

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50906/2018
(22) Anmeldetag: 19.10.2018
(43) Veröffentlicht am: 15.08.2019

(51) Int. Cl.: **C25C 1/10** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 2711431 A1
DE 102008050034 A1
DE 19523307 A1
US 3870618 A
JP S52139633 A

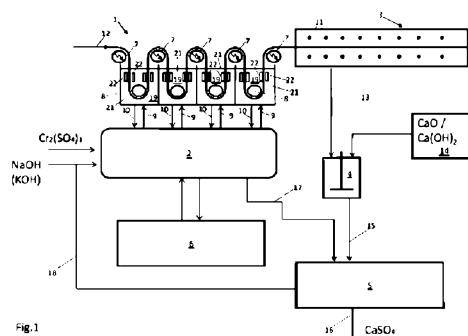
(71) Patentanmelder:
Andritz AG
8045 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Schweighofer Daniel
2332 Hennersdorf (AT)
Karner Wilhelm Dr.
3041 Asperhofen (AT)
Lavric Tomaz Dr.
2340 Mödling (AT)

(74) Vertreter:
Tschinder Thomas Dr.
8045 Graz (AT)

(54) **Verfahren zum Verchromen von Metallbändern**

(57) Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Verchromen eines Metallbandes (12) in einem wässrigen Elektrolyten (19) mit dreiwertigem Chrom, wobei das dreiwertige Chrom dem Elektrolyten (19) als Chrom(III) sulfat zugeführt wird. Erfindungsmäßig wird ein Teil des Elektrolyten (19) einem Fällungsbehälter (5) zugeführt und dort mit Hilfe einer Kalziumhydroxid Suspension (15) angereichertes Sulfat als Gips gefällt. Somit wird sichergestellt, dass sich das Sulfat nicht im Elektrolyten (19) anreichert.



Zusammenfassung

Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Verchromen eines Metallbandes (12) in einem wässrigen Elektrolyten (19) mit dreiwertigem Chrom, wobei das dreiwertige Chrom dem Elektrolyten (19) als Chrom(III)sulfat zugeführt wird. Erfindungsmäßig wird ein Teil des Elektrolyten (19) einem Fällungsbehälter (5) zugeführt und dort mit Hilfe einer Calciumhydroxid Suspension (15) angereichertes Sulfat als Gips gefällt. Somit wird sichergestellt, dass sich das Sulfat nicht im Elektrolyten (19) anreichert.

VERFAHREN ZUM VERCHROMEN VON METALLBÄNDERN

Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Verchromen eines Metallbandes in einem wässrigen Elektrolyten mit dreiwertigem Chrom. Das dreiwertige Chrom wird dabei dem Elektrolyten als Chrom(III)sulfat zugeführt.

Häufig wird die Verchromung von Metallbändern in einem Verchromungsbad durchgeführt, das sechswertiges Chrom (hexavalentes Chrom) enthält. Jedoch sollen Chrom(VI)-Verbindungen aufgrund von Arbeitsschutz und Umweltauflagen nicht mehr verwendet werden. Daher wurde die Erforschung von Verchromungsbädern mit dreiwertigem Chrom (trivalentem Chrom) intensiviert. Die Verchromung unter Verwendung eines Elektrolyten mit dreiwertigem Chrom ist bereits seit langem bekannt. So beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift DE 27 11 431 aus dem Jahre 1977 bereits ein Verchromungsverfahren mit dreiwertigem Chrom. Dreiwertige Chrom-Ionen können nicht in Form von Chromoxid oder metallischem Chrom dem Elektrolyten zugeführt werden, da diese Substanzen im Elektrolyten nicht löslich sind. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 195 23 307 A1 beschreibt daher ein Verchromungsverfahren, bei dem das dreiwertige Chrom dem Elektrolyten in Form von Chromsulfat zugeführt wird.

Bei einem kontinuierlichen Verchromungsprozess, wie beispielsweise bei der Verchromung von Stahlbändern, muss der Elektrolyt während der Produktion laufend mit Chrom nachgeschärft werden. Wenn man Chrom in Form von Chromsulfat zuführt, reichert sich der Elektrolyt mit Sulfat an. Um diese störende Sulfatanreicherung zu

vermeiden, wird in der DE 10 2008 050 034 A1 das Chromsulfat zuerst in Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) umgewandelt und dieses dann dem Elektrolyten zugeführt. Chromhydroxid ist nicht stabil und wandelt sich nach einiger Zeit in unlösliches Chromoxid um. In der DE 10 2008 050 034 A1 wird daher eine Lösung aus basischem Chromsulfat Zink-Oxid zugeführt, um den für die Fällung von Chromhydroxid nötigen Anstieg des pH-Wertes zu bewirken. Der Niederschlag aus Zinkoxid und Chromhydroxid wird direkt nach der Fällung von der Fällungslösung abgetrennt und im Elektrolyten aufgelöst, so dass die Zink- und Chromkonzentration angehoben wird, jedoch die Bildung des unlöslichen Chromoxids vermieden wird. Hierdurch werden aus der ursprünglichen Chrom(III)-Sulfatlösung Chrom(III)-Ionen in den Elektrolyten eingebracht, ohne zusätzlich ein störendes Anion einzubringen. Bei diesem Verfahren wird jedoch immer eine Zink-Chrom-basierende Legierung abgeschieden und keine reine Chromschicht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Chrom auf Metallbändern zu schaffen, welches auf die Verwendung von giftigem sechswertigen Chrom verzichtet und zuverlässig kontinuierlich durchgeführt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1.

Erfindungsgemäß wird ein Teil des Elektrolyten einem Fällungsbehälter zugeführt und dort mit Hilfe einer Calciumhydroxid Suspension angereichertes Sulfat als Gips gefällt und so das Sulfat aus dem Elektrolyten entfernt.

Der weitgehend vom Sulfat befreite Elektrolyt wird danach wieder dem Verchromungsprozess zugeführt.

Durch diese Vorgehensweise wird eine übermäßige Anreicherung von Sulfat im Elektrolyten verhindert.

Es ist günstig, wenn das verchromte Metallband in einer Spüle mit Wasser gereinigt wird und wenn dann dem benutzten Spülwasser aus der Spüle Calciumoxid (gebrannter Kalk) zugemischt wird und so eine Calciumhydroxid Suspension gebildet wird, die für die Fällung des Sulfats aus dem Elektrolyten verwendet wird.

Durch diese Vorgehensweise wird das verbrauchte Spülwasser auch entsprechend aufbereitet.

Dem Spülwasser kann auch anstatt Calciumoxid Calciumhydroxid (Löschkalk) zugegeben und so die Calciumhydroxid Suspension gebildet werden.

Vorzugsweise wird der pH-Wert des Elektrolyten während der Fällung des Sulfats auf einem Wert kleiner 4,5 gehalten. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass eine Fällung von Chromhydroxid weitgehend verhindert wird. Im Fällungsprozess soll primär Sulfat in Form von Calciumsulfat (Gips) aus dem Elektrolyten abgetrennt werden, jedoch keine Chromverbindung.

Es ist vorteilhaft wenn ein Teil des Elektrolyten einem Verdampfer zugeführt wird und wenn dort ein Teil des im Elektrolyten enthaltenen Wassers entfernt wird. Der aufkonzentrierte Elektrolyt wird dann wieder dem Verchromungsprozess zugeführt. Durch diese Maßnahme kann eine Verdünnung des Elektrolyten, die durch die Zugabe der Calciumhydroxid Suspension verursacht wird, verhindert werden.

Es ist auch denkbar, dass der Elektrolyt nach der Sulfatfällung im Fällungsbehälter einem Ionentauscher zugeführt wird, damit dort im Elektrolyt verbliebene Calciumionen entfernt werden.

Im Folgenden werden zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Verfahrensschema des erfindungsgemäßen Verchromungsverfahrens;

Fig. 2 ein weiteres schematisches Verfahrensschema des erfindungsgemäßen Verchromungsverfahrens;

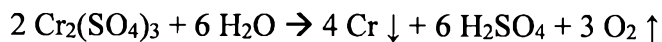
Gleiche Bezugszeichen in den beiden Figuren bezeichnen jeweils gleiche Anlagenteile bzw. Stoffströme.

In Figur 1 ist eine Anlage 1 zur elektrolytischen Verchromung dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einzelnen Beschichtungszellen 21 die mit Elektrolyt 19 gefüllt sind. Das Metallband 12, in der Regel meist ein Stahlband, wird über Rollen 7, 8 mäanderförmig umgelenkt und so durch die einzelnen Beschichtungszellen 21 hindurchgeführt. Die Rollen oberhalb der Beschichtungszellen sind als Stromrollen 7 ausgeführt. Diese Stromrollen 7 kontaktieren das Metallband 12, sodass dadurch in bekannter Weise die Kathode für den Beschichtungsprozess gebildet wird. In den einzelnen Beschichtungszellen 21 sind beidseitig des Metallbandes 12 die Gegenelektroden 22 (Anoden) angeordnet.

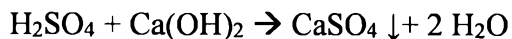
Beim Elektrolyten 19 handelt es sich um einen sauren, wässrigen Elektrolyten 19, der Chrom(III)sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)

und gegebenenfalls auch Natriumformiat oder Kaliumformiat enthält. Der Elektrolyt 19 wird in einem Zirkulationstank 2 gelagert und von dort über einzelne Zufuhrleitungen 9 den einzelnen Beschichtungszellen 21 zugeführt. Über die Leitungen 10 wird der Elektrolyt 19 wieder dem Zirkulationstank 2 zugeführt.

Bei der Elektrolyse wird metallisches Chrom und Chromoxid auf dem Metallband 12 abgeschieden. Zusätzlich bildet sich Schwefelsäure und Sauerstoff gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Da kontinuierlich Chrom aus dem Elektrolyten 19 auf dem Metallband 12 abgeschieden wird, muss kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen Chrom dem Prozess zugeführt werden. Dies erfolgt durch die Zugabe von Chrom(III)sulfat in den Zirkulationsbehälter 2. Ohne entsprechende Maßnahmen würde der Sulfatgehalt im Elektrolyten 19 ständig steigen und den Verchromungsprozess negativ beeinflussen. Daher wird ein Teil des Elektrolyten 19 über die Leitung 17 einem Fällungsbehälter 5 zugeführt. Dem Fällungsbehälter wird auch eine Calciumhydroxid Suspension 15 zugeführt und so das Sulfat als Calciumsulfat (CaSO_4 , Gips) gefällt:



Das gefällte Calciumsulfat 16 kann beispielsweise über entsprechende Filterpressen oder über Hydrozyklone oder andere geeignete Apparate aus dem Elektrolyten 19 entfernt werden. Der weitgehend vom Sulfat befreite Elektrolyt 19 wird dann wieder über die Leitung 18 dem Zirkulationsbehälter 2 zugeführt.

Zur Kontrolle der Leitfähigkeit und des pH-Wertes des Elektrolyten 19 wird im vorliegenden Beispiel auch Natriumhydroxid (NaOH) dem Zirkulationsbehälter 2 zugeführt. Auch die Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH) ist denkbar.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Calciumhydroxid Suspension 15 mit Hilfe des Spülwassers 13 der Spüle 3 gebildet. In der Spüle 3 wird das verchromte Metallband 12 mit Wasser, das über Sprühdüsen 11 aufgebracht wird, von Sulfatresten (Chromsulfat, Schwefelsäure) befreit. Das gebrauchte Spülwasser 13 wird einem Mischbehälter 4 zugeführt. Dem Mischbehälter 4 wird auch Calciumoxid (CaO, gebrannter Kalk) aus einem Bunker 14 zudosiert und so die Calciumhydroxid Suspension 15 für die Fällung gebildet. Alternativ kann auch Calciumhydroxid (Ca(OH)₂, Löschkalk) dem Spülwasser 13 zugegeben werden.

Durch die Zugabe von Calciumhydroxid zum Elektrolyten 19 kann sich auch Chromhydroxid gemäß folgender Reaktionsgleichung bilden:



Eine Fällung von Chromhydroxid sollte vermieden werden, da man dadurch wertvolles Chrom dem Prozess entziehen würde. Es ist daher sehr vorteilhaft, wenn der pH-Wert des Elektrolyten 19 während der Fällung auf einem Wert kleiner 4,5 gehalten wird, vorzugsweise durch die dosierte Zugabe von Calciumhydroxid. Dadurch wird nur Gips und kein Chromhydroxid gefällt.

Die Zugabe von Calciumhydroxid, welches basisch ist, sollte daher entsprechend geregelt erfolgen, damit nicht durch eine übermäßige Zudosierung der pH-Wert über 4,5 steigt.

Durch die Zugabe der Calciumhydroxid Suspension 15 zum Elektrolyten 19 wird der Elektrolyt 19 verwässert. Um dem entgegenzuwirken wird ein Teil des Elektrolyten 19 vom Zirkulationsbehälter 2 einem Verdampfer 6 zugeführt. Im Verdampfer 6 wird ein Teil des Wassers aus dem Elektrolyten 19 verdampft und so der Elektrolyt 19 aufkonzentriert. Der aufkonzentrierte Elektrolyt 19 wird dann wieder dem Zirkulationsbehälter 2 zugeführt.

In Figur 2 ist das Verfahren aus Figur 1 leicht modifiziert dargestellt. Hierbei wird der Elektrolyt 19 nach der Fällung noch einem Ionentauscher 20 zugeführt. Im Ionentauscher 20 werden noch im Elektrolyten 19 verbliebene Calciumionen durch Natriumionen oder Kaliumionen ausgetauscht. Dadurch wird sichergestellt, dass keine Calciumionen in den Zirkulationstank 2 oder die Beschichtungszellen 21 gelangen.

Die in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen stellen lediglich eine bevorzugte Ausführung der Erfindung dar. Die Erfindung umfasst auch andere Ausführungsformen, bei denen beispielsweise das Wasser für die Herstellung der Calciumhydroxid Suspension 15 nicht aus der Spüle 3 kommt, sondern aus einer anderen Quelle.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Verchromen eines Metallbandes (12) in einem wässrigen Elektrolyten (19) mit dreiwertigem Chrom, wobei das dreiwertige Chrom dem Elektrolyten (19) als Chrom(III)sulfat zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des Elektrolyten (19) einem Fällungsbehälter (5) zugeführt wird und dass dort mit Hilfe einer Calciumhydroxid Suspension (15) angereichertes Sulfat als Gips gefällt wird und so das Sulfat aus dem Elektrolyten (19) entfernt wird und dass der vom Sulfat befreite Elektrolyt (19) wieder dem Verchromungsprozess zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verchromte Metallband (12) in einer Spüle (3) mit Wasser gereinigt wird, und dass dem benutzten Spülwasser (13) aus der Spüle (3) Calciumoxid oder Calciumhydroxid zugemischt wird und so die Calciumhydroxid Suspension gebildet wird, die für die Fällung des Sulfats aus dem Elektrolyten (19) verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Elektrolyten (19) während der Fällung des Sulfats auf unter 4,5 gehalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des Elektrolyten (19) einem Verdampfer (6) zugeführt und dort ein Teil des Wassers entfernt wird und der Elektrolyt (19) danach wieder dem Verchromungsprozess zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt (19) nach der Sulfatfällung im Fällungsbehälter (5) einem Ionentauscher (20) zugeführt wird und dort im Elektrolyt (19) verbliebene Calciumionen entfernt werden.

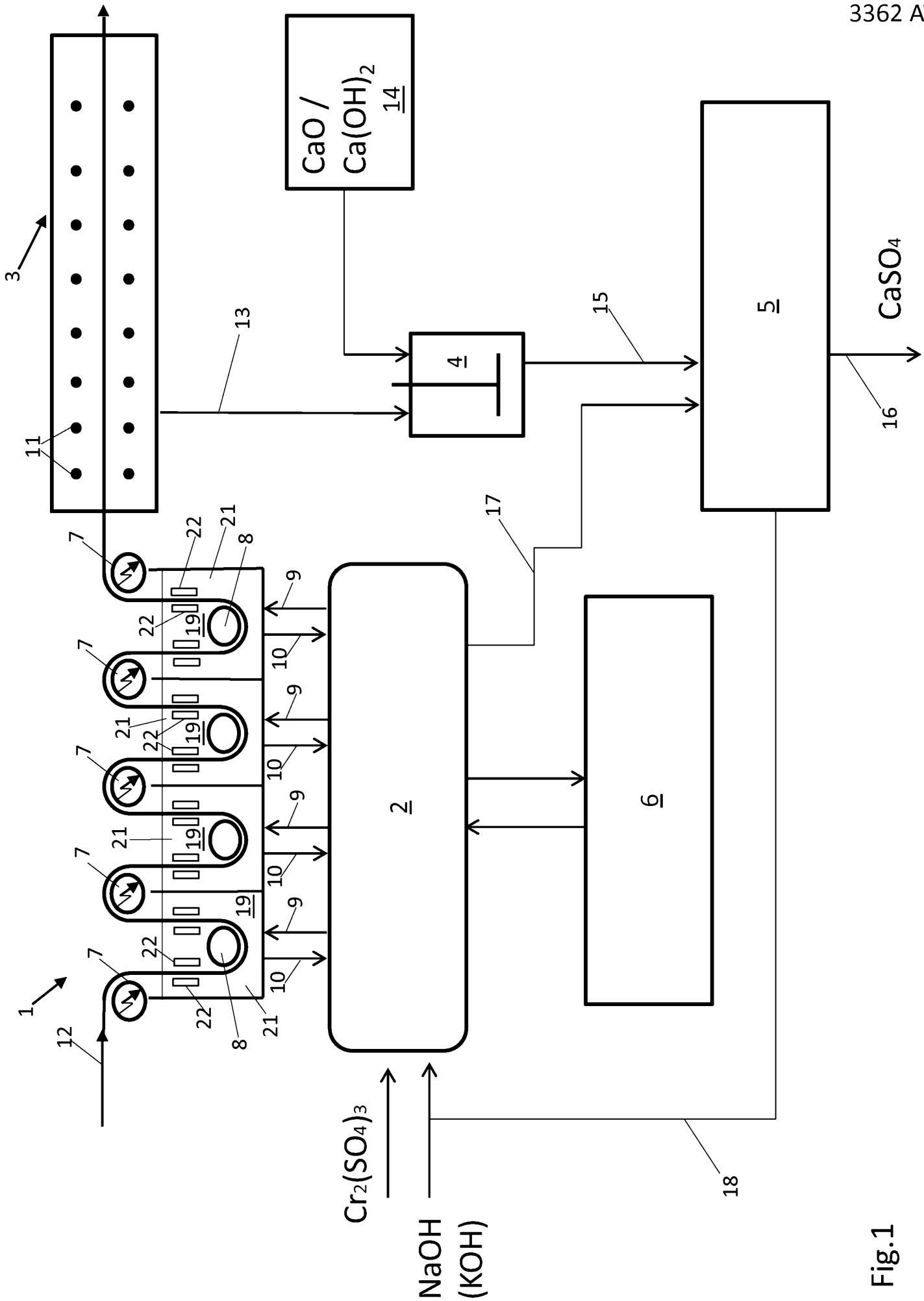


Fig.1

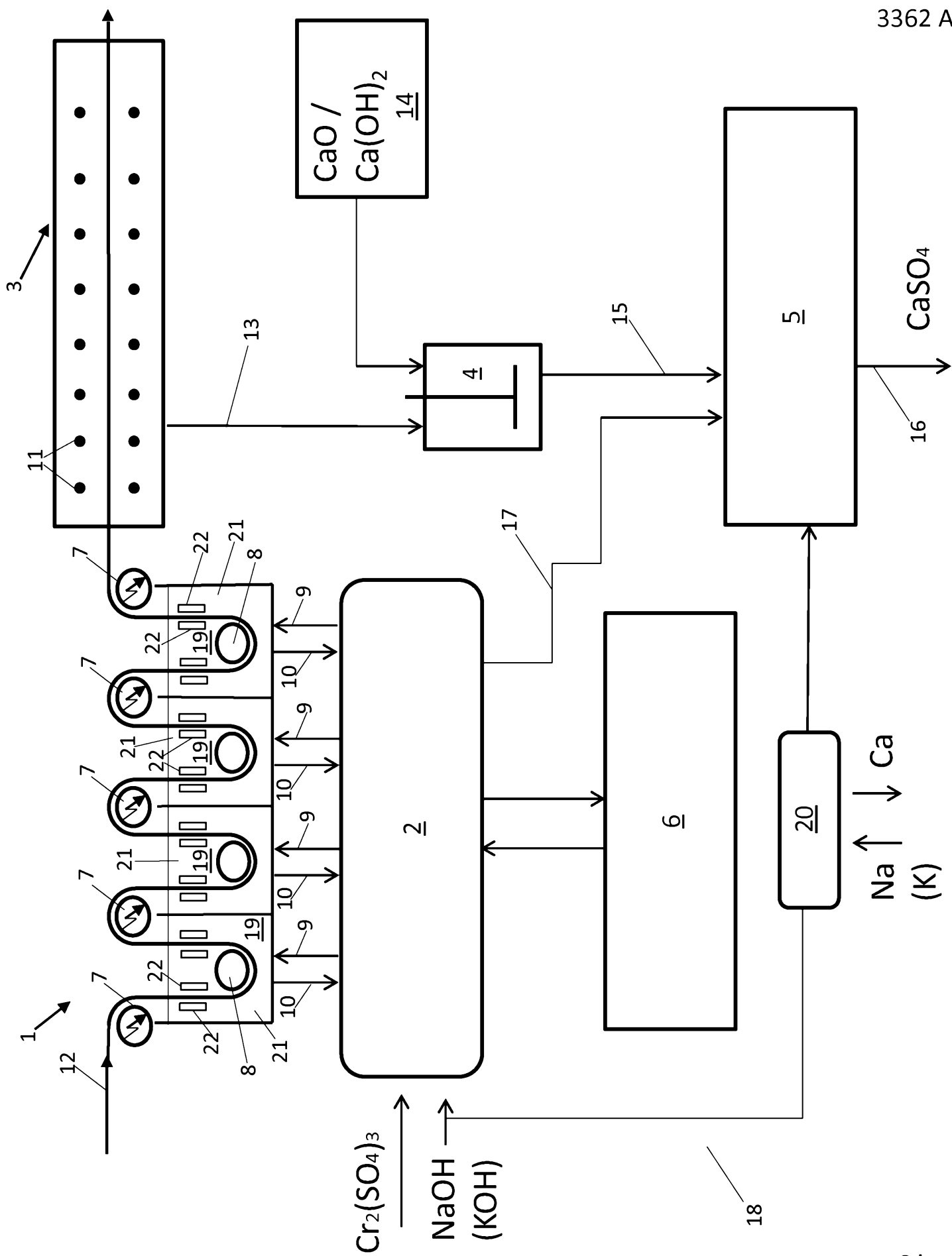


Fig.2

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Verchromen eines Metallbandes (12) in einem wässrigen Elektrolyten (19) mit dreiwertigem Chrom, wobei das dreiwertige Chrom dem Elektrolyten (19) als Chrom(III)sulfat zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des Elektrolyten (19) einem Fällungsbehälter (5) zugeführt wird und dass dort mit Hilfe einer Kalziumhydroxid Suspension (15) angereichertes Sulfat als Gips gefällt wird und so das Sulfat aus dem Elektrolyten (19) entfernt wird und dass der vom Sulfat befreite Elektrolyt (19) wieder dem Verchromungsprozess zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verchromte Metallband (12) in einer Spüle (3) mit Wasser gereinigt wird, und dass dem benutzten Spülwasser (13) aus der Spüle (3) Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid zugemischt wird und so die Kalziumhydroxid Suspension gebildet wird, die für die Fällung des Sulfats aus dem Elektrolyten (19) verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Elektrolyten (19) während der Fällung des Sulfats durch die dosierte Zugabe von Kalziumhydroxid auf unter 4,5 gehalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des Elektrolyten (19) einem Verdampfer (6) zugeführt und dort ein Teil des Wassers entfernt wird und der Elektrolyt (19) danach wieder dem Verchromungsprozess zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt (19) nach der Sulfatfällung im Fällungsbehälter (5) einem Ionentauscher (20) zugeführt wird und dort im Elektrolyt (19) verbliebene Kalziumionen entfernt werden.