereitetem Permeat gefüllt werden muss. Dieser Schritt wird im Folgenden zunächst erläutert.

1. Füllen des Vorlagebehälters 6

Über eine Pumpe 12 wird mit den eingangs beschriebenen Feststoffen (Schwermetall, Schlamm, etc.) befrachtete Beizlösung 2 aus dem Beizbad 1 abgezogen und über eine Ventilanordnung 14 der in Figur 1 mit gestrichelten Linien angedeuteten Feststofftrennung 4 zugeführt. Wie in Figur 1 angedeutet, kann über die Ventilanordnung 14 auch ein Umlaufvolumenstrom 16 abgezweigt werden, der in das Beizbad 1 zurückgeführt wird. Das Ventil 14 ist variabel einstellbar, so dass der Volumenstrom 3 flexibel aufgeteilt werden kann (z. B. 100% Badumwälzung oder andere Verhältnisse, abhängig vom jeweiligen Zyklus (Befüllen von 20, Sedimentieren in 20 etc.).Durch geeignete Einstellung der Ventilanordnung 14 kann somit der über die Pumpe 12 eingestellte Volumenstrom nochmals geteilt werden.

Beim Füllen des Vorlagebehälters 6 kann über die Ventilanordnung 14 der Druck und der Volumenstrom eingestellt werden, der der Feststofftrennung 4 zugeführt wird. Diese besteht beim dargestellten Ausführungsbeispiel aus einem dynamischen Filter 18 und einem Sedimentationsbehälter 20. Prinzipiell sind jedoch auch alle anderen Feststoffabscheideverfahren einsetzbar, über die Feststoffe aus der Beizlösung abgetrennt werden können. So kann die Feststoffabscheidung beispielsweise durch eine Sedimenta-

tion allein, durch Zentrifugieren oder durch einen statischen Filter oder durch Kombination bekannter Feststofftrennverfahren erfolgen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Mikrofiltration verwendet, wobei eine Membran 22 verwendet wird, um den Feststoff abzutrennen. Für die Mikrofiltration werden prinzipiell zwei Betriebsarten unterschieden: der „Cross-Flow" und die „Dead-End" Strömungsführung. Bei der Cross-Flow-Filtration strömt die Rohlösung entlang der Membranoberfläche, wobei nur ein verhältnismäßig kleiner Teil als Permeat durch die Membran 22 tritt. Durch eine derartige Filtration können Flüssigkeiten mit einem hohen Trübstoff-/Feststoffgehalt geklärt werden. Das an der Membran 22 entlang strömende Konzentrat oder Retentat 26 wird in den Sedimentationsbehälter 20 geleitet und von dort über eine Kreislaufpumpe 28 und eine Kreislaufventilanordnung 30 als Umlaufstrom 32 zum Eingang des dynamischen Filters 18 zurückgeführt und zu der über die Pumpe 12 abgezogenen Teilmenge 3 summiert. Durch diese Zirkulation des Retentats 26 wird dieses aufkonzentriert, so dass dessen Feststoffanteil stetig ansteigt, da das Permeat 24 in den Vorlagebehälter 6 abgeführt wird. Sobald die gewünschte Aufkonzentrierung erreicht ist, wird durch Umschalten der Kreislaufventilanordnung 30 und durch Abschalten der Kreislaufpumpe 28 sowie durch Umstellen der Ventilanordnung 14 auf Umlauf (oder auch Abschalten der Pumpe 12) die Zirkulation des Retentats 26 unterbrochen, so dass im Sedimentationsbehälter 20 die Flockung und der Sedimentationsvorgang beginnen kann. Nach erfolgter Sedimentation wird die sich im Sedimentationsbehälter 20 einstellende Klarphase 34 über eine Förderpumpe 37 aus dem Sedimentationsbehälter 20 abgezogen und in den Vorlagebehälter 6 gefördert. Die nach der Sedimentation bodenseitig vorliegende Trübphase (Sediment) 36 wird über die Kreislaufpumpe 28 und die entsprechend umgeschaltete Ventilanordnung 30 abgezogen und einem weiteren Filter, beispielsweise einem statischen Filter zugeführt. Beim dargestellten Ausführungsbeispiel ist dieser statische Filter als Kammerfilterpresse 38 ausgeführt, in der die in der Trübphase 36 enthaltenen Feststoffe als Filterkuchen zurückgehalten werden. Dieser Filterkuchen 40 wird dann als Abfall entsorgt oder einer Weiterverwendung zugeführt. Das von Feststoffen befreite Filtrat 42 strömt dann ebenfalls in den Vorlagebehälter 6. Wie bereits erwähnt, kann anstelle des beschriebenen Batch-Betriebs auch eine kontinuierliche Durchströmung des Sedimentationsbehälters ohne Kreislaufführung des Retentats (Feed and Bleed) gewählt werden.

Bei dem beschriebenen Ausführungsbeispiel entspricht das Volumen des Sedimentationsbehälters 20 in etwa dem Volumen des Vorlagebehälters 6, so dass nach erfolgtem Sedimentationsvorgang und Abscheidung des Filterkuchens der Vorlagebehälter 6 mit Permeat, d.h. mit von Feststoffen befreiter Beizlösung gefüllt ist.

Von Zeit zu Zeit ist eine Reinigung der Membran erforderlich, um ein Absinken der Permeatleistung zu verhindern. Diese Reinigung ist der Einfachheit halber in Figur 1 nicht dargestellt. Die Reinigung kann beispielsweise während der Sedimentation erfolgen, wobei im sogenannten CIP-Verfahren [Cleaning in Place] zunächst mit Wasser (neutral) gespült, dann mit Säure gereinigt und dann wieder mit Wasser (neutral) gespült wird.

Nachdem der Vorlagebehälter 6 nunmehr mit Permeat gefüllt ist, kann die Zusammensetzung der Beizlösung 2 im Beizbad 1 kontinuierlich auf einen Sollwert eingestellt oder gehalten werden.

2. Einstellung der Soll-Zusammensetzung der Beizlösung 2

Wie in Figur 1 angedeutet, wird über eine Vorlagepumpe 44 eine vergleichsweise geringe Analysemenge 46 aus dem Vorlagebehälter 6 abgezogen und der Analytik 10 zugeführt. Über diese kann dann die Permeatzusammensetzung im Vorlagebehälter 6, d.h. der Anteil an Aluminium, Natronlauge und Additiven bestimmt werden. Die Analytik 10 ist ausgelegt, um die einzelnen Bestandteile mit hinreichender Genauigkeit erfassen zu können. Auf diese Weise wird die Ist-Zusammensetzung des Permeats im Vorlagebehälter 6 bestimmt.

Durch kurze Ansteuerung der Pumpe 12 und entsprechende Umsteuerung der Ventilanordnung 14 kann auch ein geringer Anteil von Beizlösung aus dem Beizbad 1 abgezogen und zum Filter 18 geführt werden. Das die Membran 22 durchdringende Permeat 24 wird dann ebenfalls der Analytik 10 zugeführt, so dass die Ist-Zusammensetzung der Beizlösung 2 (befreit von Feststoffen) erfasst wird.

In dem Fall, in dem die Ist-Zusammensetzung der Beizlösung 2 von der Soll-Zusammensetzung abweicht, werden über die Dosiereinheit 8 Natronlauge und Additive dem Vorlagebehälter 6 zudosiert, so dass sich eine vorbestimmte Soll-Permeatzusammensetzung einstellt. Über die Vorlagepumpe 44 und die entsprechend umgesteuerte Vorlageventilanordnung 48 wird dann Permeat mit der voreingestellten Permeat-Sollzusammensetzung aus dem Vorlagebehälter 6 abgezogen. Dieser Vorlagevolumenstrom 50 wird dann in das Beizbad 1 zurückgeführt, so dass die Beizlösung 2 auf die gewünschte Soll-Zusammensetzung gebracht wird und eventuelle Verluste durch Ausschleppen, Verdampfen etc. ausgeglichen werden.

Nach der vorbeschriebenen Feststofftrennung liegt der Feststoffanteil der Stoffströme 24, 34 und 42 im Wesentlichen auf dem gleichen niedrigen Niveau nahe 0%. Sobald der Füllstand des Vorlagebehälters 6 ein vorbestimmtes Niveau unterschreitet, wird die Beizanlage wieder in den vorstehend unter 1. beschriebenen Modus umgeschaltet, um den Vorlagebehälter 6 mit Permeat/Aluminat zu füllen.

Die über die Dosiereinheit 8 zudosierten Additive können auch an die einzelnen vorbeschriebenen Stofftrennschritte angepasst werden, so dass beispielsweise eine optimierte Filtration oder Sedimentation ermöglicht ist.

Bei dem beschriebenen Verfahren ist die Temperatur im Vorlagebehälter 6 geringer als die Temperatur des Beizbads 1. So kann das Beizbad 1 beispielsweise bei einer Temperatur von 70°C betrieben werden – die Temperatur im Vorlagebehälter 6 kann dann beispielsweise etwa 40°C betragen. Im Filter 18 und auch im Sedimentationsbehälter 20 liegt die vergleichsweise hohe Temperatur (70°C) an, so dass aufgrund dieser vergleichsweise hohen Temperatur ein höherer Durchfluss durch den Filter 18 realisierbar ist. Alternativ kann der Sedimentationsbehälter 20 mit einer Kühlung 21 versehen sein, um das Retentat 26 zu kühlen und so das Ausfällen von Schwermetallen zu unterstützen.

Wie in Figur 1 des Weiteren angedeutet, kann über die Vorlagepumpe 44 und die Ventilanordnung 48 ein nicht benötigter Volumenanteil an Permeat (im Wesentlichen bestehend aus Natriumaluminaten) 52 abgezogen und einer industriellen Verwertung zuge-

führt werden. Derartige Natriumaluminat-Lösungen werden beispielsweise zur Trinkwasseraufbereitung, Abwasserreinigung oder als Rohstoff zur Zeolith-Erzeugung angewendet. Der Abzug erfolgt aber auch, um ein zu hohes Ansteigen des Al-Gehalts im Bad zu verhindern und die Al-Konzentration in einem definierten Sollbereich zu halten.

Über das vorbeschriebene Verfahren kann die Konzentration der Beizlösung 2 im Beizbad 1 auf einer definierten Zusammensetzung gehalten werden, wobei die entstehenden Feststoffe kontinuierlich bzw. quasi kontinuierlich abgetrennt werden. Durch diesen minimalen Feststoffanteil in der Beizlösung 2 und das Vermeiden von Temperatur- und Konzentrationsschwankungen in der Beizlösung 2 ist die Gefahr einer Steinbildung oder das Entstehen von Schlamm im Vorlagebehälter 6 oder im Beizbad 1 praktisch nicht vorhanden. Da während des Betriebs somit kein Schlamm anfällt, können aufwendige Reinigungsarbeiten und der damit einhergehende Stillstand der Anlage entfallen.

Der vorbeschriebene Prozess eröffnet des Weiteren die Möglichkeit der Rückgewinnung von Natronlauge aus der Beiz- oder Permeatlösung und der Wiederverwendung im Beizprozess.

Aufgrund der in den Prozess integrierten, kontinuierlichen oder abschnittsweise betriebenen Analyse mittels der Analytik 10 sind aufwendige manuelle Analyseverfahren, wie sie bei den eingangs beschriebenen herkömmlichen Lösungen erforderlich sind, beispielsweise eine manuelle Titration, nicht erforderlich.

Bei dem zuvor beschriebenen Verfahren wird das Permeat 24, die Klarphase 34 und das Filtrat 42 gemeinsam in den Vorlagebehälter 6 eingeleitet. Die Zudosierung zur Einstellung der Vorlagekonzentration erfolgt ebenfalls in diesem Vorlagebehälter 6.

In Figur 2 ist ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anlage dargestellt, bei der der Vorlagebehälter 6 zweiteilig mit einem Permeatbehälter 54 und einem Dosierbehälter 56 ausgeführt ist. Diese beiden Behälter 54, 56 sind über eine Speisepumpe 58 und eine Speiseleitung 60 miteinander verbunden, so dass der Dosierbehälter 56 über die Speisepumpe 58 und die Speiseleitung 60 aus dem Permeatbehälter 54 befüllt

werden kann. Dem Permeatbehälter 54 werden das Permeat 24, die Klarphase 34 und das Filtrat 42, d. h., die feststoffarmen Fraktionen aus der Feststofftrennung zugeführt.

Die Einstellung der Permeat-Sollzusammensetzung (Dosiervorlage) erfolgt durch Zudosieren von Natronlauge und/oder sonstigen geeigneten Additiven, wie beispielsweise Komplexbildnern, Inhibitoren, Fällmittel für Schwermetalle, die wahlweise aus Additivbehältern 62, 64, 66, 68 über eine Dosierventilanordnung 70 sowie eine Dosierpumpe 72 zugeführt werden. Durch entsprechende Ansteuerung der Dosierventilanordnung können in Abhängigkeit von der Analyse gezielt Natronlauge oder eines oder mehrere der Additive zugegeben werden, um die Sollzusammensetzung einzustellen.

Alternativ kann die Dosierung aus den Additivbehältern 62, 64, 66 und 68 auch über einzelne Dosierpumpen und Dosierleitungen erfolgen, so dass die Additivbehälter jeweils über eine eigene Leitung und Dosierpumpe mit dem Dosierbehälter 56 verbunden sind. Damit entfällt die Dosierventilanordnung 70.

Die in Figur 2 dargestellte Variante hat den Vorteil, dass das Befüllen des Permeatbehälters 54 und das Zudosieren des Vorlagevolumenstroms 50 aus dem Dosierbehälter 56 in das Beizbad 1 zur Einstellung der Soll-Beizlösungszusammensetzung parallel erfolgen kann, während beim zuvor beschriebenen Ausführungsbeispiel das Befüllen und das Zudosieren abschnittsweise erfolgt.

In dem Fall, in dem die Beizlösung eine zu hohe Konzentration an Aluminium/Aluminat enthält, sollte zum Vermeiden von Ausfällungen Aluminat abgezogen werden. Beim dargestellten Ausführungsbeispiel erfolgt dies über die Vorlageventilanordnung 48, über die konzentriertes Permeat/Aluminat 52 aus dem Dosierbehälter 56 abgezogen und einem Sammelbehälter 74 zugeführt wird – so dass die Aluminatkonzentration im Dosierbehälter 56 und/oder in der Beizlösung 2 abgesenkt wird. Die im Sammelbehälter 74 aufgenommene Aluminatlösung kann über eine Umwälzpumpe 76 und eine Umlaufleitung 78 umgewälzt werden. Mittels einer Abzugsventilanordnung 80 kann Aluminat aus dem Sammelbehälter 74 abgezogen und einer Weiterverwertung zugeführt werden.

Eine Besonderheit dieser Verfahrensvariante besteht darin, dass über die Analytik 10 die Konzentration des im Dosierbehälter aufgenommenen Aluminats/Permeats erfasst werden kann und durch geeignete Ansteuerung der Dosierventilanordnung 70 eine gezielte Sollkonzentration eingestellt werden kann, die dann – beispielsweise nicht im Hinblick auf das Beizverfahren – sondern im Hinblick auf die Weiterverwertung optimiert ist. D.h., bei Abzug des Aluminats aus dem Dosierbehälter 56 kann die Aluminatkonzentration durch Zugabe von Natronlauge und Additiven, beispielsweise Komplexbildnern gezielt auf eine Konzentration eingestellt werden, die eine optimale Weiterverwertung mit einer stabilisierten Lösung gewährleistet und somit auch für die das Aluminat abnehmenden Unternehmen interessant ist.

Figur 2 enthält noch eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Anlage.

Bei den vorbeschriebenen Ausführungsbeispielen wird Beizlösung 2 der Feststofftrennung 4 zugeführt und die dabei anfallende feststoffarme Fraktion (Feststoffgehalt nahezu 0%) dann dem ein- oder zweiteiligen Vorlagebehälter 6 zugeführt, in dem die Einstellung der Sollkonzentration erfolgt und aus dem dann die Permeatvorlage der Beizlösung 2 zugeführt wird.

Figur 2 zeigt eine Variante, die selbstverständlich auch beim Anlagenschema gemäß Figur 1 anwendbar ist und bei der eine Lösung aus einer anderen vor- oder nachgeschalteten Verfahrensstufe, beispielsweise einer E0-Beize 82 oder einer ersten Spüle (siehe eingangs genannter Stand der Technik) über eine Zuführpumpe 84, eine Zuführventilanordnung 86 und eine Zuführleitung 88 stromabwärts der Ventilanordnung 14 dem Stoffstrom zugeführt wird. D.h., der Vorlagevolumenstrom 50 besteht nicht nur im Wesentlichen aus einer dem Beizbad 1 entnommenen Teilmenge sondern kann teilweise oder vollständig – je nach Einstellung der Ventilanordnungen 14 und 86 auch der genannten anderen Verfahrensstufe, beispielsweise der E0-Beize 82 entnommen werden. Prinzipiell ist es auch möglich, über die Zuführventilanordnung 86 dem Beizbad 1 direkt Beizlösung aus der E0-Beize 82 zuzuführen. Eine derartige Zuführung ist im Anlagenschema gemäß Figur 2 mit der Direktzuleitung 90 angedeutet. Selbstverständlich können die beiden Ventilanordnungen 14, 86 auch zu einer einzigen Ventilanordnung

zusammengefasst werden. Je nach Konzentration der E0-Beizlösung kann die Zuführleitung 88 auch vor oder nach einem der einzelnen Feststofftrennschritte einmünden.

Gemäß den zuvorstehenden Ausführungen erfolgt eine Schwermetallfällung innerhalb des Beizbads 1. Bei einer Variante kann diese Fällung auch außerhalb des Beizbads 1 erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, die Schwermetallfällung im Sedimentationsbehälter 20 (Eindicker) durchzuführen, wobei dann über die Prozessanalytik 10 zunächst die erforderliche Menge an Fällmittel/Natriumsulfid ermittelt und dann aus Behältern 92, 94 zudosiert wird. Dadurch kann eine Überdosierung von Natriumsulfid ausgeschlossen werden. In diesem Fall wird dann der das Fällmittel enthaltende Additivbehälter (beispielsweise der Additivbehälter 66) über die Dosierventilanordnung 70 mit dem Sedimentationsbehälter 20 verbunden sein.

Das Permeat 24 kann – wie in Figur 2 angedeutet – auch bei Umgehung der Analytik 10 über eine Leitung 96 und eine Ventilanordnung 98 direkt in den Vorlagebehälter 6 (Figur 1) oder den Permeatbehälter 54 (Figur 2) geführt werden.

Der guten Ordnung halber werden die Vorteile der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik nochmals herausgestellt:

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es erstmals, die gelösten Schwermetallkonzentrationen in der Beize wie auch in Aluminat auf ein Minimum zu reduzieren, was bei einer Fällung im Beizbad, wie es beim Stand der Technik der Fall ist, aufgrund einer Temperaturabhängigkeit nicht möglich ist. Die Fällung von Schwermetallen außerhalb des Beizbads hat folgende Vorteile:

- Aufgrund des Löslichkeitsproduktes schwer löslicher Metallsulfide bzw. Schwermetallverbindungen ist bei niedrigeren Temperaturen eine vollständigere Fällung möglich. Die Konzentration an gelösten Schwermetallen kann dadurch gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich verringert werden;

- die Fällung kann gezielt erfolgen, eine Überdosierung des Fällmittel ist nicht erforderlich;

- die Auswahl an Schwermetallfällmitteln ist bei der herkömmlichen Fällung im Bad begrenzt, da Störionen den Beizprozess negativ beeinflussen können. Die Auswahl von Fällmitteln ist bei der Fällung im Beizbad darüber hinaus noch begrenzt, da dieses negativen Einfluss auf den Beizprozess haben kann. Außerdem begrenzt die Gefahr einer Verschleppung in nachfolgende Spülbäder und die Möglichkeit der Kontaminierung im Abwasser die Auswahl des Fällmittels. Die Sulfidkonzentration ist laut WHG, Anhang 40 begrenzt auf 1 mg/l. Dieses ist bei Fällung im Beizbad (durch Zugabe von Additivgemisch) nicht einzuhalten, da eine Überdosierung erfolgt und die ausgeschleppte Menge entsprechend hoch ist;

- eine Entstehung von Schwermetallschlämmen im Beizbad ist bei der erfindungsgemäßen Lösung nicht zu befürchten. Dadurch entfallen aufwendige Reinigungsarbeiten im Beizbad, des weiteren wird die Viskosität reduziert und dadurch das Spülverhalten verbessert. Eine Verschleppung von Schwermetallen bzw. Schwermetallsulfiden in nachfolgende Spülbäder tritt nicht auf.

Offenbart sind ein Verfahren zur Behandlung von Werkstücken aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen und eine Anlage, die nach einem derartigen Verfahren betrieben werden kann. Erfindungsgemäß wird eine Teilmenge einer Lösung aus einem Bad zur Behandlung der Werkstücke abgezogen, von Feststoffen befreit und mit einer vorbestimmten Konzentration und einem vorbestimmten Volumenstrom dem Bad wieder zugeführt.

Bezugszeichenliste:

1	Beizbad
2	Beizlösung
3	Teilmenge
4	Feststofftrennung
6	Vorlagebehälter
8	Dosiereinheit
10	Analytik
12	Pumpe
14	Ventilanordnung
16	Umlauf
18	dynamischer Filter
20	Sedimentationsbehälter
21	Kühlung
22	Membran
24	Permeat
26	Retentat
28	Kreislaufpumpe
30	Kreislaufventilanordnung
32	Umlaufstrom
34	Klarphase
36	Trübphase
37	Förderpumpe
38	Kammerfilterpresse
40	Filterkuchen
42	Filtrat
44	Vorlagepumpe
46	Analysenmenge
48	Vorlageventilanordnung
50	Vorlagevolumenstrom
52	Aluminat
54	Permeatbehälter

56 Dosierbehälter
58 Speisepumpe
60 Speiseleitung
62 Additivbehälter
64 Additivbehälter
66 Additivbehälter
68 Additivbehälter
70 Dosierventilanordnung
72 Dosierpumpe
74 Sammelbehälter
76 Umwälzpumpe
78 Umlaufleitung
80 Abzugsventilanordnung
82 1. Spüle bzw. E0-Beize
84 Zuführpumpe
86 Zuführventilanordnung
88 Zuführleitung
90 Direktzuleitung
92 Behälter
94 Behälter
96 Leitung
98 Ventilanordnung

Patentansprüche

1. Beizverfahren für Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die zum Abbeizen einem Beizbad (1) mit einer vorzugsweise alkalischen Beizlösung (2) zugeführt werden, mit den Schritten:
   - kontinuierliches oder abschnittsweises Abziehen einer Teilmenge (3) der Beizlösung (2) aus dem Beizbad (1);
   - Trennen von Feststoffen von der Teilmenge (3);
   - Analyse eines feststoffarmen Permeats (24; 46);
   - Einstellen einer Permeat-Sollzusammensetzung in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Analyse und
   - Rückführen einer Permeatvorlage (50) in das Beizbad (1) zur Einstellung einer Soll-Zusammensetzung der Beizlösung (2).

2. Beizverfahren nach Patentanspruch 1, wobei die Feststofftrennung (4) eine Filtration (18) und eine anschließende Sedimentation in einem Sedimentationsbehälter (20) enthält.

3. Beizverfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, wobei die Feststofftrennung (4) eine dynamische Filtration, vorzugsweise eine Mikro- oder Ultrafiltration beinhaltet.

4. Beizverfahren nach Patentanspruch 3, wobei das Permeat (24) einem Vorlagebehälter (6) zugeführt wird.

5. Beizverfahren nach Patentanspruch 4, wobei das bei der Filtration anfallende Retentat (26) dem Sedimentationsbehälter (20) und aus diesem im Kreislauf dem Filter (18) zugeführt und zu der Teilmenge (3) summiert wird.

6. Beizverfahren nach Patentanspruch 5, wobei der Kreislauf abgesperrt wird, wenn der Sedimentationsbehälter (20) gefüllt ist.

7. Beizverfahren nach Patentanspruch 6, wobei eine bei der Sedimentation im Sedimentationsbehälter (20) anfallende Klarphase (34) dem Vorlagebehälter (6) zugeführt wird.

8. Beizverfahren nach Patentanspruch 6 oder 7, wobei während der Sedimentation im Sedimentationsbehälter (20) anfallende, einen hohen Feststoffgehalt aufweisende Trübphase (36) abgezogen und einem Feststoffabscheider, vorzugsweise einem statischen Filter (38) zugeführt wird, wobei das Filtrat (42) dem Vorlagebehälter (6) und der Filterkuchen (40) einer Entsorgung oder Weiterverwendung zugeführt wird.

9. Beizverfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei die Analyse online erfolgt.

10. Beizverfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei dem in dem Vorlagebehälter (6) aufgenommenen Permeat (24, 34, 42) in Abhängigkeit von der Analyse Natronlauge und/oder Additive zur Einstellung der Soll-Permeatzusammensetzung zugeführt werden.

11. Beizverfahren nach Patentanspruch 9 oder 10, wobei aus der Beizlösung (2) vor der Analyse einer Beizlösung-Ist-Zusammensetzung Feststoffe abgetrennt werden.

12. Beizverfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 11, wobei der Vorlagebehälter (6) bei einer niedrigeren Temperatur als das Beizbad (1) betrieben wird.

13. Beizverfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei ein Teil des Permeats abgezogen und einem Sammelbehälter (74) zugeführt wird.

14. Beizverfahren nach Patentanspruch 13, wobei die Konzentration des abgezogenen Permeats/Aluminats durch Zugabe von Natronlauge oder/und Additiven im Hinblick auf die Verwertung optimiert wird.

15. Beizverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dieses in einem geschlossenen System durchgeführt wird.

16. Beizverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Stoffstrom vor der Feststofftrennung Lösung aus einer anderen Verfahrensstufe (82), beispielsweise einer E0-Beize, einer Standspüle oder einer 1. Spüle zugeführt wird.

17. Beizanlage mit einem Beizbad (1), einem Ablauf zum Abführen einer Teilmenge (3) einer Beizlösung (2) des Beizbads (1), einer Feststofftrennung (4), einem Vorlagebehälter (6), einer Analytik (10) zur Analyse der Zusammensetzung des im Vorlagebehälter (6) aufgenommenen Permeats und der Ist-Zusammensetzung der Beizlösung (2), mit einer Dosiereinheit (8) zum Zuführen von Additiven/Beizmittel in Abhängigkeit von dem Ergebnis der Analyse und mit einer Rückführung eines Vorlagevolumenstroms (50) in das Beizbad (1).

18. Beizanlage nach Patentanspruch 17, wobei die Feststofftrennung (4) einen dynamischen Filter (18) und ein Sedimentationsbehälter (20) hat.

19. Beizanlage nach Patentanspruch 18, mit einer Kreislaufpumpe (28) zum Rückführen von Retentat aus dem Sedimentationsbehälter (20) zum Filtereingang.

20. Beizanlage nach Patentanspruch 18 oder 19, mit einer Förderpumpe (36) zum Fördern von Klarphase (34) aus dem Sedimentationsbehälter (20) in den Vorlagebehälter (6).

21. Beizanlage nach einem der Patentansprüche 17 bis 20, mit einem Filter (38) zum Filtern der im Sedimentationsbehälter (20) anfallenden Trübphase (36) und mit einer Zuleitung zum Zuführen von einem von Feststoffen befreiten Filtrat (42) zum Vorlagebehälter (6).

22. Beizanlage nach einem der Patentansprüche 17 bis 21, wobei der Vorlagebehälter (6) zweiteilig mit einem Permeatbehälter (54) und einem Dosierbehälter (56)

ausgeführt ist, die über eine Speisepumpe (58) miteinander verbindbar sind, wobei das Permeat (24), die Klarphase (34) und/oder das Filtrat (42) dem Permeatbehälter (54) zugeführt wird und die Dosierung und Rückführung des Vorlagevolumenstroms (50) aus dem Dosierbehälter (56) erfolgt.

23. Beizanlage nach einem der Patentansprüche 17 bis 22, wobei das Volumen des Sedimentationsbehälters (20) etwa dem Volumen des Vorlagebehälters (6) oder des Permeatbehälters (54) entspricht.

24. Beizanlage nach einem der Patentansprüche 17 bis 23, mit einem Sammelbehälter (74) zum Aufnehmen von aus dem Vorlagebehälter (56) abgezogenem Permeat oder stabilisiertem Aluminat.

25. Beizanlage nach einem der Patentansprüche 17 bis 24 mit einer weiteren Verfahrensstufe (82), beispielsweise einer E0-Beize, einer Standspüle oder einer 1. Spüle, aus der heraus Lösung der Feststofftrennung (4) oder dem Beizbad (1) zuführbar ist.

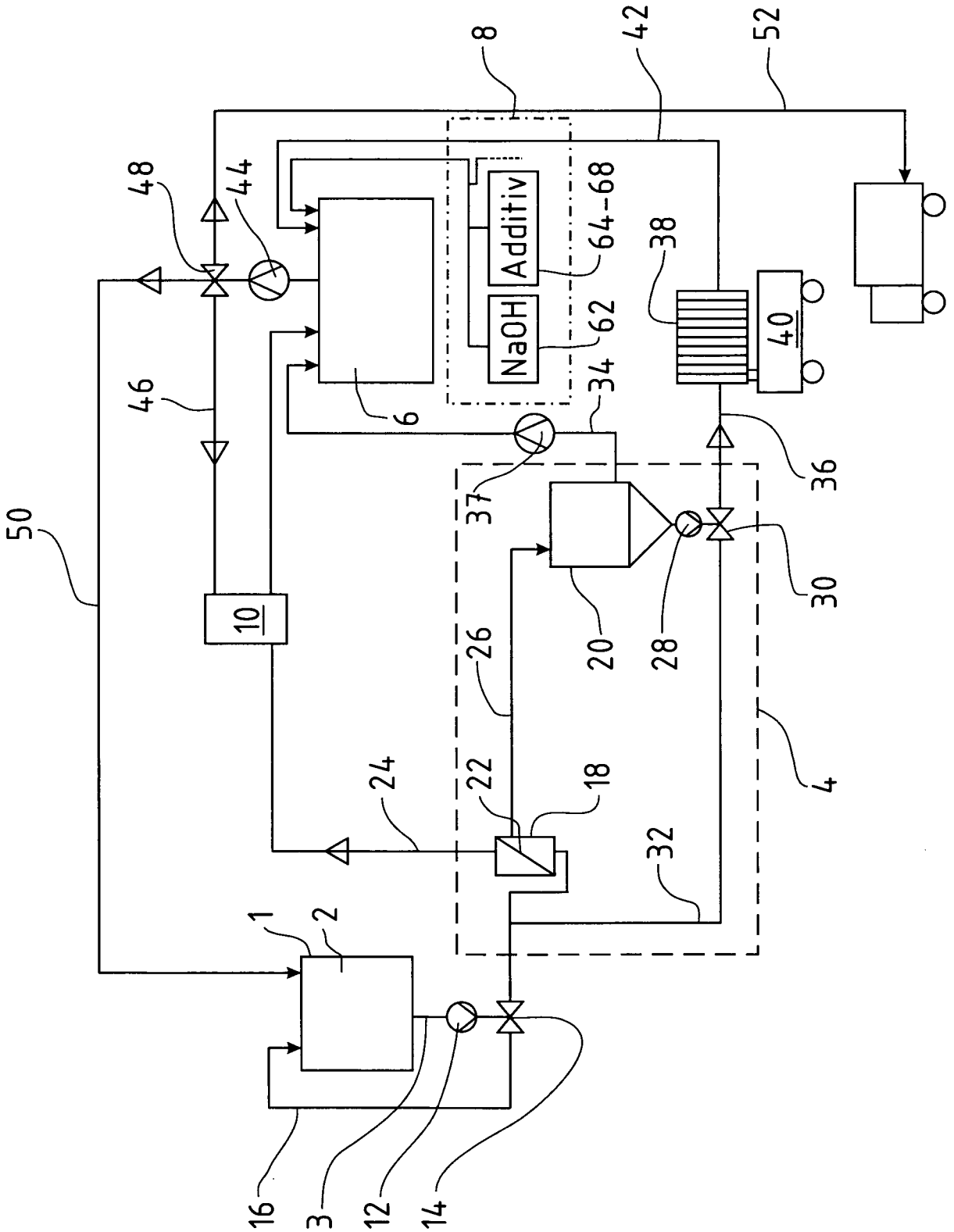

8
42
52
48
44
Additiv
64-68
38
NaOH
62
40
46
6
34
36
37
50
10
20
28
30
26
4
24
22
18
32
1
2
16
3
12
14

Fig.1

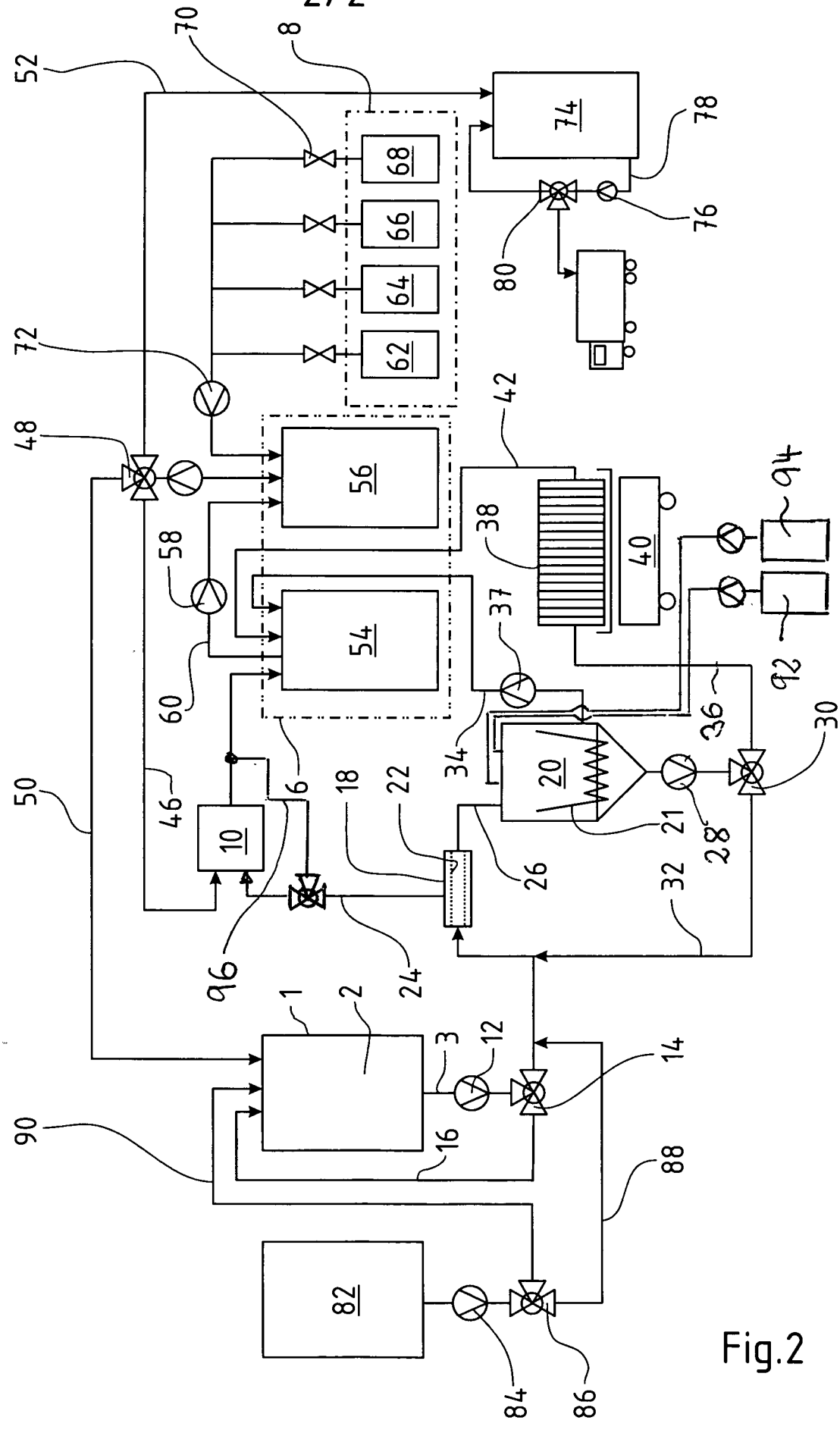

52
70
8
74
78
68
66
64
62
76
80
72
48
42
56
94
38
40
58
54
37
92
60
36
34
30
50
46
10
6
18
22
20
21
28
26
32
96
24
1
2
3
12
14
90
16
88
82
84
86

Fig.2