

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **85102400.0**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 F 1/36, C 23 G 1/22,**
C 23 F 1/46, C 23 G 1/36

⑳ Anmeldetag: **04.03.85**

③① Priorität: **16.03.84 CH 1325/84**
16.07.84 DE 3426114

⑦① Anmelder: **Plattner, Prof. Dr. E., Route de Bassenges 39,**
CH-1024 Ecublens (CH)
Anmelder: **Comninellis, Ch., Dr., Floréal 38,**
CH-1008 Prilly (CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.10.85**
Patentblatt 85/41

⑦② Erfinder: **Plattner, Prof. Dr. E., Route de Bassenges 39,**
CH-1024 Ecublens (CH)
Erfinder: **Comninellis, Ch., Dr., Floréal 38, CH-1008 Prilly**
(CH)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑦④ Vertreter: **EGLI-EUROPEAN PATENT ATTORNEYS,**
Widenmayerstrasse 5, D-8000 München 22 (DE)

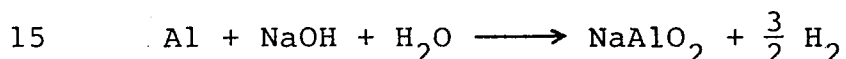
⑥④ **Beizverfahren für Aluminium.**

⑤⑦ Es wird ein Beizverfahren für Aluminium in einem Alkalilaugebad beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entstehendes Aluminiumhydroxid im Bad in situ unter gleichzeitiger Regenerierung des verbrauchten Alkalis ausfällt. Nach diesem Verfahren läßt sich die Konzentration der gelösten Stoffe im wesentlichen konstant halten, wodurch eine regelmäßige Beizgeschwindigkeit und eine gleichbleibend gute Qualität des gebeizten Aluminiums ermöglicht wird. Ein Ersatz von abgenützten Beizbädern ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr erforderlich, wodurch eine beträchtliche Einsparung der Beizkosten erreicht werden kann.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Beizverfahren für Aluminium in
5 einem Alkalilaugebad.

Die meisten Oberflächenveredelungsverfahren für Aluminium,
z. B. die Eloxierung, setzen ein chemisches Beizen des Me-
talls voraus. Zur Durchführung des Beizens werden die ent-
10 fetteten Aluminiumstücke z. B. in ein Natronlaugebad bei
50°C bis 70°C während 5 bis 15 Minuten getaucht. Dabei
löst sich das Metall unter Bildung von Natriumaluminat
und Wasserstoff auf nach der Gleichung:



Das Lösen von 27 g Aluminium (1 mol) verbraucht 40 g Na-
tronlauge (1 mol) und 18 g Wasser (1 mol) unter Bildung
von 82 g gelöstem Natriumaluminat (1 mol) und 3 g Wasser-
20 stoff (1,5 mol).

Die Badkonzentration an Natriumaluminat nimmt dabei zu,
die Natronlauge und die entsprechende Beizkraft nehmen
ab.

25 Die Badaktivität kann durch periodische Zugabe von zusätz-
licher Natronlauge aufrechterhalten werden. Um die Bildung
von festen anhaftenden Krusten von Aluminiumhydroxid zu
vermeiden, wird ein Komplexbildner zugegeben.

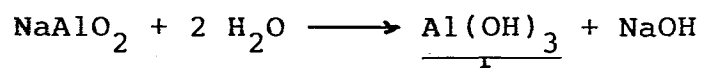
30 Normalerweise ist ein mit 70 g/l Aluminium beladenes Bad
abgenützt und muß durch ein frisches Bad ersetzt werden.
Dieser Ersatz ist kostspielig und stellt ein Abwasserpro-
blem dar, dessen Lösung erhebliche Kosten verursachen
35 kann. Die stets sich verändernde Badzusammensetzung und

-aktivität führen außerdem zu einer unregelmäßigen Qualität der gebeizten Aluminiumstücke.

Die periodische Beseitigung der abgenützten Beizbäder
5 kann vermieden werden, indem man die Konzentration an gelöstem Aluminium bis auf etwa 110 g/l steigen läßt. Bei dieser Konzentration enthält die mit den behandelten
Stücken mitgeschleppte Badflüssigkeit so viel gelöstes
Aluminium wie durch Beizen der entsprechenden Stücke im
10 Bad entstanden ist. Ein stationärer Zustand wird erreicht; der Natronlauge- und Komplexbildnerverbrauch muß durch Zugabe entsprechender frischer Chemikalien ergänzt werden; die Gesamtmenge an gelöstem Aluminium gelangt mit dem
Spülwasser in das Abwasser und muß aus einer verdünnten
15 Lösung entfernt werden. Die praktisch konstante Beizbad-Zusammensetzung sorgt zwar für eine konstante Qualität der behandelten Stücke, die hohe Salzkonzentration führt aber oft zu Fleckenbildung auf den gebeizten Stücken während ihres Transports vom Beiz- zum Spülbad (vgl.
20 J.H. Dailey, Plating and surfaces finishing, July 1982 S 44)

Ein weiterer Weg, das Problem der abgenützten Beizbäder zu lösen, besteht darin, einen Teil des Beizbades in
25 einen separaten Behälter zu überführen und dort durch Temperaturänderung und Zugabe von beträchtlichen Mengen an Aluminiumhydroxid als Impfkeime die Fällung des Aluminiumhydroxids aus der NatronlaugeLösung zu bewirken nach der Gleichung:

30



Dabei wird Natronlauge in gleicher Menge regeneriert wie
sie beim Beizen des Aluminiums verbraucht wurde. Nach Fil-
35 tration und Waschung des Aluminiumhydroxids wird die so

1

erhaltene alkalische Lösung wieder in das Beizbad rezykliert. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß eine aus Fäll- und Dekantierbehältern sowie Filterapparaten bestehende aufwendige Anlage in der Nähe des Beizbades installiert werden muß (vgl. C.J. Brown, Plating and surfaces finishing, June 1982, S 102).

5

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung eines Beizverfahrens für Aluminium, das die vorstehend aufgezeigten Nachteile weitestgehend vermeidet und auf einfache und wirtschaftliche Weise zu einem gebeizten Aluminium von möglichst gleichbleibender Qualität führt.

15

Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

20

Gegenstand der Erfindung ist ein Beizverfahren für Aluminium in einem Alkalilaugebad, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entstehendes Aluminiumhydroxid im Bad in situ unter gleichzeitiger Regenerierung des verbrauchten Alkalis ausfällt.

25

Als Alkalilauge wird vorzugsweise Natron- oder Kalilauge verwendet. Zweckmäßigerweise wird mit einem verdünnten Beizbad gearbeitet, und vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Beizbad weniger als 10 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 10 g/l und insbesondere 3 bis

30

6 g/l Natron- oder Kalilauge; die Konzentration an gelöstem Aluminium liegt unter 20 g/l, bevorzugt unter 15 g/l, insbesondere bei 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 2 bis 15 g/l, besonders bevorzugt bei 4 bis 8 g/l. Diese geringen Alkalikonzentrationen ermöglichen die Ausfällung eines leicht filtrierbaren Aluminiumhydroxids und eine leichte Laugenregeneration direkt im Beizbad.

35

Die geringe Konzentration des Beizbades an gelösten Stoff-

fen trägt außerdem dazu bei, den durch Mitschleppen verursachten Chemikalienverlust auf einem geringen Wert zu halten. Der Verlust nimmt noch weiter ab, wenn man die gebeizten Stücke richtig abtropfen läßt und das Spülwasser rezyklisiert.

Die Temperatur des Beizbades liegt vorzugsweise zwischen 50 und 75°C.

- 10 Die Konzentration an gelösten Stoffen bleibt während des Beizens des Aluminiums im wesentlichen konstant, weil das Aluminiumhydroxid laufend ausfällt, und soll vorzugsweise in dem oben als bevorzugt angegebenen Konzentrationsbereich liegen. Dies ermöglicht eine regelmäßige Beizgeschwindigkeit von 3 bis 7 g Aluminium pro m² und Minute
15 bei einer Badtemperatur von 50 bis 75°C. Die Qualität der behandelten Stücke ist gleichbleibend gut.

- Das während des Beizens gebildete Aluminiumhydroxid reichert sich im Beizbad an, ohne das Beizen zu stören. Es
20 ist aber wünschenswert, den Feststoffgehalt des Bades zwischen 10 und 30 g/l zu halten, indem der Feststoff z. B. durch Dekantieren und/oder Filtrieren abgetrennt wird. Die Feststoffabtrennung kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, und wird zweckmäßigerweise jeweils in einem Teil des Beizbades durchgeführt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Filterform (Filtrationsrückstand) ist gut; der Filtrationskuchen ist leicht zu waschen und enthält mehr als
25 50 % Feststoff, was die Auswertung des Aluminiumhydroxids erleichtert.

- Die Ausfällung von Aluminiumhydroxid kann durch Zugabe von Alkalisalzen, z. B. von Natriumcarbonat, vorzugsweise
35 in einer Menge von 5 bis 100 g/l, insbesondere 20 bis 60

g/l, begünstigt werden. Der Aggregatzustand und damit die Filtrierbarkeit des gefällten Aluminiumhydroxids wird auch durch die Anwesenheit von Komplexbildnern, z. B. von Natriumgluconat, beeinflusst. Es ist deshalb zweckmäßig, 5 solche Komplexbildner zuzugeben, z. B. Natriumgluconat in einer Menge, daß seine Konzentration im Bad zwischen 0,01 bis 1,0 g/l, insbesondere 0,1 bis 0,5 g/l beträgt.

Die Lebensdauer des erfindungsgemäßen Beizbades ist praktisch unbegrenzt, wenn die durch Mitschleppen verursachten Verluste durch Zugabe der entsprechenden Mengen an frischen Chemikalien ergänzt werden. Diese Verluste und die entsprechenden Chemikalienkosten lassen sich auf einem Minimum halten, wenn man Filtrat und Waschwasser der 15 Aluminiumhydroxid-Filtration sowie das Spülwasser der gebeizten Stücke in das Beizbad ganz oder teilweise zurückführt. Dieses Rückführen des Wasch- und Spülwassers dient ebenfalls zur Ergänzung des durch die Bildung des Aluminiumhydroxids und des durch Verdampfung entstandenen Wasserverlusts. 20

Der Ersatz und die Beseitigung der abgenützten Beizbäder ist nicht mehr erforderlich, wodurch eine beträchtliche Einsparung der Beizkosten erreicht werden kann. Die zur 25 Durchführung des erfindungsgemäßen Beizverfahrens nötigen Zusatzinvestitionen sind gering und bestehen im wesentlichen aus den Kosten für eine Filtrationsanlage.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung näher, 30 ohne sie darauf zu beschränken.

B e i s p i e l

Herstellung des Beizbades

35

In einem Behälter mit Heizröhren und Drucklufteinleitung

(zum Rühren) werden 12 m³ Wasser (40 bis 60°C) vorgelegt, in dem 1000 kg Natriumcarbonat (techn.), 280 kg Äztnatron (oder die äquivalente Menge Natronlauge) und 6 kg Natriumgluconat gelöst werden. Es wird mit Wasser auf ein Volumen von 20 m³ aufgefüllt, durchgemischt und auf etwa 70°C aufgeheizt.

Betriebsbedingungen:

	Badtemperatur	70 bis 75°C
10	Periodisches Durchmischen mittels Druckluft	
	pH-Wert	11,7 ± 0,1 (75°C)
	Dichte (Be)	6 ± 1 (75°C)
	Dauer des Beizens	1 bis 10 Minuten (je nach gewünschtem Angriff)

15

Diese Bedingungen bewirken eine Lösegeschwindigkeit von $6,5 \pm 0,5$ g Al/m²/min.

Filtration des Aluminiumhydroxids

20

Nach einer gewissen Betriebszeit, entsprechend der Behandlung von z. B. 5000 m² Aluminium, ist das Bad mit etwa 120 kg gelöstem Aluminium beladen. Die Fällung des Aluminiumhydroxids setzt ein und wird entsprechend der Behandlung weiterer Aluminiumstücke fortgesetzt. Man läßt den Feststoffgehalt bis auf etwa 350 kg steigen (entsprechend der Behandlung von weiteren 5000 m² Aluminium) und hält ihn zwischen 250 und 500 kg durch kontinuierliche oder chargenweise Filtration eines Teils des Bades. Der Filterkuchen wird mit dem 2-bis 4-fachen seines Gewichts Wasser gewaschen. Der Feststoffgehalt hängt vom Filtertyp ab, beträgt aber mindestens 50 %. Filtrat und Waschwasser werden in das Beizbad zurückgeführt.

35

Aufrechterhaltung der Badzusammensetzung

- Die während des Betriebs aufgetretenen Verluste (chemischer Wasserverbrauch, Verdampfung, Mitschleppen der Beiz-
- 5 flüssigkeit) werden durch periodische Zugabe von Wasser, 100 kg Natriumcarbonat, 50 kg Ätznatron (oder äquivalenter Mengen an Natronlauge) und 2 kg Natriumgluconat ergänzt.
- 10 Der obige Verbrauch bezieht sich auf das Beizen von etwa 5000 m² Aluminium, entsprechend der Bildung von 350 kg Aluminiumhydroxid. Es handelt sich um maximale Werte, die in einer Anlage ohne Rückführung des Wasch- und Spül-
- 15 wassers gemessen wurden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Beizverfahren für Aluminium in einem Alkalilaugebad unter gleichzeitiger Ausfällung von Aluminiumhydroxid und Regenerierung der beim Beizen verbrauchten Alkalilauge, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Beizbad weniger als 10 g/l Natron- und/oder Kalilauge enthält und das im Beizbad entstehende Aluminiumhydroxid in situ ohne Änderung der Temperatur ausgefällt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß das Beizbad 1 bis 10 g/l
insbesondere 3 bis 6 g/l Natronlauge oder Kalilauge und
weniger als 20 g/l, bevorzugt weniger als 15 g/l, insbe-
sondere 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 2 bis 15 g/l, be-
sonders bevorzugt 4 bis 8 g/l gelöstes Aluminium enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man dem
Beizbad ein Alkalisalz zusetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man als Alkalisalz Natrium-
15 carbonat zusetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man das Natriumcarbonat in
einer Menge von 5 bis 100 g/l, insbesondere 20 bis 60 g/l
20 zusetzt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man dem
Beizbad ein komplexbildendes Mittel zusetzt.
25
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man als komplexbildendes
Mittel Natriumgluconat zusetzt.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man das Natriumgluconat in
einer Menge von 0,01 bis 1,0 g/l, insbesondere 0,1 bis
0,5 g/l zusetzt.
- 35 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die

Temperatur des Bades 50 bis 75°C beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
da durch gekennzeichnet, daß das
5 ausgefällte Aluminiumhydroxid kontinuierlich oder char-
genweise aus dem Beizbad entfernt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, da durch ge-
kennzeichnet, daß man das Aluminiumhydroxid
10 entfernt, wenn der Feststoffgehalt des Beizbads 10 bis
30 g/l übersteigt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, da -
durch gekennzeichnet, daß man die
15 Entfernung des Aluminiumhydroxids aus einem Teil des Ba-
des vornimmt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,
da durch gekennzeichnet, daß man die
20 Abtrennung durch Dekantieren und/oder Filtrieren vornimmt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
da durch gekennzeichnet, daß man das
bei der Abtrennung des Aluminiumhydroxids anfallende Fil-
25 trat und Waschwasser sowie das Spülwasser der gebeizten
Aluminiumstücke in das Beizbad ganz oder teilweise zurück-
führt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
30 da durch gekennzeichnet, daß die
Chemikalienverluste des Beizbades durch Zugabe der ent-
sprechenden Mengen an frischen Chemikalien ergänzt wer-
den.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0157190
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 2400

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)																												
X	DE-A-2 439 202 (F. BLASBERG) * Ansprüche; Seite 8, Beispiel 12; Seite 2, Zeilen 25-32 *	1-6, 9-13	C 23 F 1/36 C 23 G 1/22 C 23 F 1/46 C 23 G 1/36																												
Y	 * Seite 2, Zeilen 22-25; Ansprüche *	7, 8, 14, 15																													
Y	--- DE-B-1 073 272 (AMCHEM) * Spalte 1, Zeilen 30-43; Spalte 4, Zeilen 1-4 *	7, 8, 15																													
Y	--- US-A-2 884 728 (E.R. HOLLMANN) * Anspruch 5; Spalte 8, Zeilen 10-25 *	14																													
A	--- FR-A-2 169 883 (DIVERSEY FRANCE) * Ansprüche *	1, 2, 6-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 23 F 1/00 C 23 G 1/00																												
A	--- FR-A-1 582 144 (AMCHEM PRODUCTS) * Anspruch II-9 *	1, 2, 6-9																													
A	--- US-A-2 653 861 (W.R. MEYER) * Ansprüche 1-9; Beispiele 1, 5, 6 *	1-6																													
	--- -/-																														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																															
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-06-1985	Prüfer TORFS F.M.G.																												
<table><tr><td colspan="2">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td colspan="2">E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td></td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td><td></td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td></td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td><td></td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		A : technologischer Hintergrund				O : nichtschriftliche Offenbarung				P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																													
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																													
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																													
A : technologischer Hintergrund																															
O : nichtschriftliche Offenbarung																															
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																													
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																															



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0157190
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 2400

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
E	EP-A-0 143 715 (DIVERSEY FRANCE) * Ansprüche 1,3-5,7,9 * -----	1-3,9- 11,13, 14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-06-1985	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			