

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 88890097.4

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 F 1/06**

㉒ Anmeldetag: 20.04.88

③⑩ Priorität: 07.05.87 AT 1147/87

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.88 Patentblatt 88/46

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT SE

⑦① Anmelder: **Maschinenfabrik Andritz Actiengesellschaft**
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz-Andritz (AT)

⑦② Erfinder: **Maresch, Gerald, Dipl.-Ing. Dr. techn.**
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Mödling (AT)

⑦④ Vertreter: **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing. et al**
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien (AT)

⑤④ **Verfahren zum elektrolytischen Beizen von chromhaltigem Edelstahl.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum elektrolytischen Beizen von chromhaltigem Edelstahl wird zuerst in einer wässrigen Na₂SO₄-Lösung und anschließend in Säure, vorzugsweise Mischsäure gebeizt. Das gebildete CrO₄²⁻ wird durch Zugabe von Reduktionsmittel und Säure entsprechend dem pH-Wert und Redoxpotential in Cr₂(SO₃)₃ oder Cr₂(SO₄)₃ umgewandelt. Als Säure dient H₂SO₄ und als Reduktionsmittel wird eine Substanz aus der Gruppe Na_xH_yS_zO_v verwendet, wobei x = 0 bis 2, y = 0 bis 2, z = 1 bis 6 und v = 2 bis 6 gilt. Der pH-Wert wird durch die Säurezugabe kleiner als 3 eingestellt.

EP 0 291 493 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Beizen von chromhaltigem Edelstahl, bei dem zuerst in einer wässrigen Na_2SO_4 -Lösung und anschließend in Säure, vorzugsweise Mischsäure, gegebenenfalls stromlos gebeizt wird. Ein derartiges Verfahren wird in der AT-PS 252.685 beschrieben, wobei als Mischsäure Flußsäure plus Salpetersäure dient. Im ersten Schritt wird der Zunder entfernt, während im zweiten Schritt die Ablösung der unter dem Zunder gelegenen chromverarmten Schicht erfolgt, die beim Glühvorgang entsteht. Dieses Verfahren hat sich weltweit z.B. zum Beizen von Edelstahlbändern durchgesetzt, hat jedoch den Nachteil, daß das Cr im Zunder durch den Strom bis zum CrO_4^{2-} oxidiert wird, während Fe gelöst sofort als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt. Das gebildete CrO_4^{2-} bleibt dabei in Lösung und wird nur beim Entschlammern bzw. mit dem Edelstahlband ausgeschleppt und erst dann durch Reduktionsmittel entgiftet. Dafür hat sich hauptsächlich die Reduktion mit einer wässrigen FeSO_4 -Lösung im pH-Bereich von 0-2 bzw. 7-8 durchgesetzt. In beiden Fällen muß anschließend nochmals neutralisiert werden, um alle Metallionen in der Lösung als Hydroxide zu fällen, Außerdem ist bei sehr großem, plötzlichem Anfall von CrO_4^{2-} -haltigen Lösungen immer die Gefahr eines Durchbruches von CrO_4^{2-} -gegeben, das dann in das Abwasser gelangen kann. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß nur ein Bruchteil des gebildeten CrO_4^{2-} aus der wässrigen Lösung von Na_2SO_4 entfernt wird, der Rest jedoch die Konzentration in der Lösung erhöht und zu verstärktem Angriff auf Kunststoffrohrleitungen und Pumpen führt.

In der Literaturstelle "Chemical Abstracts", Vol. 87, No. 14, 3. Oktober 1977, Seite 396, Abstract No 108322s, wird zwar die Bildung von CrO_4^{2-} bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ beschrieben, es wird aber keine Lösung dieses Problems gegeben.

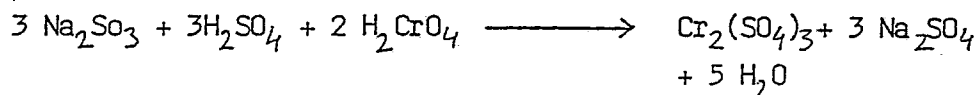
Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens der eingangs genannten Art, welches die genannten Nachteile vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der wässrigen Na_2SO_4 -Lösung entsprechend dem pH-Wert und Redoxpotential Säure und Reduktionsmittel zugegeben werden, sodaß eine CrO_4^{2-} -freie Beizlösung erzielt wird.

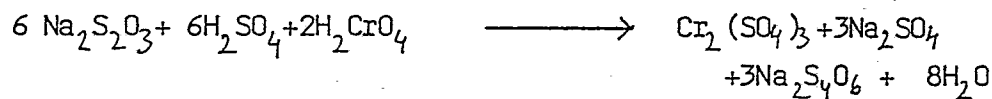
In Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß der pH-Wert der Lösung kleiner als 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5, zweckmäßig 2, durch Zugabe von H_2SO_4 eingestellt wird. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß das Redoxpotential der Lösung gemessen gegen eine Kalomelektrode durch Zugabe von Säure und Reduktionsmittel um 50 bis 100mV verringert wird, wobei als Reduktionsmittel eine Substanz aus der Gruppe $\text{Na}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{O}_v$ verwendet wird, wobei $x = 0$ bis 2, $y = 0$ bis 2, $z = 1$ bis 6 und $v = 2$ bis 6 gilt, und daß bei der Reaktion auch Na_2SO_4 gebildet wird.

Für den Ablauf der Reduktion können folgende Reaktionsmechanismen formuliert werden:

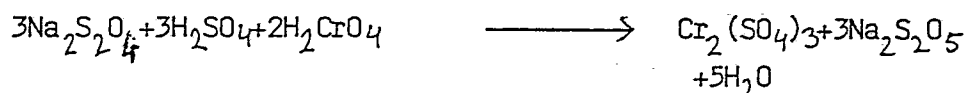
Reaktion 1:



Reaktion 2:

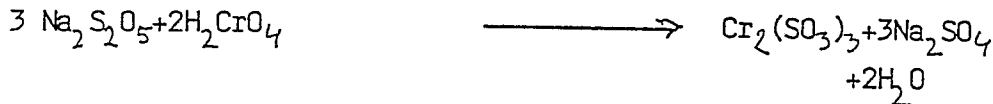


Reaktion 3:

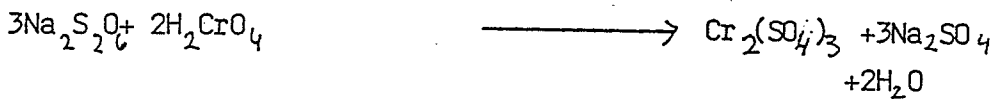
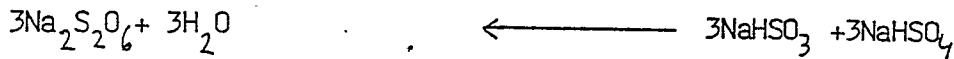




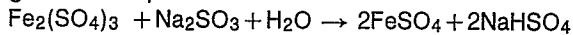
Reaktion 4:



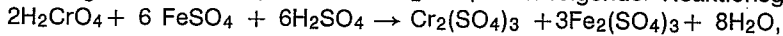
Reaktion 5:



Zusätzlich dazu wird auch das gelöste $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durch das Reduktionsmittel reduziert werden, wozu folgendes Beispiel dient:



und das gebildete FeSO_4 weiter mit H_2CrO_4 nach folgender Reaktionsgleichung reagieren:



womit aber in Summe wieder die Reaktion 1 beschrieben ist.

Durch die Oxidation dieser Substanzen wird auch Na_2SO_4 gebildet, das wieder als Leitsalz in der Na_2SO_4 -Lösung dient und durch geeignete Wahl des pH-Werts dieser Lösung gelingt es, das gelöste Fe^{3+} nach Überschreiten der Löslichkeit als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfallen zu lassen, wodurch die Lösung bei einer bestimmten Fe-Konzentration nicht vollständig verworfen, sondern nur vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Schlamm befreit werden muß. Die Konzentration an Na_2SO_4 in der Lösung beträgt 10 bis 250g/l, vorzugsweise 170 bis 200g/l.

Der pH-Wert für diese Reaktionen wird erfindungsgemäß kleiner als 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5, zweckmäßig 2, gewählt. Bei diesem pH-Wert ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung hinreichend groß und das Redoxpotential gemessen gegen eine Kalomelektrode in der CrO_4^{2-} hältigen Lösung um 50 bis 100mV größer als in der CrO_4^{2-} -freien Lösung. Selbstverständlich können neben dem Redoxpotential auch andere, analyt. Methoden zur Bestimmung des CrO_4^{2-} -Gehaltes der Lösung herangezogen werden, doch hat sich diese Methode als einfachste und kostengünstigste herausgestellt.

Beispiel 1:

In einer elektrolytischen Beizanlage mit einer wässrigen Lösung von Na_2SO_4 wurde ein Edelstahlband 1000 x 6,0mm mit einer Bandgeschwindigkeit von 8.4 m/min gebeizt und anschließend in einem Mischsäurebottich mit Salpeter-Flußsäure die unter der Zunderschicht gelegene chromverarmte Schicht entfernt. Bei einer frisch angesetzten wässrigen Na_2SO_4 -Lösung betrug der Anstieg der Cr^{6+} Konzentration 0,2 g Cr^{6+} /l während einer Zeitdauer von acht Stunden.

Nach Einstellen des pH-Wertes auf 2,0 durch Zugabe von H_2SO_4 96%ig wurde durch weitere Zugabe von 8,8 ml 10%iger Na_2SO_3 -Lösung sowie 3,7 ml 96%iger H_2SO_4 pro Liter der wässrigen Lösung das gesamte Cr^{6+} reduziert, wobei sich das Redoxpotential der Lösung von vorher 620 mV auf 530 mV, gemessen gegen eine Kalomelektrode, änderte.

Während der nächsten acht Stunden wurde durch weitere, konstante Zugabe von Na_2SO_3 -Lösung sowie Schwefelsäure dieses Redoxpotential konstant gehalten. Gegen Ende der acht Stunden konnte analytisch kein Cr^{6+} in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

Beispiel 2:

Anschließend an das Beispiel 1 wurde die Zugabe von Reduktionsmittel gestoppt, bis das Redoxpotential wieder auf 620mV angestiegen war. Nach etwa weiteren 4 Stunden betrug die analyt. bestimmte Cr^{6+} Konzentration 0,11 g Cr^{6+} /l. Durch Zugabe von festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in einer Menge von 0,9 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (62%ig) pro Liter konnte das Redoxpotential wieder auf 520 mV, gemessen gegen eine Kalomelektrode, eingestellt und analytisch kein Cr^{6+} mehr nachgewiesen werden. Während der Zugabe des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sank der pH-Wert der Lösung von 2,0 auf 1,9 ab.

Beispiel 3:

Nach der Zugabe gemäß Beispiel 2 wurde in der wässrigen Lösung erneut der Zusatz eines Reduktionsmittels unterbrochen, bis wieder eine Cr^{6+} -Konzentration von 0,16 g Cr^{6+}/l erreicht war. Durch Zugabe von 3,9 ml 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung sowie 1,3 ml 96%iger H_2SO_4 pro Liter Lösung wurde das Redoxpotential wieder auf 515 mV eingestellt und es konnte analytisch kein Cr^{6+} mehr nachgewiesen werden.

Bei allen Beispielen war das Edelstahlband nach der Behandlung mit Säure bzw. Mischsäure zunderfrei und silbrig-glänzend.

10

Patentansprüche

15

1. Verfahren zum elektrolytischen Beizen von chromhaltigen Edelstahl, bei dem zuerst in einer wässrigen Na_2SO_4 -Lösung und anschließend in Säure, vorzugsweise Mischsäure, gegebenenfalls stromlos gebeizt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der wässrigen Na_2SO_4 -Lösung entsprechend dem pH-Wert und Redoxpotential Säure und Reduktionsmittel zugegeben werden, so daß eine CrO_4^{2-} -freie Beizlösung erzielt wird.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Lösung kleiner als 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5, zweckmäßig 2, durch Zugabe von H_2SO_4 eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxpotential der Lösung gemessen gegen eine Kalomelektrode durch Zugabe von Säure und Reduktionsmittel um 50 bis 100 mV verringert wird.

25

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel eine Substanz aus der Gruppe $\text{Na}_x \text{H}_y \text{S}_z \text{O}_v$ verwendet wird, wobei $x = 0$ bis 2, $y = 0$ bis 2, $z = 1$ bis 6 und $v = 2$ bis 6 gilt, und daß bei der Reaktion auch Na_2SO_4 gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ -Konzentration der Lösung auf 100 bis 250 g/l, vorzugsweise 170 bis 200g/l eingestellt wird.

30

35

40

45

50

55

60

65



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	JP-A-60 234 998 (YAMAMOTO) & CHEMICAL ABSTRACTS, Band 104, Nr. 22, 2 Juni 1986, Seite 271, Zusammenfassung Nr. 190761k, Columbus, Ohio, US ---		C 25 F 1/06
A	JAPANESE PATENTS GAZETTE, Sektion Ch: Chemical, Woche 8602, 19 Februar 1986, Derwent Publications Ltd, London, GB; & US-A-3 025 225 (SNIJDER) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 F 1/00 C 25 F 1/02 C 25 F 1/04 C 25 F 1/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 24-08-1988	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
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 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	