

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80200302.0

51 Int. Cl.³: **C 23 F 7/08**
C 23 G 1/00

22 Anmeldetag: 01.04.80

30 Priorität: 07.04.79 GB 7912299

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 15.10.80 Patentblatt 80/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR LI NL SE

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
 Reuterweg 14 Postfach 3724
 D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE LI NL SE AT

71 Anmelder: **Société Continentale Parker**
 51, Rue Pierre
 F-92111 Clichy(FR)

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE FR

72 Erfinder: **Davis, Geoffrey L.**
 31 Selby Road
 Ashford Middlesex(GB)

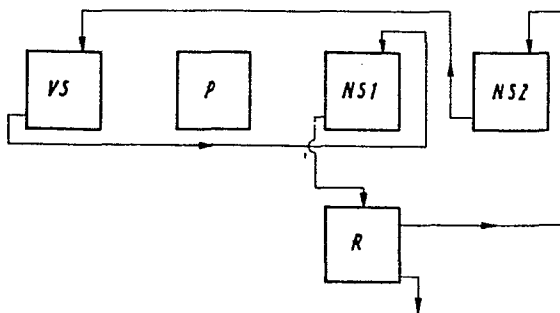
74 Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr. et al,**
 Reuterweg 14
 D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54 Spülverfahren bei der Aufbringung von Phosphatüberzügen auf Metallen.

57 Erfindungsgemäß wird das bei der Aufbringung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen übliche Spülverfahren mit Vor- und Nachspülstufen derart geführt, daß man das zu Spülzwecken bereits benutzte Spülwasser durch Zugabe von Fällungsmitteln von störenden Anionen und Kationen befreit und den dabei gebildeten Schlamm abtrennt.

Anschließend führt man das gereinigte Spülwasser entweder direkt der Vorspülstufe (VS) zu und verwirft es danach oder aber indirekt nach Durchgang durch die zweite Nachspülstufe (NS2) und anschließend von der Vorspülstufe (VS) zurück zur ersten Nachspülstufe (NS1).

Fig. 1



Spülverfahren bei der Aufbringung
von Phosphatüberzügen auf Metallen

Die Erfindung betrifft ein Spülverfahren bei der Aufbringung von Phosphatüberzügen auf Metallen, wobei die Metalloberfläche mindestens eine Vorspülstufe, eine Phosphatierstufe und mindestens zwei Nachspülstufen durchläuft und Spülwasser der ersten Nachspülstufe durch Zugabe von Fällungsmitteln von störenden Anionen und Kationen befreit und nach Schlammabtrennung wieder zu Spülzwecken eingesetzt wird.

Der für Phosphatierverfahren typische Verfahrensgang besteht in der Reinigung der Metalloberflächen, der Vorspülung vor der Phosphatierung, der Phosphatierung selbst und der Nachspülung, die üblicherweise in mindestens zwei Stufen erfolgt.

Insbesondere in jüngerer Zeit hat es nicht an Bemühungen gefehlt, Spülverfahren zu entwickeln, die sich der Kreislaufführung der Spülbäder bedienen, um einerseits den Frischwasserbedarf zu reduzieren und andererseits die Abwasserbehandlung zu erleichtern bzw. die Abwassermengen zu senken.

So ist es aus der DE-OS 2527853 bekannt, bereits verwendetes und von störenden Verunreinigungen befreites Spülwasser im Gegenstrom zur Bewegung der Metalloberflächen erst durch die zweite Nachspülstufe, dann durch die erste
5 Nachspülstufe, danach durch die letzte Vorspülstufe und schließlich zurück in die Reinigungsvorrichtung zu führen.

Andere bekannte Verfahren beschränken sich auf eine Kreislaufführung über die zweite Nachspülstufe, die erste Nachspülstufe und die Reinigungsvorrichtung (H. Blum, "Die
10 Entwicklung rohstoffsparender und umweltfreundlicher Phosphatierverfahren" in Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 34 (1978), Metall-Verlag GmbH, Berlin, Seite 197 insbesondere Seite 202).

15 Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß entweder die Frischwasserersparnis nicht befriedigt und insbesondere daß ihre Anwendung praktisch nur auf bestimmte, vorzugsweise mit Wasserstoffperoxid als Beschleuniger betriebene Phosphatierverfahren beschränkt ist. Von Wasserstoffperoxid
20 verschiedene Beschleuniger lassen sich durch die üblichen Reinigungsverfahren für das Spülwasser praktisch nicht entfernen und reichern sich demzufolge auf Werte an, die die Folgebehandlung, beispielsweise die Lackierung, erschweren
25 oder unbefriedigend ausfallen lassen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Spülverfahren zur Verfügung zu stellen, das einen reduzierten Frischwasserbedarf hat und auch universell für praktisch alle bekannten Phosphatierverfahren anwendbar ist.
30

Die Aufgabe wird gelöst, indem das eingangs genannte Spülverfahren entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man praktisch das gesamte gereinigte Spülwasser
35 direkt der Vorspülstufe (VS) zuführt und danach verwirft oder/^{ihr}indirekt nach Durchgang allein durch die zweite Nachspülstufe (NS2) zuführt und anschließend in die erste Nachspülstufe (NS1) zurückführt.

- Bei der ersten Ausführungsform arbeitet man üblicherweise derart, daß Frischwasser der zweiten Nachspülstufe zugeführt, von dort in die erste Nachspülstufe überführt, dann in der Reinigungsvorrichtung gereinigt und anschließend in die Vorspülstufe geleitet wird. Nach Austritt aus der Vorspülstufe wird das Spülwasser verworfen. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß das Spülverfahren praktisch für jegliche Phosphatierungsverfahren eingesetzt werden kann, da eine Anreicherung von z. B. Beschleunigern nicht erfolgen kann. Die Frischwassereinsparung liegt bei dieser Ausführungsform bei etwa 60 %, gemessen an einer Frischwasserversorgung jeder einzelnen Spülstufe.
- Bei der zweiten Ausführungsform wird das in der Reinigungsvorrichtung gereinigte Wasser in die zweite Nachspülstufe und von dort in die Vorspülstufe geleitet. Anschließend wird das Spülwasser der Vorspülstufe in die erste Nachspülstufe geführt. Diese Ausführungsform, die ein in sich geschlossenes System darstellt, gestattet eine Frischwassereinsparung von etwa 90 %. Dieses Verfahren ist vorzugsweise für Phosphatierungsverfahren geeignet, die mit Wasserstoffperoxid-Beschleunigern arbeiten.
- Bei beiden Ausführungsformen besteht die Möglichkeit, die Vorspülstufe in zwei Behandlungszonen aufzuteilen. In diesem Fall wird das Wasser, das der Vorspülstufe zugeführt wird, entweder auf beide Behandlungszonen aufgeteilt, oder aber zunächst der zweiten und danach der ersten Spülzone der Vorspülstufe - in Richtung des Flusses der Metalloberflächen gesehen - zugeführt. Je nach gewählter Ausführungsform der Erfindung wird das Spülwasser danach verworfen oder aber in die erste Nachspülstufe zurückgeführt.

In ähnlicher Weise läßt sich auch die zweite Nachspülstufe in zwei Spülzonen aufteilen. In diesem Fall wird das Spülwasser der letzten Nachspülzone der zweiten Nachspülstufe der ersten Nachspülzone zugeleitet und von dort entweder der ersten Nachspülstufe oder aber der Vorspülstufe zugeführt. Bei Rückführung des Spülwassers aus der Vorspülstufe in die Nachspülstufen sollte zunächst die erste Spülzone der Nachspülstufe beaufschlagt werden, bevor anschließend das Spülwasser in die erste Nachspülstufe eingeleitet wird.

Im Bedarfsfall können die aus der zweiten Nachspülstufe austretenden Metalloberflächen noch einer weiteren Spülbehandlung mit Frischwasser unterworfen werden, das dann der zweiten Nachspülstufe zuläuft.

In den einzelnen Spülstufen kann im Tauchen und/oder im Spritzen gearbeitet werden.

Die Beseitigung der störenden Anionen und Kationen erfolgt in an sich bekannter Weise. Phosphate und Schwermetalle können beispielsweise durch Neutralisation mit Erdalkalihydroxyd, insbesondere Kalkmilch, ausgefällt werden. Die Reaktionsmischung wird dabei auf einen pH-Wert von etwa 8,5 gebracht. Gelöste Alkaliionen werden nicht ausgefällt, stören im allgemeinen aber weniger, zumindest solange nicht eine übermäßige Anreicherung in den Spülbädern eintritt. Eine derartige übermäßige Anreicherung kann vermieden werden, indem man z. B. bei der Formulierung der Entfettungs- und der Phosphatierbäder im Rahmen des Möglichen die Verwendung von Ionen vermeidet, die bei der Behandlung mit Erdalkalihydroxyd lösliche Salze ergeben.

Der bei der Neutralisation des abgezogenen Spülbades entstehende Niederschlag kann durch die bekannten

Methoden der Schlammabtrennung, z.B. durch Sedimentation und/oder Filtration, von der Lösung entfernt werden.

5 Besonders vorteilhafte Ergebnisse lassen sich durch Einsatz eines Schrägklärers erzielen. Der abgetrennte Schlamm kann zur weiteren Einengung einem Schlamm-
eindickbehälter und einer Filterpresse zugeführt werden.

10 Sofern erforderlich kann das Spülwasser über einen Tensidadsorber geleitet werden. Dies empfiehlt sich, wenn in der Entfettungsstufe eine tensidhaltige Lösung eingesetzt wird und das vorliegende Verfahren in der Ausgestaltung mit Rückführung des Spülwassers aus der Vor-
spülstufe in die erste Nachspülstufe eingesetzt wird.

15 Weiterhin ist die Möglichkeit gegeben, den in der Phosphatierungsstufe anfallenden Schlamm in die Arbeitsweise zur Reinigung des Spülwassers einzubeziehen. Die Schlamm-
abtrennung erfolgt dabei in der üblichen Weise, jedoch
20 wird der Dünnschlamm mit in die Aufbereitungsanlage zur Reaktion mit geeigneten Fällungsmitteln eingeführt.

Das erfindungsgemäße Spülverfahren wird anhand der Figuren 1 und 2 näher und beispielsweise erläutert. Die
25 Figuren stellen Fließschemata für das Spülwasser dar.

Bei Fig. 1 werden die zunächst entfetteten Metalloberflächen durch die Vorspülstufe VS, die Phosphatierstufe P, die erste Nachspülstufe NS1 und die zweite Nachspül-
30 stufe NS2 geführt. Das Spülwasser gelangt dabei aus der Reinigungsvorrichtung R zunächst in die zweite Nachspülstufe NS2 und von dort in die Vorspülstufe VS. Nach Austritt aus der Vorspülstufe VS wird es in die erste Nachspülstufe NS1 zurückgeführt und anschließend der Reini-
35 gungsvorrichtung R aufgegeben.

Spülwasserverluste infolge von Verdampfung oder mechanischem Austrag werden durch Zugabe von Frischwasser, das zweckmäßigerweise der Nachspülstufe NS2 zugeführt wird, ausgeglichen.

5

Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 durchlaufen die zuvor gereinigten Metalloberflächen ebenfalls Vorspülstufe VS, Phosphatierstufe P, Nachspülstufe NS1 und Nachspülstufe NS2. Das in der Reinigungsvorrichtung R gereinigte Spülwasser der Nachspülstufe NS1 gelangt jedoch hier in die Vorspülstufe und wird anschließend verworfen. Frischwasser wird der Nachspülstufe NS2 und von dort der Nachspülstufe NS1 zugegeben. Falls erwünscht, kann ein Teil des aus der Nachspülstufe 2 kommenden Spülwassers direkt der Vorspülstufe VS aufgegeben werden.

10

15

Bei beiden Fig. deuten die Pfeile an der Reinigungsvorrichtung R den Austrag von Schlamm an.

Patentanspruch

Spülverfahren bei der Aufbringung von Phosphatüber-
zügen auf Metallen, wobei die Metalloberfläche
5 mindestens eine Vorspülstufe, eine Phosphatierstufe
und mindestens zwei Nachspülstufen durchläuft und
Spülwasser der ersten Nachspülstufe durch Zugabe von
Fällungsmitteln von störenden Anionen und Kationen
befreit und nach Schlammabtrennung wieder zu Spül-
10 zwecken eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet,
daß man praktisch das gesamte gereinigte Spülwasser
direkt der Vorspülstufe (VS) zuführt und danach
verwirft oder ihr indirekt nach Durchgang allein
durch die zweite Nachspülstufe (NS2) zuführt und
15 anschließend in die erste Nachspülstufe (NS1)
zurückführt.

1/1

Fig. 1

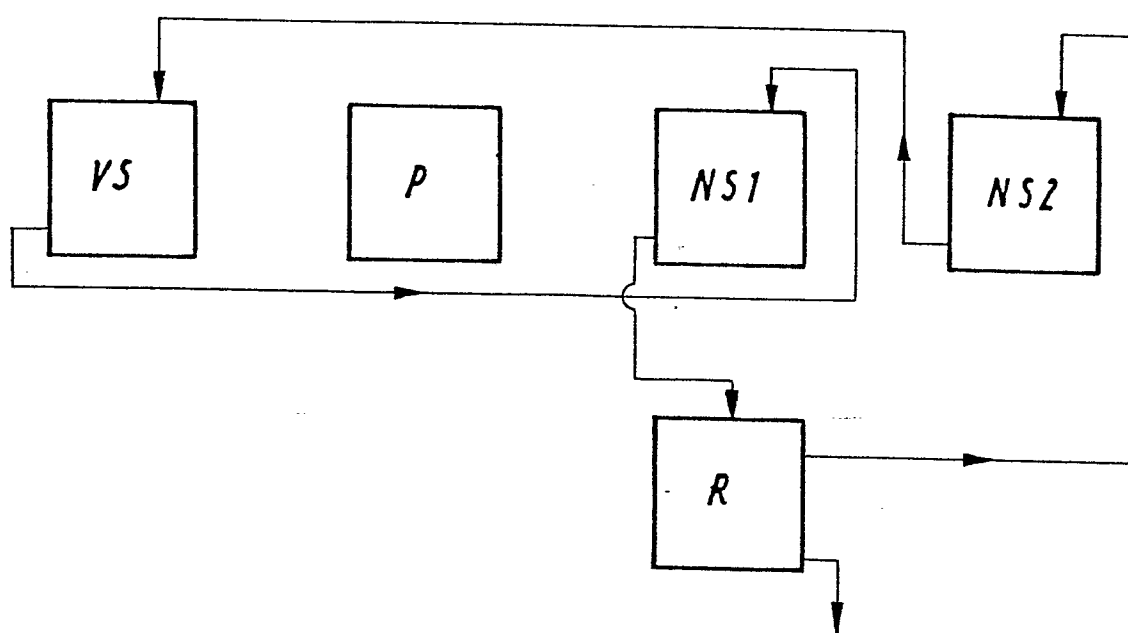
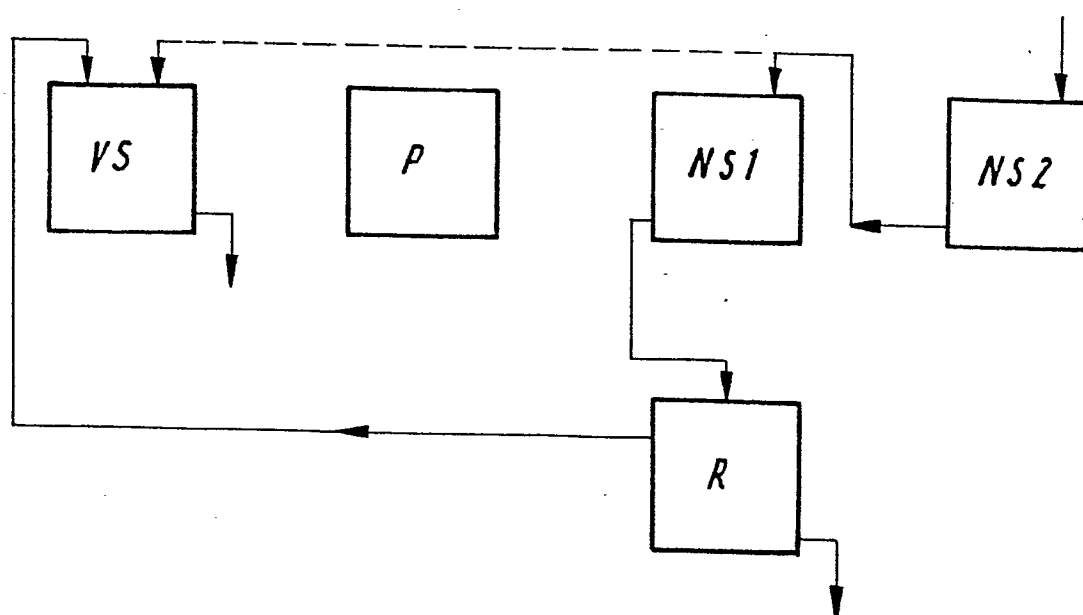


Fig. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80200302.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 729 006</u> (DIDIER-WERKE AG) + Ansprüche 1-3; Seite 5-6; Fig. + --	1	C 23 F 7/08 C 23 G 1/00
	<u>DE - B - 1 805 655</u> (STEULER INDUSTRIEWERKE GMBH) + Ansprüche; Fig. + --	1	
	<u>GB - A - 1 345 716</u> (OXY EFFLUENT CONTROL LTD) + Ansprüche; Fig. + --	1	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	<u>GB - A - 1 540 308</u> (PYRENE CHEMICAL SERVICES LTD) + Ansprüche; Fig. + --	1	C 23 F C 23 G
	<u>GB - A - 150 475</u> (PYRENE CHEMICAL SERVICES LTD) + Ansprüche; Fig. + ----	1	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument 8: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	17-06-1980	SLAMA	