



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82109310.1

⑤① Int. Cl.³: **C 23 G 1/12**

// B08B3/08, G01N35/00

⑱ Anmeldetag: 08.10.82

⑳ Priorität: 09.10.81 GB 8130529

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

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: CH DE IT LI NL SE AT

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.04.83
Patentblatt 83/16

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

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: BE CH FR IT LI

⑦② Erfinder: **Beck, Richard Andrew, 10 Glaisyer Way, Iver**
Heath Buckinghamshire (GB)

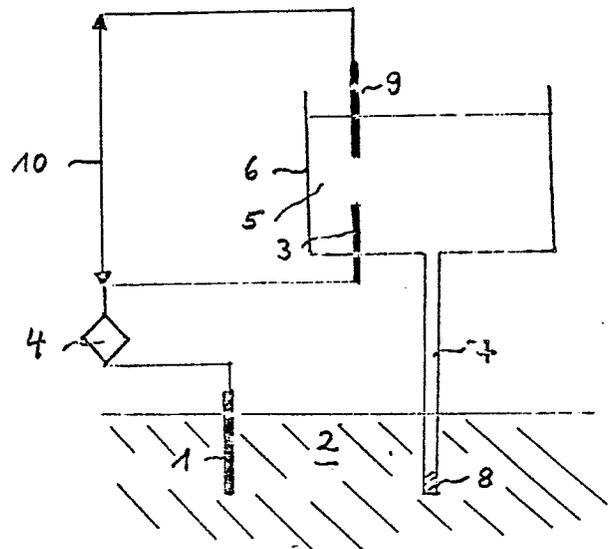
⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR IT LI NL SE

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

⑤④ **Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen bei der Reinigung von Aluminiumoberflächen mit sauren, Fluoridionen enthaltenden wässrigen Lösungen, bei denen der Fluoridionengehalt gemessen und mit Fluoridionen und Säure ergänzt wird, ist zur Vereinfachung der Verfahrensführung bei Reinigung vorgesehen, die Dosierung der Chemikalienmenge in Abhängigkeit von der Abweichung vom automatisch temperaturkorrigierten und für einen konstanten Beizabtrag erforderlichen Soll-Wert des Fluoridionengehaltes zu regeln.

Dabei wird zweckmäßigerweise die Ergänzung der Säure mit der der Fluoridionen automatisch gekoppelt. Die Ergänzung der Fluoridionen und ggf. der Säure sollte in bestimmten zeitlichen Intervallen eingeleitet und die Chemikalienmenge bei vorgegebener Förderleistung der Dosiervorrichtungen über die Dosierdauer geregelt werden.



EP 0 077 041 A1

0077041

07. Oktober 1982
DROZ/USCHW (0976P)

Prov. Nr. 8873 M

Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen bei der Reinigung von Aluminiumoberflächen mit sauren, Fluoridionen enthaltenden wäßrigen Lösungen, bei denen der Fluoridionengehalt gemessen und mit Fluoridionen und Säure ergänzt wird.

Es ist bekannt, daß Aluminiumgegenstände, z.B. Aluminiumdosen, durch Kontakt mit einer wäßrigen, Fluoridionen enthaltenden Lösung gereinigt werden können. Derartige Lösungen enthalten z.B. Fluoridionen und Schwefelsäure (GB-PS 1 454 974).

In der Praxis ist es erforderlich, Reinigerlösungen während ihres Gebrauches mit Fluoridionen und Säure zu ergänzen. Dabei bereitet insbesondere die Messung und Aufrechterhaltung der Fluoridionenkonzentration Schwierigkeiten. Mit der Entwicklung fluoridionenempfindlicher Elektroden, z.B. gemäß US-PS 3 431 182, wurde eine Möglichkeit zur recht genauen Ermittlung der Beschaffenheit von Reinigerlösungen geschaffen. Verfahren, wie in der

GB-PS 14 54 974 beschrieben, haben kommerzielle Bedeutung erlangt und beruhen auf einer automatischen Messung des Gehaltes an freien Fluoridionen in der Lösung.

In der Praxis werden derartige Regelverfahren durchgeführt, indem man durch geeignete Heiz- und/oder Kühlsysteme die Temperatur des Behandlungsbades auf einem konstanten Wert hält und sowohl den Fluoridgehalt als auch den Säuregehalt durch Messung des Gehaltes an freien Fluoridionen bzw. des PH-Wertes und Ergänzung mit Fluorid und Säure je nach Abweichung vom jeweiligen Sollwert konstant hält. Obgleich es gewisse Schwierigkeiten bereitet, die Kontrolle und Ergänzung in einer Weise durchzuführen, daß einheitliche Ergebnisse erzielt werden können, hat sich die genannte Methode in die Praxis eingeführt.

Auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung von Metallen sind neben dem genannten Verfahren zahlreiche andere bekanntgeworden, beispielsweise auch das gemäß GB-PS 2 050 645, das insbesondere der Kontrolle von Zinkphosphatbädern dient.

Den bekannten Verfahren ist der Nachteil gemeinsam, daß eine präzise Anzeige hinsichtlich der zu ergänzenden Chemikalienmengen eine konstante Temperatur des Behandlungsbades voraussetzt, eine Voraussetzung, die jedoch meist nicht gegeben ist. Die herkömmliche Dosierung der Ergänzungschemikalien auf einen Soll-Wert ausgehend von einem gemessenen Ist-Wert führt häufig zu einer Überdosierung der zu ergänzenden Chemikalien, da der Konzentrationsausgleich zwischen zugeführter Ergänzungslösung und Behandlungslösung in der Praxis häufig in der Größenordnung von mehreren Minuten liegt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen bereitzustellen, daß die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet, einfach in der Durchführung ist und keinen hohen apparativen Aufwand erforder-

lich macht.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Dosierung der Chemikalienmenge in Abhängigkeit von der Abweichung vom automatisch temperaturkorrigierten und für einen konstanten Beizabtrag erforderlichen Soll-Wert der Fluoridionenkonzentration regelt.

Die Wirksamkeit einer Fluoridionen enthaltenden Reinigerlösung ist von ihrer Temperatur abhängig. Deswegen wird üblicherweise große Sorgfalt darauf verwendet, die Temperatur so konstant wie möglich zu halten. Obgleich das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren eine Konstanzhaltung der Temperatur der Reinigerlösung nicht ausschließt, liegt ihr erheblicher Vorteil darin, daß der Fluoridionengehalt automatisch auf den jeweiligen erforderlichen Wert, der Abweichungen von der Soll-Temperatur ausgleicht, eingestellt wird. So wird der Fluoridionengehalt bei einem Anstieg der Temperatur über den vorgesehenen Temperatur-Soll-Wert hinaus reduziert und damit ein konstanter Beizabtrag erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist Vorrichtungsteile zur Messung des Fluoridionengehaltes, Vorrichtungsteile zur Messung der Temperatur der Reinigerlösung sowie Korrektur-elemente (override means) auf, um den Wert hinsichtlich Fluoridionengehalt in Abhängigkeit von bzw. zum Ausgleich von Änderung bei der ermittelten Temperatur - jeweils bezogen auf ein vorgegebenen Temperaturwert - zu ändern.

Die Vorrichtungsteile zur Messung des Fluoridionengehaltes der Reinigerlösung sind zweckmäßigerweise mit einem Gerät zur Erzeugung eines Signals bei Abweichung vom vorgegebenen Wert verbunden. Hierzu ist eine optische Anzeige, z.B. in Form eines Zeigerinstrumentes, geeignet. Die Vorrichtungsteile zur Messung der Temperatur und - bei evt.

auftretenden Abweichungen vom Soll-Wert - zur Anpassung beinhaltet Elemente zur Aufgabe eines Signals auf das Anzeigeelement. Dies hat zur Folge, daß ein Fluoridionengehalt angezeigt wird, der je nach Art der Temperaturabweichung höher oder tiefer als der tatsächlich vorhandene Fluoridionengehalt ist. Der solcherart erhaltene temperaturkorrigierte Wert steuert letztlich die Dosierung der Ergänzungslösung und gewährt den konstanten Beizabtrag.

Beispielsweise wäre bei Anstieg der Temperatur um 10 °C der auf dem Anzeigegerät eingezeigte Fluoridionengehalt etwa doppelt so hoch wie der in der Reinigerlösung tatsächlich vorhandene Wert. Das bedeutet für die praktische Arbeitsweise, daß bei Anstieg der Temperatur der Reinigerlösung um 10 °C der tatsächlich gemessene Fluoridionengehalt in Folge der Regelung auf etwa die Hälfte reduziert wird. Bei Abfall der Temperatur um 10 °C unter die Soll-Temperatur würde ein entsprechend verringerter Gehalt an Fluoridionen angezeigt, der aber durch die Regelung entsprechend erhöht wird.

Die für die Ergänzung der Reinigerlösung erforderliche Säuremenge kann in Abhängigkeit von einer getrennten Säuremessung, z.B. mittels einer Leitfähigkeits- oder PH-Messung, erfaßt werden. Vorzugsweise und in weiterer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt jedoch die Säurezugabe ohne separate Säuremessung, sondern in Verbindung mit der Fluoridionenzugabe mittels einer Dosiervorrichtung, die ebenfalls durch die Messung des Fluoridionengehaltes der Reinigerlösung gesteuert wird. Hierzu wird anhand von Erfahrungswerten oder durch Vorversuche eine bestimmte Beziehung zwischen Fluoridionenergänzung und Säureergänzung ermittelt und eingestellt. Beispielsweise kann die Dosiervorrichtung für die Fluoridionen enthaltende Lösung bei bestimmter Fördermenge während einer Zeit, die von der Abweichung des gemessenen Fluoridionengehaltes vom Soll-Wert abhängig ist, betrieben werden und gleichzeitig eine Do-

siervorrichtung für Säure für einen Zeitraum, der in vorgegebener Relation zur Laufzeit der Dosiervorrichtung für die Fluorionendosierung steht, in Gang gesetzt werden. Eine derartige gekoppelte und allein vom Fluoridionengehalt der Reinigerlösung gesteuerte Säureergänzung ist unter normalen Betriebsbedingungen mit Abweichungen hinsichtlich der Säureergänzung von maximal 5 % verbunden.

Falls der Durchsatz von Aluminiumoberfläche gering ist oder - beispielsweise in Folge von Betriebsunterbrechungen - kein Aluminium durchgesetzt wird, oder aber das Volumen der Behandlungslösung sich ungewöhnlich verändert, kann der Fall eintreten, daß zwar kein oder nur wenig Fluorid, hingegen aber Säure verbraucht wird. Demzufolge würde die Messung des Fluoridionengehaltes nur zu einer kurzen oder im Extremfall zu gar keiner Dosierung von Ergänzungslösung führen. Für diesen Fall sieht die Regelvorrichtung eine Sicherheitsschaltung vor, die die Zugabe von Säure in vorgegebenen zeitlichen Intervallen gewährleistet und zwar auch dann, wenn keine Fluoridionen zugesetzt werden. Das heißt, wenn ausreichend Säure in Folge der üblichen Ergänzung zugesetzt wird, tritt die Sicherheitsschaltung nicht in Tätigkeit. Fällt jedoch die regelmäßige, durch Messung des Fluoridionengehaltes gesteuerte Ergänzung von Fluoridionen und damit die gleichzeitige Zugabe von Säure aus, setzt die Sicherheitsschaltung die Dosierung für Säure von Zeit zur Zeit solange in Gang, daß der Säuregehalt auf einem angemessenen Niveau liegt. Die Zeit, nach der die Sicherheitsschaltung aktiviert wird, kann durch Versuche in einfachster Weise bestimmt werden. Sie hängt im allgemeinen vom normalen Verlust an Reinigerlösung, dem freien Säuregehalt der Reinigerlösung, der Konzentration der Ergänzungslösung für Säure und der Dosierleistung der Dosiervorrichtung für die Säure ab.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Ergänzung in bestimmten vorgegebenen

zeitlichen Intervallen vorzunehmen. Dabei werden Fluoridionen, gegebenenfalls auch damit gekoppelt Säure, bei vorgegebener Förderleistung der Dosiervorrichtungen in Abhängigkeit vom ermittelten Fluoridionengehalt der Reinigerlösung über einen bestimmten Zeitraum zudosiert. Ansonsten ist auch hier eine Dosiervorrichtung für die Fluoridionen enthaltende Lösung, eine Dosiervorrichtung für die Säure sowie eine Vorrichtung zur Messung der Fluoridionengehaltes der Reinigerlösung vorgesehen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte elektronische Schaltung weist eine veränderbare, ein Tastverhältnis (mark/space ratio) gebende Schaltung, die mit einem Taktgeber verbunden ist, auf. Durch den Taktgeber ist der zeitliche Abstand mit dem die Dosiervorrichtungen in Gang gesetzt werden, wählbar. Die Meßeinrichtung wird zweckmäßigerweise an einer Stelle installiert, an der die unmittelbar im Einsatz befindliche Reinigerlösung anfällt. Das heißt, bei der bevorzugten Reinigung im Spritzverfahren wird die Meßeinrichtung vorteilhafterweise mit den mit den Umlaufpumpen in Verbindung stehenden Rohrleitungen verbunden.

Die Laufdauer der taktweise geschalteten Dosiervorrichtungen wird zweckmäßigerweise derart gewählt, daß sie bei normalen Betrieb der Reinigungsanlage etwa die halbe Zeit eines Taktintervalles dosieren. Bei einer Taktzeit von 4 Minuten betrüge ihre Laufdauer also etwa 2 Minuten. Die Förderleistung der Dosiervorrichtungen ist dabei auf den Bedarf an Ergänzungslösung anzupassen.

Sofern bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens der Durchsatz an Aluminiumoberfläche sinkt, steigt der Fluoridionengehalt der Reinigerlösung an. Bei der nächsten, durch den Taktgeber fixierten, erneuten Inbetriebnahme der Dosiervorrichtung wird dementsprechend deren Laufdauer verkürzt. Analog wird bei erhöhtem Durch-

satz von Aluminiumoberfläche beim nächsten Ergänzungszyklus die Laufdauer der Dosiervorrichtung entsprechend verlängert.

Aus Sicherheitsgründen kann die Regelvorrichtung mit einer Zusatzeinrichtung verbunden sein, die verhindert, daß die Dosiervorrichtungen in Folge betrieblicher Störungen mit ungewöhnlich kurzer oder langer Laufzeit innerhalb eines Ergänzungszyklus geregelt werden. Dieser abnormale Betriebszustand kann durch Warnanzeigevorrichtungen angezeigt werden.

Zur Messung des Fluoridionengehaltes der Reinigerlösung können bekannte Elektrodensysteme, z.B. das mit einem Stromschlüssel arbeitende System gemäß US-PS 3 431 182 verwendet werden.

Die Verwendung derartiger Stromschlüssel ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, daß sie in Folge Verlust von Elektrolytlösung zu fehlerhaften Anzeigen führen können. Abhilfe kann insoweit geschaffen werden, wenn der Stromschlüssel einen Behälter für die Elektroydlösung aufweist, der mit einer zusätzlichen Warnelektrode verbunden ist. Sie ist mit der Bezugselektrode derart gekoppelt und in der Weise im Behälter für Elektrolytlösung angeordnet, daß sie ein Warnsignal abgibt, sobald das Niveau des Elektrolyt unter eine bestimmte Marke sinkt.

Ein solcher Stromschlüssel weist demzufolge einen Behälter für den Elektrolyt sowie in den Elektrolyt eintauchende Bezugs- bzw. Warnelektroden auf. Der unterste Teil der Warnelektrode befindet sich in einer Position, die über der ist, bei der die Bezugselektrode unwirksam wird. Unter normalen Betriebsbedingungen besteht ein elektrischer Kontakt zwischen Warn- und Bezugselektrode. Sinkt das Elektrolytniveau im Behälter unter eine bestimmte Höhe, taucht die Warnelektrode nicht mehr in den Elektrolyt ein.

Die sich dadurch verändernde Potentialdifferenz zwischen Bezugs- und Warnelektrode löst ein Warnsignal aus, das in beliebiger Weise, z.B. akustisch oder optisch, umgesetzt werden kann.

Der im Stromschlüssel verwendete Elektrolyt ist meist eine wäßrige Calciumchloridlösung. Die Warnelektrode kann z.B. aus einem Edelstahlstab bestehen. Als Bezugselektrode dient gewöhnlich eine Kalomelektrode.

Die Erfindung wird anhand der Figur beispielsweise und näher erläutert.

Eine auf Fluoridionen ansprechende Elektrode 1 ist in ein Behandlungsbad 2 eingetaucht und mit einer Bezugselektrode 3 (Kalomelektrode) durch eine herkömmliche Schaltung 4 verbunden. Die Bezugselektrode 3 ist in eine wäßrige Calciumchlorid-Elektrolytlösung, die sich in einem Behälter 6 befindet eingetaucht. Ein Rohr 7 endet in einem keramischen porösen Stopfen 8, der seinerseits in das Behandlungsbad 2 eintaucht. Eine stabförmige Warnelektrode 9 aus Edelstahl ist derart in der Elektrolytlösung 5 fixiert, daß ihr unterstes Ende oberhalb des Niveaus der Oberkante der Bezugselektrode 3 endet.

Eine elektrische Verbindung zwischen Bezugselektrode 3 und Warnelektrode 9 ist durch Vorrichtungsteile 10 angedeutet. Diese schließen eine geeignete Warnvorrichtung ein, die bei unerwünschtem Überstreiten der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden 3 und 9 tätig wird.

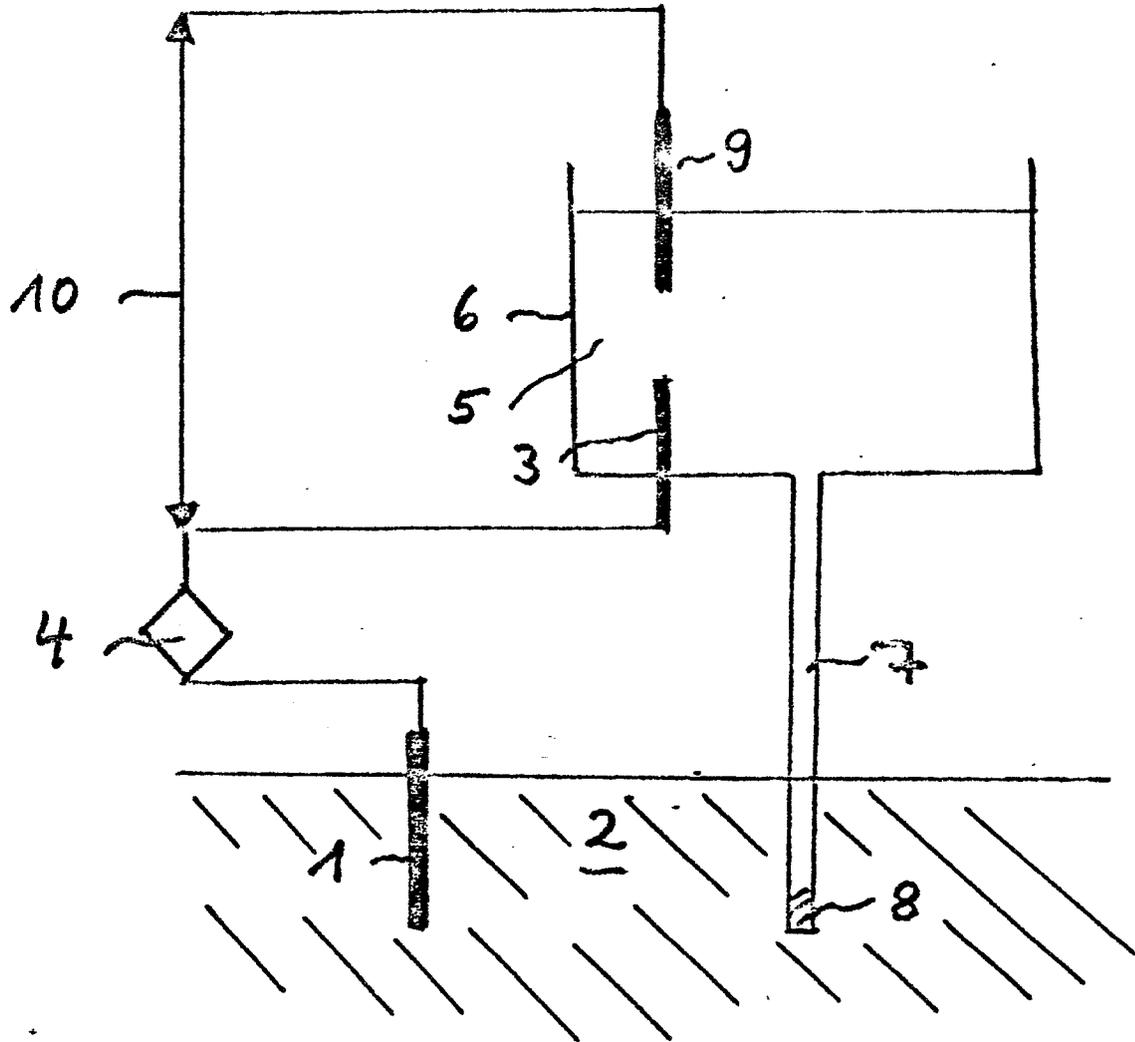
Die Reinigerlösung hat üblicherweise eine Temperatur von 30 bis 70 °C, einen PH-Wert unter 3, meist zwischen 1 und 2,5, insbesondere 1,5, sowie einen Gehalt an freien Fluoridionen von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 und insbesondere von 0,8 mg/l. Eine solche Reinigerlösung kann in einfachster Weise mit Flußsäure oder anderen Fluorid-

ionen liefernden Substanzen und Schwefelsäure, ggf. unter zusätzlicher Verwendung von Tensid, angesetzt werden. Sie dient zur üblichen Spritzreinigung von z.B. Aluminiumdosen.

Der Fluoridionengehalt wie die Temperatur werden kontinuierlich überwacht. Die Temperatur wird als digitale Anzeige dargestellt, der temperaturkorrigierte Fluoridionengehalt durch einen Anzeiger, wie weiter oben erläutert, dargestellt. Mittels eines Taktgebers und einer ein Tastverhältnis gebenden Schaltung (mark/space ratio circuit) wird alle 4 Minuten eine Ergänzungsoperation in Gang gesetzt, wobei zur Konstanthaltung des Fluoridionengehaltes eine Pumpe zur Versorgung mit fluoridhaltiger Ergänzungslösung in vorbestimmter Weise für eine Zeit, die von der Position des Anzeigegerätes abhängt, in Tätigkeit gesetzt wird. Gleichzeitig setzt eine zweite Pumpe während einer Zeit, die in einem vorgegebenen Verhältnis zur Ergänzungsdauer der Fluoridionenzugabe steht, Schwefelsäure zu.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Ergänzung von Reinigerlösungen bei der Reinigung von Aluminiumoberflächen mit sauren, Fluoridionen enthaltenden wäßrigen Lösungen, bei denen der Fluoridionengehalt gemessen und mit Fluoridionen und Säure ergänzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dosierung der Chemikalienmenge in Abhängigkeit von der Abweichung vom automatisch temperaturkorrigierten und für einen konstanten Beizabtrag erforderlichen Soll-Wert des Fluoridionengehaltes regelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergänzung der Säure mit der der Fluoridionen automatisch koppelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergänzung der Fluoridionen und ggf. der Säure in bestimmten zeitlichen Intervallen einleitet und die Chemikalienmenge bei vorgegebener Förderleistung der Dosiervorrichtungen über die Dosierdauer regelt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0077041
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82109310.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, Y	<p><u>GB - A - 1 454 974</u> (AMCHEM PRODUCTS INC.)</p> <p>* Seite 1, Zeile 62 - Seite 2, Zeile 36; Ansprüche *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1	<p>C 23 G 1/12//</p> <p>B 08 B 3/08</p> <p>G 01 N 35/00</p>
Y	<p><u>US - A - 4 124 407</u> (R.E. BINNS)</p> <p>* Beispiele II, III; Ansprüche, insbesondere 11 *</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 23 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 06-12-1982	Prüfer SLAKA
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

Form 1503 (1/82)