



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91250067.5

51 Int. Cl.⁵: **C23G 1/08**

22 Anmeldetag: 12.03.91

30 Priorität: 14.03.90 DE 4008567

71 Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft
Mannesmannufer 2
W-4000 Düsseldorf 1(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.91 Patentblatt 91/39

72 Erfinder: **Pillmayer, Klaus
Solinger Strasse 51
W-5630 Remscheid(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

74 Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Patentanwaltsbüro Meissner & Meissner,
Herbertstrasse 22
W-1000 Berlin 33(DE)**

54 **Verfahren zum Beizen von Werkstücken aus hochlegierten Werkstoffen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Beizen von Werkstücken aus hochlegierten Werkstoffen, bei dem die Werkstücke in ein Bad aus Mischsäure, bestehend aus Salpetersäure, Flußsäure und Wasser sowie einem Zusatz von Amidosulfonsäure (NH₂) HSO₃ als NO_x-Akzeptor getaucht werden, bzw. durch ein Bad geleitet werden.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß in bekannter Weise die beim Beizen entstehenden dampfförmigen Reaktionsprodukte mit Anteilen von Stickoxiden (NO, NO₂) zusammen mit der im Ansaugbereich sich befindenden Raumluft abgesaugt und unmittelbar im Entstehungsbereich der Reaktionsprodukte der NO_x-Anteil fortlaufend gemessen und bei Überschreiten eines vorgegebenen Schwellwertes für den NO_x-Anteil prozeßgesteuert der Mischsäure eine im Überschußbereich liegende Menge an Amidosulfonsäure in flüssiger Form zugesetzt wird und diese Prozedur wiederholt wird, wenn entweder der vorgegebene Schwellwert erneut wiederholt wird oder nach einer festgelegten Zeitspanne nach Beendigung der Zufuhr der aktuelle gemessene Wert für den NO_x-Anteil noch oberhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt.

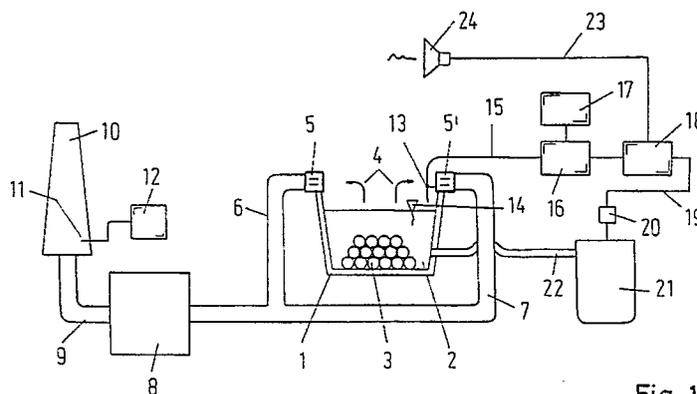


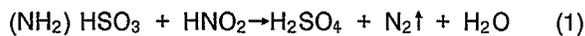
Fig. 1

EP 0 448 189 A2

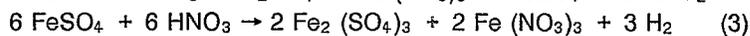
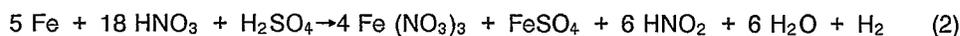
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beizen von Werkstücken aus hochlegierten Werkstoffen gemäß dem Gattungsbegriff des Hauptanspruches.

Entsprechend dem Stand der Technik werden Werkstücke aus hochlegierten Werkstoffen, z. B. Bleche, Rohre oder Stangen in einer Mischsäure bestehend aus Salpetersäure, Flußsäure und Wasser gebeizt, wobei unter hochlegierten Werkstoffen verstanden werden sollen austenitische und austenitisch-ferritische Stähle sowie Nickel und Ni-Basislegierungen. Eine Beizung kann erforderlich sein nach einer Warmumformung, wie zum Beispiel Strangpressen oder einer Wärmebehandlung, um den sich gebildeten Zunder zu entfernen. Während des Beizens in der Mischsäure, die üblicherweise in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 70 Grad Celsius betrieben wird, werden entsprechend dem Materialabtrag erhebliche Mengen an Stickoxiden (NO; NO₂) freigesetzt. Diese Stickoxide werden in der Beisanlage zusammen mit der im Ansaugbereich sich befindenden Raumluft abgesaugt und mittels aufwendiger Waschverfahren entfernt, bevor die Dämpfe oftmals sogar ungenügend gereinigt in die Atmosphäre geleitet werden. Im Zuge der sich verschärfenden behördlichen Auflagen was die Emission von Stickoxiden betrifft, müssen die Waschanlagen um weitere Stufen ergänzt bzw. die vorhandenen Stufen wirkungsmäßig verbessert werden, un reproduzierbar in der entweichenden Kaminabluft die geforderten Grenzwerte einhalten zu können. Der dafür notwendige Ausbau der Waschanlagen mit einem einhergehenden enormen Wasserverbrauch sowie die Wartung dieser Anlage sind sehr teuer. Außerdem wird durch die zusätzlichen Aufbereitungsstufen wertvoller Platz in Anspruch genommen.

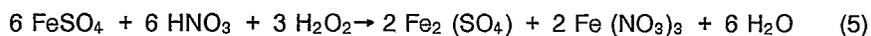
Zur Vermeidung dieses Problems wird entsprechend der JP 58-110682 vorgeschlagen, der Mischsäure zusätzlich Amidosulfonsäure (NH₂) HSO₃ als NO_x-Akzeptor zuzusetzen. Amidosulfonsäure reagiert mit der salpetrigen Säure HNO₂ zu Schwefelsäure, Stickstoff und Wasser (siehe auch Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1976, Seite 198)



In der genannten japanischen Schrift ist weiterhin offenbart, daß außer der bereits beschriebenen Reaktion unter anderem noch folgende Reaktionen infolge der sich bildenden Schwefelsäure ablaufen können.



Dies bedeutet, daß Mit zunehmendem Verbrauch der einmal zugesetzten Amidosulfonsäure über die Reaktionen gemäß den Gleichungen (2) bis (4) steigend Stickoxide entstehen. Um diese weitgehend zu eliminieren, wird vorgeschlagen, der Mischsäure Wasserstoffperoxid zuzusetzen. Die Reaktion läuft dann nach der untenstehenden Gleichung ab



Die in der zitierten japanischen Schrift angegebenen Reaktionsgleichungen sind unvollständig, da nur die Reaktion des Eisens abgehandelt wurde und andere Reaktionen mit weiteren aus dem Beizgut stammenden Elementen wie z. B. Cr, Ni gegeben sind, ohne daß es zwingend zur Bildung von HNO₂ kommt. Das vorgeschlagene Verfahren hat deshalb den Nachteil, daß aufgrund der Bildung von Schwefelsäure und der sich daraus ergebenden Sekundärreaktionen nach Erschöpfung der Wirkung der Amidosulfonsäure die Zugabe von Wasserstoffperoxid schwierig zu dosieren ist. Wird eine zu geringe Menge zugegeben, dann werden laut Tabelle 2 der Schrift NO_x-Werte von 500 bis über 1000 ppm erreicht. Es muß deshalb Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von > 0,5 % zugegeben werden, um den NO_x-Anteil auf ein akzeptables Maß herunterzudrücken. Dies verteuert das Verfahren ganz erheblich, wobei in der genannten Schrift nicht erläutert ist, welche Maßnahmen zu ergreifen sind, wenn die Wirkung des Wasserstoffperoxid nach läßt. Das offenbarte Verfahren ist nicht für einen Beizdauerbetrieb geeignet, da es keinen Hinweis gibt, wie ein angestrebter niedriger NO_x-Anteil über einen längeren Zeitraum gehalten werden kann und wie Beizgüter aus stark unterschiedlichen Werkstoffen zu behandeln sind.

Aus der nicht gattungsbildenden AT 381 118 ist weiterhin ein Verfahren zum oxydierenden Vorbeizen von C-Stählen bekannt, bei der eine 4-8% Salpetersäure verwendet wird und Akzeptoren wie z. B.

Amidosulfonsäure zugesetzt werden, um die Bildung von NO_x-Gasen zu vermindern. Dieses Vorbeizen ist Teil einer Gesamtbehandlung, um die Stahloberfläche für eine Direktweißemaillierung vorzubereiten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zum Beizen von Werkstücken aus stark unterschiedlichen hochlegierten Werkstoffen anzugeben, mit den bei kurzen Beizezeiten und im Dauerbetrieb
5 in einfacher Weise und platzsparend die behördlich festgelegten Grenzwerte bezüglich der zulässigen Emission von Stickoxiden sicher unterschritten werden.

Diese Aufgabe wird mit den im kennzeichnenden Teil des Hauptanspruches angegebenen Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10 In der Beschreibungseinleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Amidosulfonsäure als Akzeptor zur Vermeidung der Bildung von NO_x-Gasen beim Beizen von Werkstücken aus hochlegierten Werkstoffen in einem Mischsäurebad (Salpetersäure, Flußsäure, Wasser) im Prinzip bekannt ist. Dabei läuft die Reaktion nach der Gleichung (1) ab

15



20 Nicht gelöst war bisher das Problem, wie man bei Dauerbetrieb einer Beize die NO_x-Bildung weitgehend vermeiden kann, ohne auf Zusatzmittel wie z. B. Wasserstoffperoxid zurückzugreifen und mit aufwendigen Dosiereinrichtungen arbeiten zu müssen.

Dazu wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, unmittelbar im Entstehungsbereich der Reaktionsprodukte den NO_x-Anteil fortlaufend zu messen und bei Überschreiten eines vorgegebenen Schwellwertes für den NO_x-
25 Anteil prozeßgesteuert der Mischsäure im Bad eine im Überschubereich liegende Menge an Amidosulfonsäure in flüssiger Form zuzusetzen. Diese Prozedur wird wiederholt, wenn entweder der vorgegebene Schwellwert erneut überschritten wird oder nach einer festgelegten Zeitspanne nach Beendigung der Zufuhr der aktuelle gemessene Wert für den NO_x-Anteil noch oberhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt. Die pulverförmige Amidosulfonsäure wird in kaltem Wasser gelöst und auf eine Konzentration von ca. 20
30 Gewichtsprozent angesetzt. Die geregelte Mengenzufuhr der flüssigen Amidosulfonsäure geschieht in der Weise, daß bei bekannter Pumpenleistung mittels einer Schaltuhr die Pumpenlaufzeit festgelegt wird. Danach erfolgt eine Schaltpause von x Minuten, die die Zeit berücksichtigt, bis sich je nach Größe des Beizbades die zugeführte Amidosulfonsäure gleichmäßig im Bad verteilt hat. Sollte nach dieser Schaltpause der aktuell gemessene Wert für den NO_x-Anteil noch oberhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegen,
35 erfolgt eine erneute Zufuhr von Amidosulfonsäure in der gleichen Menge wie vorher. Damit wird sichergestellt, daß in Abhängigkeit von der Verteilung des NO_x-Akzeptors und der aktuellen Beizsituation Amidosulfonsäure über einen längeren Zeitraum von mindestens einigen Stunden im Überschub im Bad vorhanden ist. Der Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß zum einen eine preiswerte Chemikalie als NO_x-
40 Akzeptor zum Einsatz kommt, ein Dauerbetrieb der Beize möglich ist und im Normalfall der schon im Entstehungsbereich erfaßte NO_x-Anteil nahezu bei Null bzw. an der Nachweisgrenze (ca.1 mg/m³) liegt.

Für eine Beize zum Beizen von Rohren wurde der Schwellwert des NO_x-Anteiles für die Zugabe von Amidosulfonsäure bei 15 mg/m³ = 7,8 ppm festgelegt. Dieser Wert berücksichtigt die besonderen
45 Umstände beim Beizen von Rohren, wo zum Beispiel eine eingeschlossene Luftblase mit angereichertem NO_x beim Anheben des Paketes plötzlich frei wird und kurzzeitig der Meßwert im Erfassungsbereich ansteigt. Eine vergleichbare Situation ergibt sich dann, wenn ein großes Rohrpaket mit starkem Verzunderungsgrad eine starke Badbewegung beim Eintauchen auslöst, die lokal zu einem kurzzeitigen Anstieg des NO_x-Anteils im Erfassungsbereich führen kann. Um für diese Fälle eine Übersteuerung zu vermeiden, was zu einem viel zu häufigen Pumpenbetrieb führen würde, hat man den Schwellwert auf ein Niveau gesetzt,
50 der aufgrund der Auswertung einer Vielzahl von Meßschrieben eindeutig im Zusammenhang steht mit einem Verbrauch der zugesetzten Amidosulfonsäure. Dies bedeutet, daß für andere Anwendungsfälle, z. B. Flachprodukte mit einem relativ konstanten Verzunderungsgrad der Schwellwert tiefer gesetzt werden kann, z. B. bei 1 ppm. Dadurch könnte man erreichen, daß der über den Schwellwert hinauschießende NO_x-
Anteil, bis die Wirkung der neu zugeführten Amidosulfonsäure wieder einsetzt, niedriger liegt und die anfallende Menge an NO_x insgesamt geringer ist.

55 Erfindungswesentlich ist, daß die Messung in unmittelbarer Nähe der Entstehung der Reaktionsprodukte vorgenommen wird, da festgestellt wurde, daß mit zunehmender Vermischung der abgesaugten Dämpfe mit Fremdluft keine verwertbaren Anzeigen sich ergeben. Aus diesem Grunde wird vorgeschlagen, einen Fühler am Abzugskanal des Bades nur etwas oberhalb des Badspiegels anzuordnen. Damit ist sichergestellt, daß

in Abhängigkeit von der durchgesetzten Heizgutmenge der sich ergebende Verbrauch der Amidosulfonsäure im Bad durch das Entstehen einer meßbaren Menge an Stickoxiden sofort durch den Fühler detektiert werden kann, ehe in der Kaminabluft überhaupt ein meßbarer Wert zu erkennen ist. Zur automatischen Steuerung des Prozesses wird weiterhin vorgeschlagen, den Fühler über eine Leitung mit einem Meßgerät zur Bestimmung des NO_x -Gehaltes und einem Regelkreis zu verbinden, der bei Überschreiten eines vorgegebenen NO_x -Schwellwertes von z. B. $15 \text{ mg/m}^3 = 7,83 \text{ ppm}$, welcher erheblich unter dem Grenzwert der TA-Luft ($1500 \text{ mg/m}^3 = 780 \text{ ppm}$) liegt, ein Steuersignal bildet. Dieses Signal wird an den elektrischen Antrieb einer Pumpe, die an einem Vorratsbehälter für die flüssige Amidosulfonsäure angeordnet ist, weitergeleitet, so daß mittels einer Zeitschaltuhr entsprechende Mengen von Amidosulfonsäure dem Bad zugeführt werden können. Um die erforderliche Zeitspanne für die Durchmischung der zugeführten Amidosulfonsäure mit zu berücksichtigen, wird weiterbildend vorgeschlagen, den Meßfühler an der von der Einmündung der Zuleitung am weitesten entfernt liegenden Stelle zu befestigen. Damit ist gewährleistet, daß die in bezug auf die Wirkung der Amidosulfonsäure am ungünstigsten liegende Stelle die Meßstelle ist und alle anderen Bereiche des Heizbades Werte für den NO_x -Anteil unterhalb des Wertes der Meßstelle aufweisen.

Der Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß im Normalbetrieb der NO_x -Anteil durch die Wirkung der Amidosulfonsäure an der Nachweisgrenze gefahren wird, d. h. nahezu Null ist. Die kurzzeitige Erhöhung des NO_x -Anteils auf im Normalfall 20 ppm, die in Ausnahmefällen bei starkem Verzunderungsgrad und großer Heizfläche auch 50 ppm betragen kann, ist so gering, daß auf die Auswaschung der Stickoxide in der Abluft verzichtet werden kann. Der Wegfall der Waschanlagen bedeutet auch eine nicht unerhebliche Einsparung an Wasser, die sich in günstigen Heizkosten pro Tonne gebeizten Materials niederschlägt. Zur Absicherung des Verfahrens wird außerdem vorgeschlagen, eine redundant arbeitende Pumpe anzuordnen und im Falle des Versagens einer oder beider Pumpen einen Warnton auszulösen, um durch Herausheben des Heizgutes die NO_x -Bildung zu unterbinden. Die Auslösung für den Warnton ist beispielsweise so eingestellt, daß kurzzeitig ein NO_x -Anteil von $100 \text{ mg/m}^3 = 78 \text{ ppm}$ erreicht wird. Wie sicher das einfach zu handhabende Verfahren arbeitet wird daran erkennbar, daß zusätzlich zur Messung im Entstehungsbereich auch bei kurzfristiger Erhöhung des NO_x -Anteiles auf Werte zwischen 30 - 50 ppm eine Messung im Kamin Werte $< 1 \text{ ppm}$ ergab. Diesen Wert muß man in Beziehung setzen zum zulässigen Grenzwert der TA-Luft von 780 ppm, der an der Abgabestelle an die Umgebung gilt, während an der Arbeitsstelle der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) verbindlich ist.

In der Zeichnung wird das Verfahren und die Wirkungsweise näher erläutert.

Es zeigen:

- Figur 1 die schematische Darstellung einer Rohrbeizanlage
- Figur 2 eine Draufsicht der Rohrbeizanlage
- Figur 3 den Verlauf typischer Meßabfolgen

Die Beizanlage weist ein beheizbares, hier im Querschnitt dargestelltes Heizbecken 1 auf, das mit einer Mischsäure 2, bestehend aus Salpetersäure, Flußsäure und Wasser gefüllt ist und in das beispielhaft ein Bündel aus Rohren 3 aus einem hochlegierten Werkstoff zum Beizen eingetaucht ist. Die nach oben steigenden, dampfförmigen Reaktionsprodukte werden, wie durch die Pfeile 4 gekennzeichnet, zusammen mit der Raumluft durch die an der Oberkante des Heizbeckens 1 angeordneten Abzugskanäle 5,5', 5'', 5''' abgesaugt. Die Abzugskanäle 5,5', 5'', 5''' sind mit Leitungen 6,7 verbunden, die vereinigt einer hier schematisch dargestellten Waschanlage 8 zugeführt werden. In dieser konstruktiv sehr einfachen Waschanlage 8 werden die noch in den abgesaugten Dämpfen vorhandenen Restspuren von Stickoxiden und anderen Stoffen ausgewaschen und anschließend die gereinigte Abluft über eine Leitung 9 dem Abluftkamin 10 zugeführt. Da durch das erfindungsgemäße Verfahren der verbleibende NO_x -Anteil weit unterhalb des behördlich zulässigen Grenzwertes abgesenkt wird, könnte in bezug auf die Stickoxide auf die Waschanlage 8 verzichtet werden. Da diese Waschanlage 8 aber für die Entfernung der Fluoride erforderlich ist, ist sie eine weitere Sicherheit für die Abbindung von Stickoxiden bei der verfahrensbedingt kurzzeitigen Erhöhung des NO_x -Anteils in der Übergangszeit vom Einschalten der Pumpe 20 bis zur Wirksamkeit der zugeführten Amidosulfonsäure im ganzen Heizbecken 1.

Im Bereich des Abluftkamines 10 ist ein Meßfühler 11 angeordnet, der mit einem Meßgerät 12 verbunden ist und der die in der Abluft noch vorhandenen Restspuren von zu erfassenden Stoffen laufend mißt. Diese Aufzeichnungen dienen als Dokumentation gegenüber den routinemässigen Überprüfungen des Gewerbeaufsichtsamtes hinsichtlich der Emission von Schadstoffen. Ein weiterer Meßfühler 13 ist am Abluftkanal 5' angeordnet, und zwar so, daß die Spitze des Fühlers 13 unmittelbar in der Nähe des Badspiegels 14 sich befindet. Der Meßfühler 13 ist über eine Leitung 15 mit einem Meßgerät 16 zur Bestimmung der NO_x -Gehaltes verbunden. Der gemessene Istwert kann zum einen direkt auf einem Anzeigegerät 17 dargestellt oder einem Steuergerät 18 zugeführt werden, der im Abgleich zu einem

vorgegebenen Schwellwert ein Steuersignal bildet. Dieses Steuersignal wird über eine Leitung 19 dem elektrischen Antrieb 20 einer Pumpe (hier nicht dargestellt) zugeführt. Diese Pumpe ist an einem Vorratsbehälter 21 für die Amidosulfonsäure angeordnet, von der eine Leitung 22 zum Beizbecken 1 führt. Vom Steuergerät 18 führt eine weitere Leitung 23 zu einem Akustikgeber 24, der einen Warnton dann abgibt, falls bei Ausfall der Pumpe 20 der NO_x -Anteil eine vorgegebene Warngrenze von z. B. $100 \text{ mg/m}^3 = 78 \text{ ppm}$ übersteigen sollte. In diesem Falle ist die Bedienungsmannschaft gehalten, das oder die Rohrpakete 3 aus dem Beizbecken 1 zu heben, um damit das Beizverfahren zu unterbrechen und eine weitere NO_x -Bildung zu verhindern. Eine zusätzliche Absicherung wäre in der Weise möglich, indem man zur ersten Pumpe 20 eine zweite hier nicht dargestellte redundant arbeitende Pumpe anordnet. In der Draufsicht (Fig. 2) ist zu erkennen, daß der Meßfühler 13 an der am weitesten von der Wirkung der zugeführten Amidosulfonsäure entfernt liegenden Stelle angeordnet ist. Damit ist sichergestellt, daß die Zeitspanne für die Durchmischung der zugeführten Amidosulfonsäure mit der im Beizbecken 1 vorhandenen Mischsäure 2 berücksichtigt wird.

In Figur 3 sind in einem Diagramm beispielhaft einige typische Meßabfolgen dargestellt. Auf der Ordinate ist der im Entstehungsbereich erfaßte und gemessene NO_x -Anteil in ppm abgetragen und auf der Abszisse die Zeit.

Die Meßabfolge I zeigt den üblichen Verlauf des NO_x -Anteils bei nachlassender Wirkung der zugesetzten Amidosulfonsäure. Der gemessene NO_x -Anteil steigt relativ schnell an und bei Erreichen des vorgegebenen Schwellwertes 25 hier beispielsweise bei 8 ppm wird die Pumpe 20 angeschaltet und eine im Überschuß liegende Menge an Amidosulfonsäure der Mischsäure zugesetzt. Da die Wirkung der zugeführten Amidosulfonsäure infolge der notwendigen Zeit für die Durchmischung nicht sofort an allen Stellen des Beizbeckens 1 voll einsetzt, steigt der NO_x -Anteil erst einmal weiter an und erreicht hier beispielsweise als Peakpoint 20 ppm. Danach fällt der Wert wieder auf nahezu Null ab. Durch die Meßabfolge II soll die Besonderheit der Rohrbeizanlage angedeutet werden, bei der nicht auszuschließen ist, daß durch eine freiwerdende Luftblase oder durch ungewöhnlich heftige Badbewegung ein kurzfristiger Anstieg des NO_x -Anteils im Erfassungsbereich 13 detektiert wird. Da dieser mit seinen Spitzenwert aber noch unterhalb des vorgegebenen Schwellwertes 25 liegt, erfolgt keine Auslösung des Pumpenbetriebes. Damit wird verhindert, daß bei an sich ausreichender Menge an Amidosulfonsäure im Mischsäurebad ein lokal bedingt erhöhter NO_x -Wert eine weitere Zufuhr von Amidosulfonsäure verursacht.

Die Meßabfolge III zeigt einen Ausnahmefall, der dann eintreten kann, wenn zum Zeitpunkt des Abklingens der Wirkung der Amidosulfonsäure ein besonders großes Rohrpaket mit starkem Verzunderungsgrad eingesetzt wird. Dabei ist es möglich, daß der über den Schwellwert 25 hinauschießende NO_x -Anteil kurzfristig Spitzenwerte im Bereich 40 - 50 ppm erreicht und die Abklingzeit insgesamt länger ist. Mit x ist auf der Zeitachse die festgelegte Schaltpause für die Pumpe aufgetragen. Das Beispiel III zeigt nun, daß danach der aktuell gemessene Wert noch oberhalb des Schwellwertes 25 liegt und demzufolge die Pumpe erneut eingeschaltet wird. Die bei etwa 78 ppm eingetragene Warngrenze 26 ist ein weiterer Schwellwert, der dann von Bedeutung ist, falls durch Ausfall der Pumpe der NO_x -Anteil auf diesen Wert hochschnellen sollte. In diesem Falle wird, wie bereits geschildert, ein Warnton ausgelöst und durch Herausheben des oder der Rohrpakete 3 das Beizverfahren unterbrochen, um eine weitere die Gesundheit möglicherweise beeinträchtigende NO_x -Bildung zu verhindern.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen von Werkstücken aus hochlegierten Werkstoffen, bei dem die Werkstücke in ein Bad aus Mischsäure, bestehend aus Salpetersäure, Flußsäure und Wasser sowie einem Zusatz von Amidosulfonsäure $(\text{NH}_2) \text{HSO}_3$ als NO_x -Akzeptor getaucht werden, bzw. durch ein Bad geleitet werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß in bekannter Weise die beim Beizen entstehenden dampfförmigen Reaktionsprodukte mit Anteilen von Stickoxiden (NO, NO_2) zusammen mit der im Ansaugbereich sich befindenden Raumluft abgesaugt und unmittelbar im Entstehungsbereich der Reaktionsprodukte der NO_x -Anteil fortlaufend gemessen und bei Überschreiten eines vorgegebenen Schwellwertes für den NO_x -Anteil prozeßgesteuert der Mischsäure eine im Überschußbereich liegende Menge an Amidosulfonsäure in flüssiger Form zugesetzt wird und diese Prozedur wiederholt wird, wenn entweder der vorgegebene Schwellwert erneut überschritten wird oder nach einer festgelegten Zeitspanne nach Beendigung der Zufuhr der aktuelle gemessene Wert für den NO_x -Anteil noch oberhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,

daß der Schwellwert des NO_x -Anteiles für die Zugabe von Amidosulfonsäure für das Beizen von Rohren bei $15 \text{ mg/m}^3 = 7,8 \text{ ppm}$ liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
5 **dadurch gekennzeichnet,**
daß bei Überschreiten einer oberhalb des Schwellwertes festgelegten Warngrenze die Beizbehandlung unterbrochen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
10 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Warngrenze für das Beizen von Rohren bei $100 \text{ mg/m}^3 = 78 \text{ ppm}$ liegt.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den vorhergehenden Ansprüchen 1 - 4, bestehend
15 aus einem offenen beheizbaren Behälter, der mit aus Salpetersäure, Flußsäure und Wasser bestehende
Mischsäure sowie einem Zusatz von Amidosulfonsäure (NH_2) HSO_3 als NO_x -Akzeptor gefüllt ist und
der für den Abzug der dampfförmigen Reaktionsprodukte entlang der Oberkante Abzugskanäle auf-
weist, die mit einer Absaugvorrichtung verbunden sind,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß im Bereich der Badhöhe in den Behälter (1) eine Leitung (22) mündet, die mit einem eine Pumpe
aufweisenden Vorratstank (21) für flüssige Amidosulfonsäure verbunden ist und daß ein Fühler (13) zur
Messung des NO_x -Gehaltes so am Abzugskanal (5') befestigt ist, daß die Spitze des Fühlers (13) nur
wenig oberhalb des Badspiegels (14) sich befindet und daß der Fühler (13) über eine Leitung (15) mit
einem Meßgerät (16) und einem Steuergerät (18) verbunden ist, das bei Überschreiten eines vorgege-
benen Schwellwertes für den NO_x -Anteil ein Steuersignal an die Pumpe des Vorratstankes (21) gibt.
25
6. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fühler (13) an der von der Einmündung der Zuleitung (22) am weitesten entfernt liegenden
Stelle des Abzugkanales (5') befestigt ist.
30
7. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß am Vorratstank (21) eine zweite redundant arbeitende Pumpe angeordnet ist.
- 35 8. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Steuergerät (18) mit einem Akustikgeber (24) verbunden ist, der bei Überschreiten einer
vorgegebenen Warngrenze für den NO_x -Anteil einen Warnton abgibt.
40

40

45

50

55

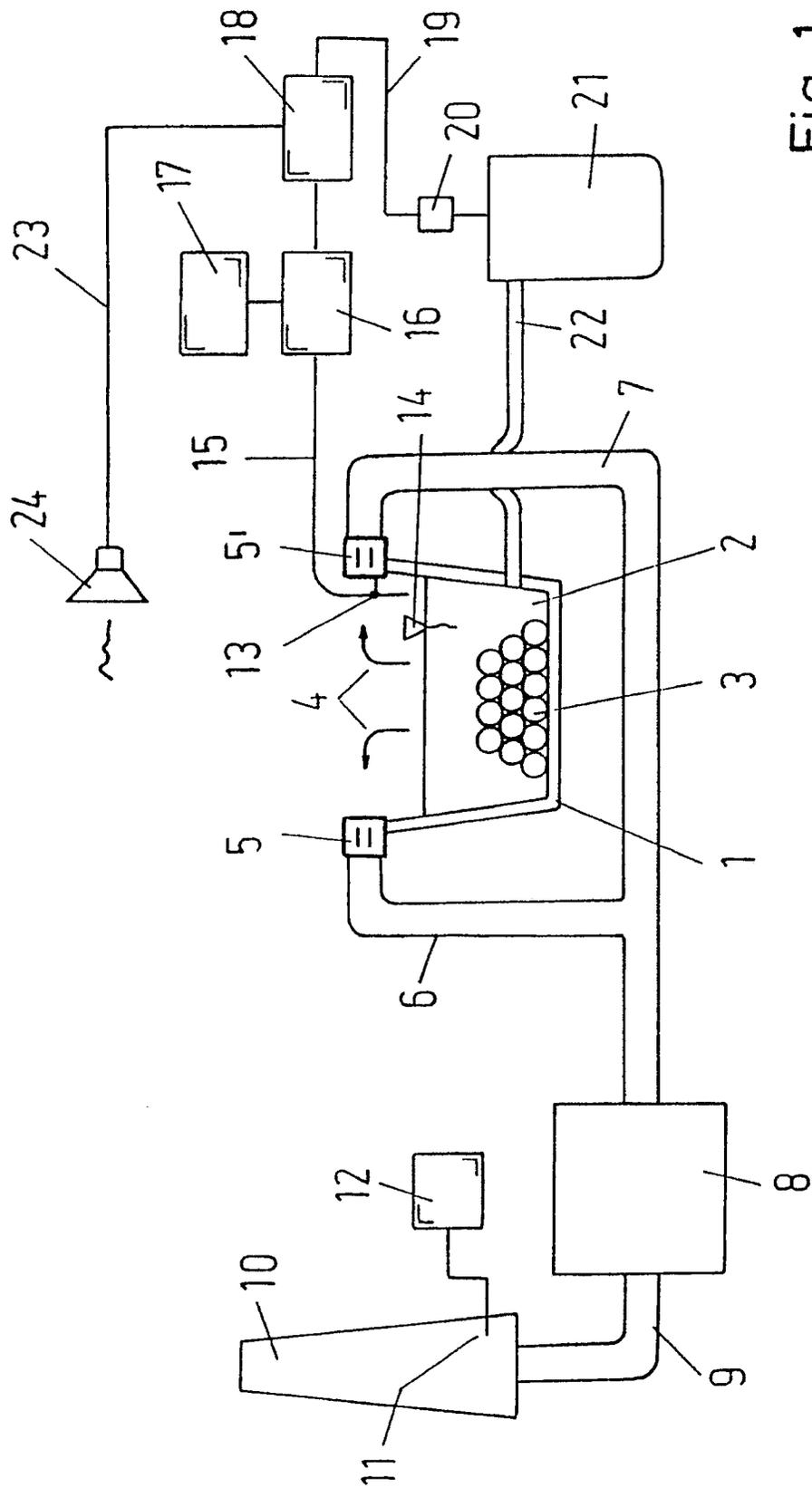


Fig. 1

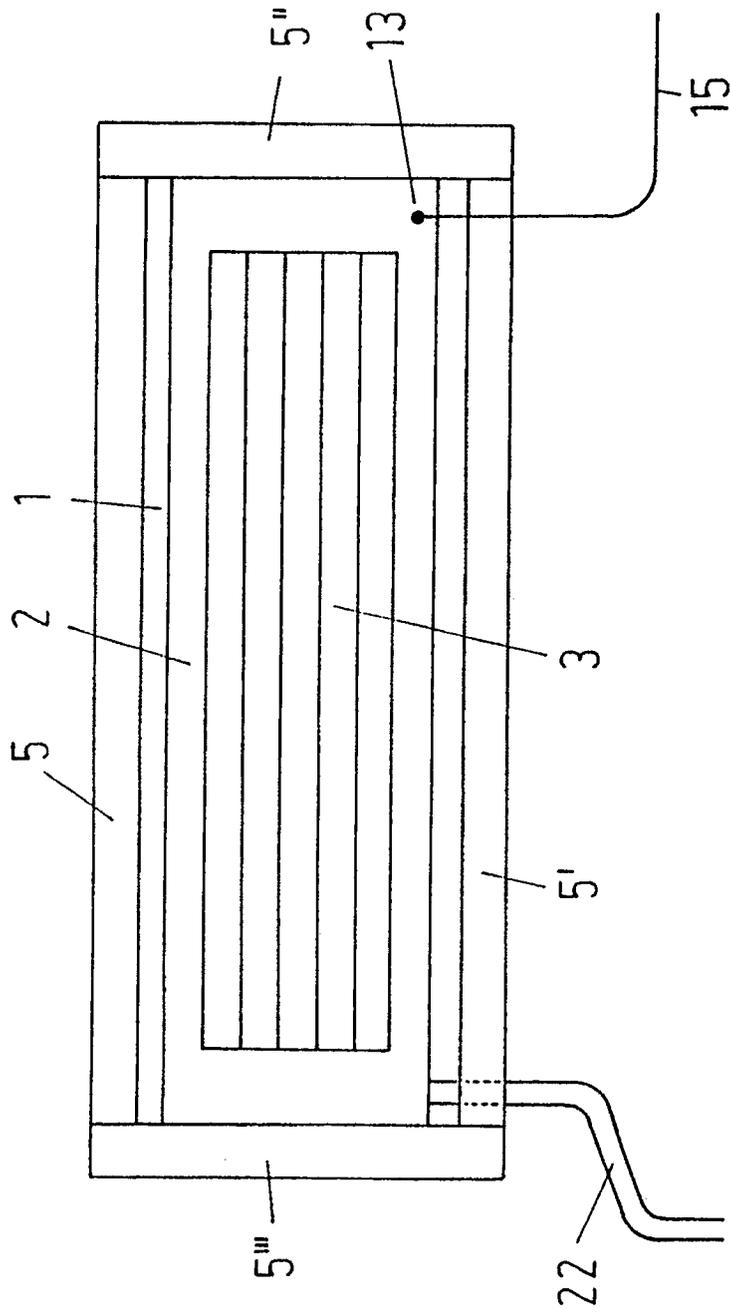


Fig. 2

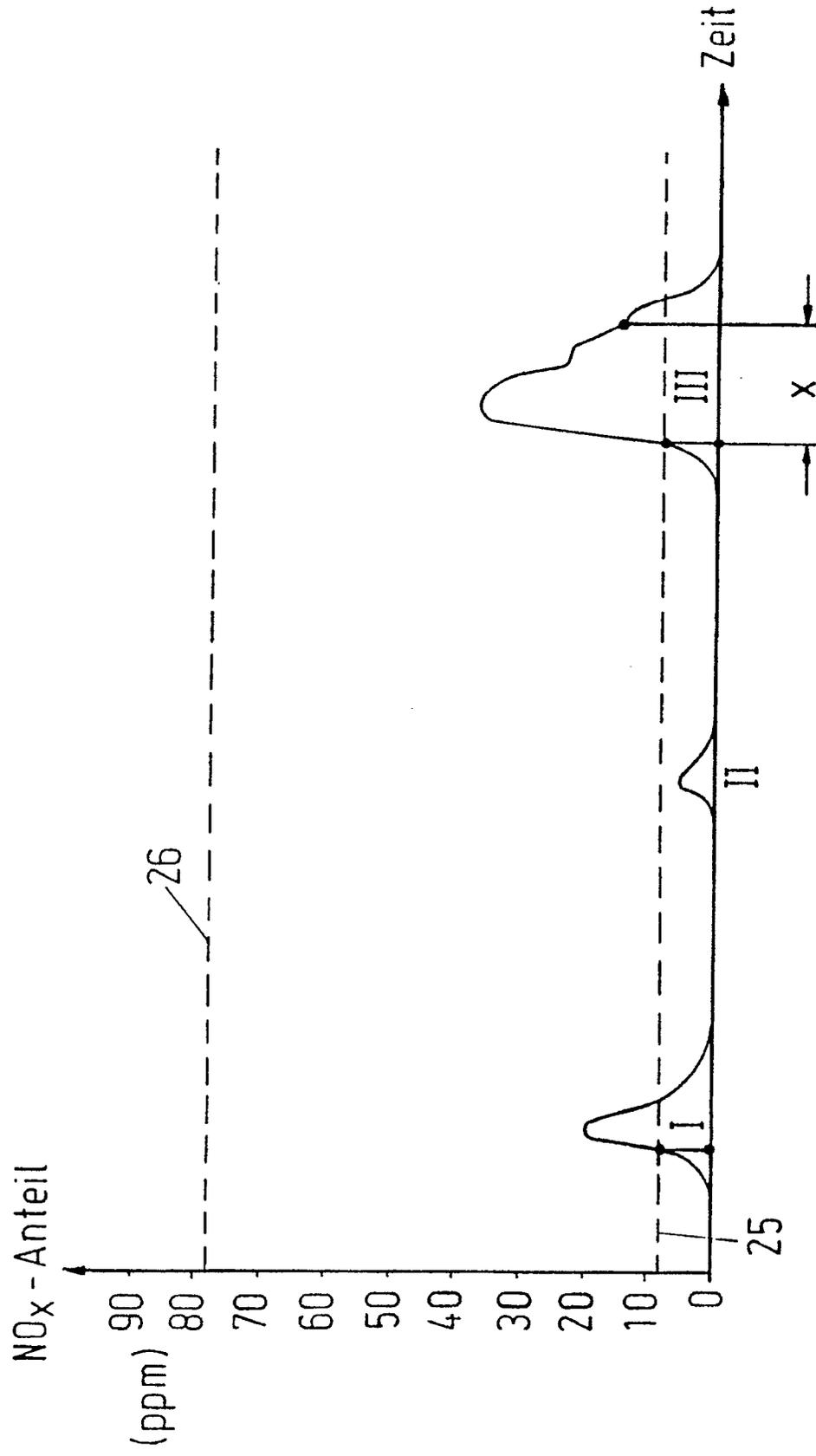


Fig. 3