

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 013 800 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(51) Int Cl.7: **C25F 1/06**, C23G 1/08

(21) Anmeldenummer: **99123620.9**

(22) Anmeldetag: **27.11.1999**

(54) **Verfahren zum Beizen von Edelstahl**

Process for pickling stainless steel

Procédé de décapage d'acier inoxydable

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(74) Vertreter: **Schweinzer, Friedrich**
Stattegger Strasse 18
8045 Graz (AT)

(30) Priorität: **22.12.1998 AT 212998**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 769 575 WO-A-93/03208
WO-A-98/26111 US-A- 2 172 041
US-A- 2 564 549

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.2000 Patentblatt 2000/26

(73) Patentinhaber: **Andritz AG**
8045 Graz (AT)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 017, no. 339 (C-1075), 28. Juni 1993 (1993-06-28) -& JP 05 039600 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD), 19. Februar 1993 (1993-02-19)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 018, no. 052 (C-1158), 27. Januar 1994 (1994-01-27) -& JP 05 271816 A (NIPPON STEEL CORP), 19. Oktober 1993 (1993-10-19)

(72) Erfinder:

- **Starcevic, Jovan, Dipl.-Ing., Dr.**
1230 Wien (AT)
- **Gamsriegler, Dietfried**
2700 Wr. Neustadt (AT)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 013 800 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum chemischen und/oder elektrochemischen Beizen von Edelstahl in einer salpetersäurefreien und sauren Flüssigkeit.

[0002] Beim Beizen von Edelstahlwarmband muß nach dem Warmwalz- und Glühprozeß das Band vom Zunder befreit werden. Dieser Beizvorgang wird in der Regel in Mischsäure (Flußsäure (= HF) und Salpetersäure (= HNO₃)) durchgeführt. Hierbei entstehen jedoch nitrose Gase (NO_x), so daß in den letzten Jahren zunehmend "salpetersäurefreie Beizverfahren" entwickelt wurden. Das Prinzip aller dieser Beizverfahren besteht darin, daß die Salpetersäure durch eine andere mineralische Säure (Schwefelsäure, Salzsäure) in welcher das Redoxpotential durch den Anteil der Eisenionen verschiedener Wertigkeit (Fe²⁺/Fe³⁺) genau eingestellt ist, substituiert wird. Beim Beizen geht Eisen als zweiwertiges Ion in Lösung und das dreiwertige Eisenion wird entweder durch teilweise Oxidation von Fe²⁺ oder durch Zugabe von Fe³⁺-Salzen hergestellt.

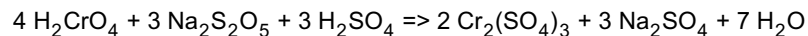
[0003] Es sind Verfahren bekannt, bei denen die Herstellung der dreiwertigen Eisenionen durch Oxidation des Fe²⁺ mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) erzeugt werden.

[0004] Bei anderen Verfahren werden Fe³⁺-Salze (Sulfat-, Chlorid-, Nitrat- oder Fluoridsalze) ins Beizbad zugesetzt.

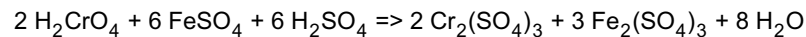
[0005] Nachdem das gebeizte Warmband durch das Walzen zu dünneren Blechstärken reduziert wurde muß es nochmals gegläht werden. Hierbei entsteht eine dünne Zunderschicht, welche auf eine "schonende Art" entfernt werden muß, ohne dabei die Oberflächenqualität (Glanz) zu zerstören. Weltweit hat sich für das Edelstahlwarmband das elektrochemische Beizverfahren in Natriumsulfatlösungen (Neutralelektrolyt) durchgesetzt. Bei diesem neutralen (pH = 7 bis 4) Beizverfahren entsteht das sehr toxische Chromat (Cr⁶⁺). Die verbrauchten Beizbäder werden daher in einer separaten Behandlung entgiftet, d.h. Cr⁶⁺ wird zu Cr³⁺ reduziert, bevor sie neutralisiert und die Metallhydroxide abfiltriert werden können.

[0006] Die Chromat-Entgiftung ist sehr kostenintensiv. Als Reduktionsmittel werden meistens Na₂S₂O₅ oder ähnliche Schwefelverbindungen eingesetzt.

[0007] Die Reduktion erfolgt nach folgender Formel:



[0008] Die Reduktion kann auch mit zweiwertigem Eisensulfat FeSO₄ durchgeführt werden:



[0009] Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile beider Verfahren, insbesondere die kostenintensive "Chromatentgiftung", zu vermeiden.

[0010] Die Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, daß verbrauchte Elektrolytlösung aus elektrochemischen Neutralsalzbeizlinien, bevorzugt Natriumsulfatbeizlinien, zudosiert wird. Damit kann einerseits das Chromat ohne zusätzliche kostenintensive Reduktionsmittel reduziert ("entgiftet") werden und andererseits eine Oxidation des Eisens von Fe²⁺ zu Fe³⁺ erreicht werden.

[0011] Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxpotential in der Beizflüssigkeit durch die Menge an zugegebener Elektrolytlösung auf einen vorgegebenen Wert eingestellt wird, wobei das Reduktions-Oxidationspotential (Redoxpotential) der Beizflüssigkeit gemessen und die Menge der verbrauchten Elektrolytlösung aus elektrochemischen Natriumsulfatbeizlinien entsprechend zudosiert werden kann. Damit kann in vorteilhafter Weise die Beizwirkung für das Edelstahlband in der sauren Beizflüssigkeit eingestellt werden.

[0012] Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Neuansatz der sauren Beizflüssigkeit ein zweiwertiges und ein dreiwertiges Eisensalz, vorzugsweise Eisensulfate, zugesetzt werden.

[0013] Damit kann in günstiger Weise ein Start für das Verfahren erreicht werden.

[0014] Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum verbrauchten Elektrolyten ein anderes Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, der Beizflüssigkeit zugeführt wird. Sollte die Menge an anfallender verbrauchter Neutralelektrolytmenge nicht ausreichen, um das gewünschte bzw. notwendige Redoxpotential für den Beizvorgang einzustellen, kann so dieses Redoxpotential in einfacher Weise erzielt werden.

[0015] Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß Inhibitoren zugesetzt werden. Auf diese Weise kann der Korrosionsangriff auf das Beizgut besser kontrolliert werden.

[0016] Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß saure und neutrale elektrochemische Beizstufen miteinander kombiniert werden, wobei die gebrauchte Elektrolytlösung aus der Neutralelektrolytstufe in die saure Stufe zudosiert werden kann. Durch diese Kombination läßt sich der Vorteil des Verfahrens in einer Beizlinie erzielen.

[0017] Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die saure Beizflüssigkeit mittels Natronlauge (NaOH) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) neutralisiert wird, daß anschließend die entstandenen Metallhydroxide abgetrennt, vorzugsweise abfiltriert werden, beispielsweise mittels einer Mikrofiltration, und daß das entstandene Natriumsulfat (Na_2SO_4) wieder als Neutralelektrolyt rückgeführt wird. Damit kann neben der Neutralisation und Regeneration der sauren Beizflüssigkeit auch der Neutralelektrolyt regeneriert werden, was zu erheblichen Kosteneinsparungen führt.

[0018] Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Elektrolytlösung einer oder mehreren Kaltbandbeizlinie(n) entnommen und der salpetersäurefreien und sauren Beizflüssigkeit einer oder mehrerer Warmbandbeizlinie(n) zudosiert wird. Damit kann die für ein Edelstahlwerk günstigste Variante hinsichtlich Investitionskosten und Betriebskosten gewählt werden.

[0019] Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Versuch 1:

[0020] Am Ende einer langen Testserie über das elektrolytische Beizen von Edelstahlkaltbändern hatte man eine verbrauchte Elektrolytlösung mit Metallgehalten, wie sie auf Großanlagen üblich sind. Die Cr^{6+} Konzentration betrug 4.8 g/l. (Das Eisen (Fe^{3+}) und Nickel (Ni^{2+}) liegen in Form von suspendiertem Hydroxidschlamm und das Chrom liegt in Form von Chromat (Cr^{6+}), d.h. chemisch gelöst, vor.)

[0021] Es wurde nun eine zweite Lösung bestehend aus einer Mischung von Schwefelsäure, Flußsäure und FeSO_4 hergestellt, so daß die nachfolgende chemische Analyse folgende Werte ergab:

freie H_2SO_4 = 400g/l
freie HF = 50 g/l
 Fe^{2+} = 40 g/l

[0022] Nun wurden Mischungen aus diesen beiden Lösungen hergestellt, so daß das Redoxpotential der neu hergestellten Mischung bei 400 -500 mV liegt.

[0023] Die darauf folgenden Beizversuche mit verzundertem Edelstahlwarmband ergaben zwar eine etwas längere Beizzeit als in konventioneller Mischsäure, aber dennoch zufriedenstellende Ergebnisse. Dabei wurden beispielsweise gestrahlte AISI 304-Probebleche in ca. 70 sec zunderfrei gebeizt. Nach mehreren Probebeizungen wurde die Beizflüssigkeit chemisch analysiert und es konnte kein sechswertiges Chrom(Cr^{6+}) nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß hat das vorliegende zweiwertige Eisen (Fe^{2+}) es zu dreiwertigen Chrom (Cr^{3+}) reduziert. Es konnte in der durchgeführten Beizserie kein Einfluß von Natriumionen auf das Beizergebnis beobachtet werden und es wurde auch bestätigt, daß ein Zusatz von Inhibitoren von Vorteil ist, um den Korrosionsangriff der Schwefelsäure auf das Grundmaterial zu unterdrücken.

[0024] Der Vorteil dieses "nitratfreien Beizverfahrens" bei dem keine nitrosen Gase entstehen ist, daß das dreiwertige Eisenion (Fe^{3+}) durch eine verbrauchte Elektrolytlösung hergestellt wird - d.h. es ergibt sich ein zweifacher Kostenvorteil. Es muß nicht wie bei den bisherigen Verfahren Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Oxidationsmittel für die Fe^{3+} Herstellung und kein Reduktionsmittel ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) für die Chromatentgiftung zugekauft werden. Die verbrauchte Elektrolytlösung enthält das dreiwertige Eisen in Form vom suspendiertem Hydroxidschlamm ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) und sie enthält das sechswertige Chrom (Cr^{6+}), welches unmittelbar mit dem durch den Beizvorgang entstehenden zweiwertigen Eisen (Fe^{2+}) reagiert und dabei Fe^{3+} und Cr^{3+} entstehen.

[0025] Im Verlauf der Beiztests wurde ein Nachlassen der Beizwirkung mit gleichzeitigem Absinken des Redoxpotentials beobachtet. Es ist daher sinnvoll, die verbrauchte Elektrolytlösung in Abhängigkeit vom gemessenen Redoxpotential fortlaufend in das Beizbad nachzudosieren.

Versuch 2:

[0026] Ein weiterer Versuch wurde mit Edelstahlkaltband durchgeführt. Es wurde der verbrauchten Elektrolytlösung ein zweiwertiges Eisensalz (FeSO_4) und 96%-ige Schwefelsäure zugegeben, so daß die Konzentration der freien Schwefelsäure 100g/l und das Redoxpotential 440 mV betrug. Die so gewonnene Flüssigkeit wurde als Elektrolytlösung für elektrochemische Beizversuche eingesetzt. Bei diesen Beizversuchen konnte beobachtet werden, daß, verglichen mit elektrolytischem Beizen in reiner Schwefelsäure, der Korrosionsangriff auf das Grundmaterial geringer ist und der ursprüngliche Glanz der Blechproben nach dem Beizen erhalten bleibt. Gegenüber einer elektrolytischen Behandlung im neutralen Bereich, bei der ein Qualitätsanstieg (=Glanz) mit fortlaufender Behandlung gegeben ist, konnte jedoch ein wesentlich höherer Beizverlust erzielt werden.

[0027] Beispielsweise bei einer AISI 304 Edelstahlprobe und einer Behandlung (=Ladungsdichte) von 600 A*sec/dm² konnte ca. 1.2g/m² Beizverlust im neutralen und ca. 2.0 g/m² mit der neu hergestellten sauren Elektrolytlösung

ermittelt werden.

Versuch 3:

[0028] Ein weiterer Versuch wurde folgendermaßen durchgeführt:

[0029] Die elektrolytische Behandlung mit einer Ladungsdichte von $200 \text{ A} \cdot \text{sec}/\text{dm}^2$ wurde in der angesäuerten Elektrolytlösung durchgeführt, in der das Redox-Potential auf 440 mV eingestellt war, und anschließend wurde das Probeblech im neutralen Elektrolyten elektrochemisch weiterbehandelt. Dieses kombinierte Beizverfahren hat den Vorteil gegenüber einer herkömmlichen Neutralelektrolytbehandlung, daß mit der gleichen Ladungsdichte von z.B. $600 \text{ A} \cdot \text{sec}/\text{dm}^2$ ca. 20% mehr Beizverlust bei geringfügig geringerem Glanz erreicht werden konnten. Beispielsweise kann eine Großanlage, welche aus sechs elektrochemischen Beizzellen besteht, so optimiert werden, daß die ersten zwei Zellen mit saurem Elektrolyt bei genau eingestelltem Redoxpotential und die darauffolgenden vier mit Neutralelektrolyt betrieben werden können. Die daraus resultierenden Vorteile sind: höhere Beizverluste im elektrochemischen Beizteil, d.h. kürzere Nachbehandlung im darauf folgenden chemischen Mischsäure- $(\text{HF} + \text{HNO}_3)$ Beizteil. Das Endprodukt hat den gleichen Glanzgrad. Der wesentlichste Vorteil jedoch ist, daß die gesamte chromathaltige Neutralelektrolytlösung verwertet werden kann und somit die Kosten für die Cr^{6+} - Reduktion nicht mehr anfallen.

[0030] Ein weiterer Vorteil dieser Optimierung ist, daß die für das Beizen im neutralen pH-Bereich erforderliche Natriumsulfatlösung (Na_2SO_4) durch Neutralisation der sauren Elektrolytlösung (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) mit Natriumhydroxid (NaOH) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und anschließender Abtrennung der Metallhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) durch Filtration, rückgewonnen werden kann. Die Filtration wird hierbei vorteilhafterweise als Mikrofiltration durchgeführt. Die Versuche stellen nur Beispiele der Verfahrensführung dar, wie sie in den Ansprüchen definiert sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum chemischen und/oder elektrochemischen Beizen von Edelstahl in einer salpetersäurefreien und sauren Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, daß** verbrauchte Elektrolytlösung aus elektrochemischen Neutralsalzbeizlinien, bevorzugt Natriumsulfatbeizlinien, zudosiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Redoxpotential in der Beizflüssigkeit durch die Menge an zugegebener Elektrolytlösung auf einen vorgegebenen Wert eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reduktions-Oxidationspotential (Redoxpotential) der Beizflüssigkeit gemessen und die Menge der verbrauchten Elektrolytlösung aus elektrochemischen Natriumsulfatbeizlinien entsprechend zudosiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei einem Neuansatz der Beizflüssigkeit ein zweiwertiges und ein dreiwertiges Eisensalz, bevorzugt Eisensulfate, zugesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zum verbrauchten Elektrolyten ein anderes Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, der Beizflüssigkeit zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** Inhibitoren zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** saure und neutrale elektrochemische Beizstufen miteinander kombiniert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gebrauchte Elektrolytlösung aus der Neutralelektrolytstufe in die saure Stufe zudosiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die saure Beizflüssigkeit mittels Natronlauge (NaOH) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) neutralisiert wird, daß anschließend die entstandenen Metallhydroxide abgetrennt, vorzugsweise abfiltriert werden, beispielsweise mittels einer Mikrofiltration, und daß das entstandene Natriumsulfat (Na_2SO_4) wieder als Neutralelektrolyt rückgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die verbrauchte Elektrolytlösung einer oder mehreren Kaltbandbeizlinie(n) entnommen und der salpetersäurefreien und sauren Beizflüssigkeit einer

oder mehrerer Warmbandbeizlinie(n) zudosiert wird.

Claims

1. Process for chemical and/or electrochemical pickling of stainless steel in an acid liquid, but containing no nitric acid, **characterised by** used electrolyte solution from electrochemical, neutral salt pickling lines, preferably sodium sulphate pickling lines, being added.
2. Process according to Claim 1, **characterised by** the redox potential in the pickling liquid being set to a given value by the amount of electrolyte solution added.
3. Process according to Claim 2, **characterised by** the oxidation-reduction potential (redox potential) of the pickling liquid being measured and the amount of used electrolyte solution from electrochemical sodium sulphate pickling lines being added in the appropriate quantity.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterised by** a bivalent and a trivalent iron salt, preferably iron sulphates, being added when the acid pickling liquid is prepared fresh.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterised by** a different oxidising agent, preferably hydrogen peroxide, being added to the pickling liquid in addition to the used electrolyte.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, **characterised by** inhibitors being added.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, **characterised by** acid and neutral electrochemical pickling stages being combined with one another.
8. Process according to Claim 7, **characterised by** the used electrolyte solution from the neutral electrolyte stage being added to the acid stage.
9. Process according to one of Claims 7 or 8, **characterised by** the acid pickling liquid being neutralised using caustic soda (NaOH) or sodium carbonate (Na_2CO_3) so that the metal hydroxides generated can then be separated, preferably filtered off, for example using microfiltration, allowing the sodium sulphate (Na_2SO_4) produced to be recirculated as neutral electrolyte.
10. Process according to one of Claims 1 to 6, **characterised by** the used electrolyte solution being taken from one or several cold-rolled strip pickling lines and added to the acid pickling liquid, free of nitric acid, of one or more hot-rolled strip pickling lines.

Revendications

1. Procédé de décapage chimique et/ou électrochimique d'acier inox par un liquide acide mais ne contenant pas d'acide nitrique, **caractérisé en ce qu'une** solution électrolytique usée provenant d'une ligne de décapage électrochimique à sel neutre, de préférence d'une ligne de décapage à sulfate de sodium, y est apportée.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le potentiel redox du liquide de décapage est ajusté à une valeur donnée à travers la quantité de la solution électrolytique apportée.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le potentiel d'oxydoréduction (potentiel redox) du liquide de décapage est mesuré et que de la solution électrolytique usée provenant d'une ligne de décapage électrochimique à sulfate de sodium est ajoutée en quantité convenable.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'un** sel ferrique bivalent et un sel ferrique trivalent, de préférence des sulfates ferriques, sont ajoutés quand le liquide de décapage est préparé nouvellement.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** outre l'électrolyte usé, un autre oxydant, de

EP 1 013 800 B1

préférence du peroxyde d'hydrogène, est ajouté au liquide de décapage.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** des inhibiteurs sont ajoutés.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** des étages électrochimiques acides et neutres sont combinés les uns aux autres.

10 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la solution électrolytique utilisée, provenant de l'étage électrolytique neutre, est apportée à l'étage acide.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** le liquide de décapage acide est neutralisé à l'aide de la soude caustique (NaOH) ou du carbonate de sodium (Na_2CO_3), de façon à pouvoir séparer, de préférence filtrer, les hydroxydes des métaux ainsi générés, par exemple par la micro filtration, et que le sulfate de sodium (Na_2SO_4) ainsi produit est recirculé en tant que électrolyte neutre.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** de la solution électrolytique utilisée est reprise à partir d'une ou de plusieurs lignes de décapage de bande laminée à froid et est apportée au liquide de décapage acide qui est exempt d'acide nitrique, d'une ou de plusieurs lignes de décapage de bande laminée à chaud.

25

30

35

40

45

50

55