

⑬



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 012 301**  
**A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑮

Anmeldenummer: **79104813.5**

⑤

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 1/12, C 23 C 1/02**

⑯

Anmeldetag: **01.12.79**

③

Priorität: **06.12.78 DE 2852756**

⑦

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,  
 Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.06.80**  
 Patentblatt 80/13

⑦

Erfinder: **Appl, Max, Dr., Daziger Strasse 9,  
 D-6701 Dannstadt-Schauernheim 1 (DE)**  
 Erfinder: **Voelkl, Erfried, Dr., Pierstrasse 10c,  
 D-6710 Frankenthal (DE)**  
 Erfinder: **Glesler, Erich, Dr., Strassburger Weg 3,  
 D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑧

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT**

⑤

**Flussmittel für die Trockenverzinkung.**

⑦

Zinkchlorid und Amminiumchlorid enthaltende Flußmittel für die Trockenverzinkung enthalten zusätzlich Hydroxide und Carbonate des Natriums oder Kaliums einzeln oder im Gemisch. Das Molverhältnis Zink: Natrium bzw. Kalium beträgt von 1:0,02 bis 1:2. Je Mol Zink kann das Flußmittel 0,05 bis 4 Mole Ammoniumchlorid enthalten. Der Gesamtgehalt an Ammoniumchlorid und den Hydroxiden soll 60 Gew.% nicht übersteigen.

**EP 0 012 301 A1**

Flußmittel für die Trockenverzinkung

- Bei der Feuerverzinkung nach dem Trockenverfahren müssen die zu verzinkenden eisernen Gegenstände vor dem Eintauchen in das flüssige Zink einer Vorbehandlung unterzogen werden, die im wesentlichen aus Entfetten, Beizen der Oberflächen mit Säuren, insbesondere Salzsäure, Spülen in Wasser, Eintauchen in eine wäßerige Flußmittellösung und anschließendem Trocknen besteht.
- Das Spülen der gebeizten Gegenstände ist erforderlich, um die an der Oberfläche des Beizgutes anhaftenden Beizflüssigkeitsreste, die erhebliche Mengen an Säure und Eisensalzen enthalten, weitgehend zu entfernen. Ein Verzicht auf diese Zwischenspülung würde bei der Trockenverzinkung zu einer starken Anreicherung von freier Säure und von Eisensalzen in der Flußmittellösung führen. Die hohe Eisensalz-Konzentration bedingt eine starke Verschlechterung der Abkochfähigkeit des Flußmittels und führt damit verbunden leicht zu Fehlverzinkungen. Außerdem fällt beim Verzinken mehr Hartzink an und die Zinkasche enthält einen unerwünscht hohen Eisengehalt. Auch freie Säure ist im Flußmittelbad im allgemeinen unerwünscht. Bei ausreichend hohen Temperaturen wird sie nämlich im Trockenofen praktisch quantitativ abgespalten und mit der Trockenluft emittiert. Da sie sehr korrosiv ist, muß nicht nur der Trockenofen, sondern es müssen auch die Einrichtungen zur Abluftabführung aus korrosionsbestän-

5    tigen Materialien angefertigt werden. Auf der anderen Seite  
wird bei vielen Verzinkereien das Verzinkungsgut wegen un-  
genügender Trocknungskapazität nicht ausreichend getrocknet,  
so daß in diesen Fällen die mit dem Gut aus dem Flußmittel-  
bad ausgeschleppte Säure mehr oder weniger vollständig in  
das Zinkbad eingebracht wird, was zu erhöhter Aschebildung  
führt, wobei letztere wiederum unter diesen speziellen Bedin-  
gungen am Verzinkungsgut haftet, was Fehlverzinkungen zur  
Folge hat.

10

Durch den, wie oben dargelegt, notwendigen Spülvorgang des  
Verzinkungsgutes zwischen Säurebeize und Flußmittelbad fal-  
len saure Eisen- und in manchen Fällen Zinksalze enthalten-  
de Abwässer an, die im Gegensatz zu den Abfall-Beizsäuren  
15 wegen ihrer relativ geringen Eisenkonzentration nicht auf  
andere Eisenverbindungen aufgearbeitet werden können, die  
aber andererseits wegen der bestehenden Umweltauflagen  
nicht in Vorfluter oder öffentliche Abwässer abgegeben wer-  
den dürfen. Die Entsorgung dieser Abwässer ist dadurch mit  
20 einem erheblichen Kostenaufwand verbunden, zu welchem sich  
bei den meist üblichen Durchlaufspülbädern die Kosten für  
einen entsprechend hohen Wasserverbrauch addieren.

25    Es sind Verfahren bekannt geworden, bei denen keine sauren  
Abwässer aus der Spüle anfallen. So kann beispielsweise  
letztere als Standspüle benutzt werden. Bei der Zugabe von  
Frischsäure in das Beizbecken wird das zur Verdünnung der-  
selben erforderliche Wasser der Standspüle entnommen und in  
letztere die entsprechende Menge Frischwasser zugegeben. Da  
30 in den meisten Fällen die dem Beizbecken aus der Standspüle  
zugeführte Wassermenge deutlich über der Säuremenge liegt,  
die mit dem Beizgut aus dem Beizbecken in die Standspüle  
eingeschleppt wird, ergeben sich in der Standspüle Säure-  
und Eisenkonzentrationen, die meist nur bei 10 bis 30 % der-  
35 jenigen im Beizbecken liegen.

Die aus der Standspüle in das Fluxbad eingeschleppten Eisen-  
salze stören unter den erwähnten Voraussetzungen im allge-  
meinen nicht, da sie nur in seltenen Fällen Konzentrationen  
von 20 g Fe/l überschreiten. Die in das Flußmittelbad einge-  
5 schleppte Säure sollte dagegen aus den bereits erwähnten  
Gründen entfernt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,  
lagerfähige und sich nicht zersetzende Zinkchlorid- und  
10 Ammoniumchlorid-Flußmittel für die Trockenverzinkung zu  
schaffen, die gute Flußeigenschaften aufweisen, deren wäße-  
rige Lösungen in der Lage sind, eingeschleppte Säure, insbe-  
sondere Salzsäure, auch bei größeren Mengen sehr schnell  
und vollständig ohne Hinterlassung unlöslicher Rückstände  
15 zu neutralisieren und in Verbindungen umzuwandeln, die die  
Eigenschaften der Flußmittel nicht negativ beeinflussen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe bei einem Zinkchlo-  
rid und Ammoniumchlorid enthaltenden Flußmittel für die  
20 Trockenverzinkung dadurch gelöst werden kann, daß sie zu-  
sätzlich Hydroxide und Carbonate des Natriums oder Kaliums  
einzeln oder im Gemisch enthalten, mit der Maßgabe, daß das  
Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium zwischen 1 : 0,02  
und 1 : 2 liegt, je Mol Zink 0,05 bis 4 Mole Ammoniumchlorid  
25 enthalten sind und der Gesamtgehalt an Ammoniumchlorid und  
den Hydroxiden des Natriums oder Kaliums insgesamt 60 Gew.%  
nicht übersteigt.

Überraschenderweise geben die erfindungsgemäßen Flußmittel  
30 trotz des basischen Charakters der Zusätze bei der Lagerung  
in geschlossenen Gebinden, keinen Ammoniak ab. Auch bei der  
Eintragung in die wäßerigen Flusslösungen oder bei längerer  
Einwirkung von feuchter Luft ist kein störender Ammoniakge-  
ruch wahrnehmbar.

35

L

J

Das Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium in den erfindungsgemäßen Flussmitteln beträgt vorzugsweise von 1 : 0,02 bis 1 : 1,5. Der Gehalt an Ammoniumchloriden beträgt vorzugsweise 0,05 bis 2 Mol je Mol Zink.

5

Die Flußmittel können weiterhin auch die Chloride des Natriums oder Kaliums enthalten, wobei darauf zu achten ist, daß das Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium nicht geändert wird und ebenfalls von 1 : 0,02 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 0,02 bis 1 : 1,5 beträgt, mit der Maßgabe, daß der Gehalt an den beiden Chloriden maximal 1,2 Mol je Mol Zink beträgt.

Neben diesen Hauptkomponenten des erfindungsgemäßen Flußmittels, die zusammen mindestens etwa 80 Gew.% ausmachen, kann das Flußmittel auch andere übliche Zusätze, wie Korrosionsschutzmittel, Netzmittel, basisch reagierende Zinkverbindungen enthalten.

#### 20 Beispiel 1

In einer Verzinkungsanlage wird das Verzinkungsgut nach dem Beizen in Salzsäure in einer Standspüle gespült, deren Säuregehalt im Mittel bei 3 Gew.% liegt. Die Ausschleppverluste aus der Standspüle durch das Verzinkungsgut liegen bei 5 l/t Durchsatz. Die zu verzinkenden Gegenstände werden nach dem Spülen in der Standspüle in eine wäßrige Flußmittellösung von 70°C getaucht, getrocknet und verzinkt. Dem Flußmittelbad wird in gewissen Zeitabständen ein festes Flußmittel zugegeben, das aus 48 Gew.%  $\text{ZnCl}_2$ , 32 Gew.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 20 Gew.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Molverhältnis  $\text{Zn} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{K}$  1:1,7:0,8) besteht. Die zugegebene Flußmittelmenge entspricht dem durch das Verzinkungsgut ausgeschleppten Flußmittel. Sie beträgt 1,8 kg/t Verzinkungsgut. Der pH-Wert in der Flußmittellösung zeigt nur geringe Schwankungen und liegt im Mittel

bei 5, woraus sich ergibt, daß die eingeschleppte Säure vollständig neutralisiert wird. Der Eisengehalt der Flußmittellösung beträgt 13 g/l und zeigt auch über einen längeren Zeitraum nur relativ geringe Abweichungen in beiden Richtungen von dem genannten Wert. Die Qualität des Gutes nach dem Verzinken ist einwandfrei.

### Beispiel 2

In einer ebenfalls mit Standspüle arbeitenden Verzinkerei beträgt der mittlere Salzsäuregehalt in der Standspüle 3,7 %, die Ausschleppverluste aus der Standspüle liegen bei 6 l/t Verzinkungsgut. Dem Fluxbad werden zur Aufrechterhaltung einer gleichbleibenden Konzentration 2,5 kg/t Verzinkungsgut eines Flußmittels, bestehend aus 73,5 Gew.%  $\text{ZnCl}_2$ , 11 Gew.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 12,5 Gew.%  $\text{KOH}$  und 3 Gew.%  $\text{NaOH}$  (Molverhältnis  $\text{ZnCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{Na} + \text{K} = 1:0,38:0,55$ ) zugegeben. Der pH-Wert der Flußmittellösung liegt im Mittel bei 4,5, der Eisengehalt bei 16 g/l. Die Qualität des Gutes nach dem Verzinken ist einwandfrei.

### Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Verzinkungsanlage wird statt des dort angeführten Flußmittels ein solches, bestehend aus 47 Gew.%  $\text{ZnCl}_2$ , 37 Gew.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 16 Gew.%  $\text{KOH}$  (Mol-Verhältnis  $\text{Zn} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{K} = 1:2:0,83$ ) verwendet. Alle sonstigen Bedingungen entsprechen denen des Beispiels 1. Es wird ein fehlerfrei verzinktes Gut erhalten.

### Beispiel 4

In der in Beispiel 2 beschriebenen Verzinkerei wird ein Flußmittel eingesetzt, das aus 66 Gew.%  $\text{ZnCl}_2$ , 8 Gew.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 16 Gew.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 10 Gew.%  $\text{NaCl}$  besteht (Molverhältnis  $\text{Zn} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{Na} = 1:0,31:0,97$ ).

Der mittlere pH-Wert und der Eisengehalt der Lösung entsprechen denen des Beispiels 2. Es wird ein einwandfrei verzinktes Gut erhalten.

#### 5 Beispiel 5

In einer Verzinkungsanlage wird das Verzinkungsgut nach dem Beizen in Salzsäure in einer Standspüle gespült, deren Säuregehalt im Mittel bei 2,2 % liegt. Die Ausschleppverluste aus der Standspüle durch das Verzinkungsgut liegen bei 5,4 l/t Durchsatz. Die zu verzinkenden Gegenstände werden nach dem Spülen in der Standspüle in eine wässrige Flußmittellösung getaucht, in einem Trockenofen getrocknet und verzinkt. Dem Flußmittelbad wird zur Aufrechterhaltung der Konzentration von Zeit zu Zeit ein festes Flußmittel zugegeben und zwar in einer Menge von 2 kg/t durchgesetztes Verzinkungsgut. Das Flußmittel besteht aus 55 %  $\text{ZnCl}_2$ , 36,5 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 7,5 %  $\text{ZnO}$  und 2 % Soda. (Molverhältnis  $\text{Zn} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{Na} = 1:1,376:0,038$ ).

Das Zinkoxid liegt in dem Flußmittel nicht als solches sondern als basisches Zinkchlorid bzw. Zinkaminchlorid vor.

Der pH-Wert der Flußmittellösung liegt im Mittel bei 4,8, der Eisengehalt bei 11 g/l. Es wird ein fehlerfrei verzinktes Gut erhalten.

30

35

Patentansprüche

1. Zinkchlorid und Ammoniumchlorid enthaltende Flußmittel für die Trockenverzinkung, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß sie zusätzlich Hydroxide und Carbonate des Natriums oder Kaliums einzeln oder im Gemisch enthalten, mit der Maßgabe, daß das Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium von 1 : 0,02 bis 1 : 2 beträgt, je Mol Zink 0,05 bis 4 Mole Ammoniumchlorid enthalten sind und der  
10 Gesamtgehalt an Ammoniumchlorid und den Hydroxiden des Natriums oder Kaliums insgesamt 60 Gew.% nicht übersteigt.
2. Flußmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß sie zusätzlich Chloride des Natriums und/oder Kaliums enthalten, wobei das Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium von 1 : 0,02 bis 1 : 2 beträgt, mit der Maßgabe, daß der Gehalt an den Chloriden maximal 1,2 Mol je Mol Zink beträgt.
- 20 3. Flußmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Zink : Natrium bzw. Kalium von 1 : 0,02 bis 1 : 1,5 beträgt, und daß sie pro Mol Zink 0,05 bis 2 Mole Ammoniumchlorid enthalten.

25

30

35

K4.





| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                     |                                                                                                                                                                                                                    |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                | betrifft Anspruch |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                          | W. MACHU: "Metallische Überzüge",<br>3. Auflage, 1948, Akademische<br>Verlagsgesellschaft Geest & Portig,<br>Seiten 178-180<br>Leipzig, DD.<br>"Nass- und Trockenfeuerverzinkung"<br>* Seite 179, Absatz 1 *<br>-- | 1                 | C 23 C 1/12<br>1/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                                                                          | US - A - 2 940 870 (A.T. BALDWIN)<br>* Spalte 3, Zeilen 24-48 *<br>--                                                                                                                                              | 1                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                          | DE - C - 971 244 (BASF)<br>* Anspruch 1 *<br>--                                                                                                                                                                    | 2                 | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| A                                                                          | DE - A - 2 317 600 (BASF)<br>* Anspruch *                                                                                                                                                                          | 2                 | C 23 C 1/12<br>1/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                                                                          | FR - A - 2 343 058 (INTERNAT. LEAD<br>ZINC RESEARCH ORG.)<br>* Ansprüche 1-4 *<br>----                                                                                                                             | 2                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                                                                            |                                                                                                                                                                                                                    |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                                            |                                                                                                                                                                                                                    |                   | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde<br>liegende Theorien oder<br>Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes<br>Dokument<br>L: aus andern Gründen<br>angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patent-<br>familie, übereinstimmendes<br>Dokument |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. |                                                                                                                                                                                                                    |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Recherchenort<br>Den Haag                                                  | Abschlußdatum der Recherche<br>04-03-1980                                                                                                                                                                          | Prüfer<br>FISCHER |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |