



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer :

0 143 186
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
06.05.87

Int. Cl.⁴ : **C 23 C 22/03**, C 23 G 5/04,
B 05 C 11/10

Anmeldenummer : 84109796.7

Anmeldetag : 17.08.84

54 Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen.

30 Priorität : 29.09.83 DE 3335266

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
05.06.85 Patentblatt 85/23

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 06.05.87 Patentblatt 87/19

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

56 Entgegenhaltungen :
CH-A- 483 282
US-A- 3 232 594

73 Patentinhaber : HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1 (DE)

72 Erfinder : Müller, Dieter-Jürgen, Dr.
Stargarder Strasse 30
D-4370 Marl (DE)
Erfinder : Busse, Hans-Jürgen, Dr.
Scholkamp 18
D-4235 Schermbeck (DE)

EP 0 143 186 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Unter Oberflächenbehandlungen von Metallen sind Entfetten, Beizen, Phosphatieren und Lackieren zu verstehen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen in einem Flüssigkeitsbad auf nicht wäßriger Basis in einer nicht hermetisch gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossenen Kammeranlage. Es kommen dabei Flüssigkeitsbäder infrage, wie sie z. B. in EP-A-0 089 456, DE-A-3 314 974 und DE-A-3 3-24 823 beschrieben sind.

Bei der Oberflächenbehandlung in Flüssigkeiten auf nicht wäßriger Basis sind als Lösemittel geeignet i. a. niedrig siedende Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Trichlorfluormethan, Dichlorethan, Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,3-Trichlorethan und die Gemische dieser Chlorkohlenwasserstoffe.

Als Lösungsvermittler werden in Beiz- und Phosphatierbädern häufig niedrig siedende Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, sec.-Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol und deren Gemische, eingesetzt.

Häufig enthalten solche Rezepturen Stabilisatoren, wie Chinone, Phenole, Nitrophenole oder Nitromethan.

Als Inhibitoren kommen häufig folgende Verbindungen infrage: Nitroharnstoffe, Thioharnstoffe, Methylthioharnstoff, Ethylthioharnstoff, Dimethylthioharnstoff, Diethylthioharnstoff und alkylierte Thioharnstoffe.

Als Beschleuniger können gegebenenfalls Pyridin und Pikrinsäure eingesetzt werden.

Das Hauptlösemittel, d. h. i. a. der Chlorkohlenwasserstoff ist meist bei Beiz- und Phosphatierlösungen zu 60 bis 85 Gewichtsprozent anwesend, die wäßrige Phosphorsäure zu 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Lösung.

In Entfettungsbädern liegt der Anteil an Chlorkohlenwasserstoffen i. a. über 95 %, während in Lackierbädern der Lösemittelanteil in der Regel zwischen 30 und 70 % liegt, wobei sich der Rest aus Bindemitteln und Farbpigmenten zusammensetzt.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Kammeranlagen, in denen Bäder auf Basis organischer Lösemittelsysteme unter Verbrauch einzelner reaktiver Komponenten eingesetzt werden, und aus denen weitere Bestandteile der Bäder laufend oder von Zeit zu Zeit ausgeschleust werden müssen, wie es beispielsweise bei Beiz- und Phosphatieranlagen auf Lösemittelbasis der Fall ist. Bei diesen Bädern soll in jedem Betriebszustand eine praktisch stationäre Zusammensetzung des Behandlungsbades sichergestellt werden, obwohl laufend in nicht festem Verhältnis einerseits reaktive Komponenten verbraucht und andererseits weitere Komponenten ausgeschleust

werden.

Es sind bereits Kammeranlagen (Handelsprodukte) zur Oberflächenbehandlung von Metallen und anderen Materialien bekannt, die aus einem unteren beheizbaren Kammerteil zur Aufnahme eines Behandlungsbades und einer oberen Kühlzone zur Erzeugung eines kalten Gaspolsters über dem gegebenenfalls bis zum Sieden erwärmten Bad bestehen. Unterhalb der Kühlzone und/oder innerhalb der Kühlzone befinden sich eine Kondensatorrinne bzw. gemäß einem neueren Vorschlag auch mehrere Kondensatorrinnen, in denen die Lösemitteldämpfe kondensiert werden. Da die Kühlzone nicht hermetisch gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossen ist, kondensiert neben den Lösemitteldämpfen auch Wasser aus der Luftfeuchtigkeit, so daß ein wasserreicheres Sammelkondensat anfällt als es dem Gleichgewichtszustand über der Flüssigphase entspricht. Zur Aufrechterhaltung eines möglichst stationären Badzustandes ist es daher üblich, das Sammelkondensat im Falle der Entmischbarkeit in eine möglichst überwiegend wäßrige und eine überwiegend organische Phasen, gegebenenfalls durch Unterkühlung, zu trennen. Die wäßrige Phase besteht i. a. aus 40 bis 98 % Wasser, wobei sich der Rest aus gelösten Chlorkohlenwasserstoffen gegebenenfalls mit den genannten Lösevermittlern und weiteren wasserlöslichen oder wasseraffinen Komponenten aus dem Behandlungsbad zusammensetzt. Die organische Phase besteht i. a. aus 90 bis 99 % Chlorkohlenwasserstoffen, wobei sich der Rest aus den o. g. Lösevermittlern, gegebenenfalls Wasser und weiteren Chlorkohlenwasserstoff-affinen Komponenten aus dem Behandlungsbad zusammensetzt.

Die Trennung in zwei Phasen geschieht üblicherweise in einem als Wasserabscheider ausgebildeten Phasentrenngefäß. Während die organische Phase dem Bad direkt wieder zugeführt werden kann, muß die wäßrige Phase ausgeschleust werden, um den Wasserüberschuß zu eliminieren. Hierbei ergibt sich das prinzipielle Problem, daß mit der wäßrigen Phase auch andere Bestandteile des Bades, wie z. B. insbesondere der Lösevermittler, aber auch durch den Lösevermittler gelöste Anteile an Chlorkohlenwasserstoffen ausgeschleust werden, wodurch es zu unerwünschten Verschiebungen in der Badzusammensetzung kommt. Falls das Bad von vornherein auch Wasser enthält, kann sogar unerwünschterweise mehr Wasser ausgeschleust werden, als durch Einkondensieren eingebracht wird, so daß das Bad trotz Wasserzufuhr aus der Umgebungsatmosphäre an Wasser verarmt.

Eine weitere Verschiebung der Badzusammensetzung ergibt sich aus der Tatsache, daß die zu behandelnde Oberfläche unter Verbrauch reaktiver Badkomponenten reagiert. So wird beispielsweise bei der Phosphatierung von Metalloberflächen Phosphorsäure verbraucht, die zur Aufrechterhaltung einer möglichst stationären

nären Badzusammensetzung entsprechend ergänzt werden muß. Er ergibt sich dabei aber die Schwierigkeit, daß die zu ergänzende reaktive Komponente, z. B. Phosphorsäure, zweckmäßigerweise nicht einfach in handelsüblicher Form (z. B. 85 %ig) in das Behandlungsbad eindosiert werden kann, weil dann Inhomogenitäten im Bad auftreten, die zu Störungen der Oberflächenbehandlung und zu Inhomogenitäten der resultierenden Phosphatschicht führen.

Die Zudosierung der reaktiven Komponente, z. B. Phosphorsäure, zum Behandlungsbad muß daher in einer geeigneten, mit dem Bad verträglichen Abmischung bzw. Verdünnung erfolgen. Dadurch ergibt sich wiederum das prinzipielle Problem, daß durch die Nachdosierung nicht nur die verbrauchte Phosphorsäure ausgeglichen wird, sondern auch andere Bestandteile, wie z. B. insbesondere Wasser und Lösevermittler, gegebenenfalls auch Chlorkohlenwasserstoffe, je nach Wahl der o. g. Abmischung zugeführt werden, die Verschiebungen in der Badzusammensetzung bewirken.

Einerseits werden daher mit der wäßrigen Phase außer Wasser verschiedene Komponenten aus dem System ausgeschleust und andererseits werden über die Zudosierung der verbrauchten reaktiven Komponenten in einer Abmischung neben der reaktiven Komponente verschiedene andere Komponenten zugeführt. Die damit verbundenen Verschiebungen der Konzentrationsverhältnisse in der Badzusammensetzung sind nicht ohne weiteres zu vermeiden, da die ausgeschleusten Stoffmengen variabel sind und in erster Linie von der Heizleistung, der Thermik in der Kammer und der Kammerkonstruktion abhängen und auch die zudosierten Stoffmengen variabel sind, weil sie sich nach dem Oberflächendurchsatz zu richten haben. Es besteht prinzipiell kein festes Verhältnis zwischen resultierender Ausschleusmenge und erforderlicher Zudosiermenge, weil erstere unabhängig vom Oberflächendurchsatz anfällt und letztere mit dem Oberflächendurchsatz korreliert.

Die damit verbundenen Probleme der Konstanthaltung der Badzusammensetzung sowie des Füllvolumens der Kammer sind grundsätzlicher Natur und waren bisher nicht gelöst.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, konstante Konzentrationsverhältnisse der Badzusammensetzung und Konstanz des Füllvolumens der Kammer zu erreichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Maßnahmen gelöst, wobei man sich vorzugsweise der Vorrichtung nach Anspruch 3 bedient. Unter dem Begriff « gegen die Umgebungsatmosphäre nicht abgeschlossene Anlage » sind solche Anlagen zu verstehen, in denen die Lösemitteldämpfe mit der Umgebungsatmosphäre im Austausch stehen. Selbst wenn die Anlage mit einem Deckel versehen ist, jedoch ein Austausch zwischen Lösemitteldämpfen in der Anlage und Umgebungsatmosphäre bei bestimmungsgemäßigem Betrieb der Anlage noch gegeben ist, fällt diese

unter den Begriff « gegen die Umgebung nicht geschlossene Anlage ».

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft anhand einer ergänzenden Abbildung erläutert.

Die erfindungsgemäße Kammeranlage zur Durchführung der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung besteht aus der eigentlichen Behandlungskammer 1, die im unteren Teil 1 a beheizbar ist und mit einem Behandlungsbad auf Basis eines organischen Lösemittelsystems, wie beispielsweise in EP-A-0 089 456 beschrieben, befüllt ist. Die infolge Heizung gegebenenfalls bis zum Siedepunkt des Systems aufsteigenden Lösemitteldämpfe werden in der oberen Kühlzone 1b zum größten Teil kondensiert und gelangen als Kondensat in die im Kühlbereich angeordneten Rinnen. Zusätzlich gelangt insbesondere im Falle von Tiefkühlzonen kondensiertes Wasser aus der Umgebungsatmosphäre in das Kondensat. Dieses zusätzliche Wasser fällt als Sammelkondensat in der der Kammeroberfläche nächstgelegenen Rinne 1c zusammen mit den oberhalb dieser Rinne kondensierten Lösemitteldämpfen an. Das Sammelkondensat wird in üblicher Weise in einem den Kondensatanfall und der notwendigen Verweilzeit entsprechend dimensionierten Wasserabscheider 2 geführt, in dem, gegebenenfalls nach Kühlung, die Phasentrennung in eine möglichst überwiegend wäßrige Phase 2a und in eine überwiegend organische Phase 2b erfolgt. Die überwiegend organische Phase wird in die Kammer 1 zurückgeführt. Die wäßrige Phase wird erfindungsgemäß in einen passend dimensionierten Überlaufbehälter 3 geführt, dessen Überlauf ebenfalls in die Kammer 1 zurückgeführt wird. Darüber hinaus besitzt der Überlaufbehälter 3 eine Abzugsleitung, die zu einer Abzugspumpe 4a führt. Hierbei handelt es sich entweder um eine Pumpe mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder -schlauch mit mechanischer Kopplung oder um eine mit einer weiteren in geeigneter Weise synchron betriebenen Pumpe 4b. Die synchron betriebene Pumpe 4b ist eine Zudosierpumpe, die aus einem Vorratsbehälter 5 eine geeignete Nachstelllösung zudosiert, die die bei der Oberflächenbehandlung verbrauchte reaktive Komponente in bestimmter Konzentration enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet in folgender Weise: Die Nachstelllösung aus (5), welche die reaktive Komponente in einer relativ hohen Konzentration in homogener Lösung enthält, wird entweder laufend oder von Zeit zu Zeit über die Pumpe 4b entsprechend dem Verbrauch an reaktiver Komponente zudosiert, so daß Verbrauch und Zufuhr an reaktiver Komponente innerhalb tolerierbarer Grenzen stets ausgeglichen sind. Die Restzusammensetzung der Nachstelllösung entspricht mit Ausnahme des Wassergehalts weitgehend genau den Konzentrationsverhältnissen der wäßrigen Phase im Überlaufbehälter. Der Wassergehalt wird um den Teil geringer gehalten, der aus der Umgebungsatmosphäre im Betriebszustand der Anlage während der Oberflächenbehandlung einkondensiert.

Das mit der Nachstelllösung neben der reaktiven

Komponente zuviel eindosierte Lösemittelgemisch mit der vorgenannten Zusammensetzung wird mit der Pumpe 4a in entsprechender Menge aus dem Überlaufbehälter 3 abgezogen. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß das mit Pumpe 4b zuviel eindosierte Lösemittelgemisch, das zur Verdünnung der reaktiven Komponente dient, in gleicher Menge dem System wieder entzogen wird, so daß das Füllvolumen und die Konzentrationsverhältnisse in der Anlage konstant bleiben. Das Verhältnis der Pumpenleistung 4a/4b ist < 1 und konstant, da es sich nach der festgelegten Konzentration an reaktiver Komponente in der Nachstelllösung richtet.

Es ist evident, daß der Überlaufbehälter so dimensioniert sein muß, daß bei synchronem Betrieb der Pumpen 4a und 4b der Vorrat an wäßriger Phase im Überlaufbehälter bei maximalem Oberflächendurchsatz gerade ausreicht. Der Nachlauf an wäßriger Phase wird durch eine entsprechend ausgelegte Heizleistung und Konstruktion der Kühlzone sichergestellt. Wenn infolge verminderten Oberflächendurchsatzes weniger Nachstelllösung zudosiert werden muß, wird lediglich entsprechend mehr wäßrige Phase über den Überlauf in die Kammer 1 zurückgeführt. Das gilt insbesondere für Stillstand- und Pausenzeiten, in denen das Bad ohne Oberflächenbehandlung im geschlossenen Zustand betriebsbereit gehalten wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, verbunden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, bieten den bereits genannten Vorteil, daß die Badfüllung in einfacher Weise sowohl hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse als auch des Füllvolumens bei jedem Betriebszustand mit variablem Oberflächendurchsatz unter Einbeziehung von Stillstandszeiten konstant gehalten werden kann. Die Konzentration an reaktiver Komponente in der Nachstelllösung kann in geeigneter Weise festgelegt werden. Danach richtet sich das dann ebenfalls konstante Verhältnis der Leistungen der Pumpen 4a und 4b.

Die erfindungsgemäßen Maßnahmen eignen sich insbesondere für eine vollautomatische Nachdosierung, da über die Mengenbestimmung an reaktiver Komponente im Behandlungsbad die synchrone Ansteuerung eines kombinierten Dosierorgans möglich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen in Bädern auf nichtwäßriger Basis in einer nicht gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossenen Kammeranlage mit einem beheizbaren unteren Kammerteil und einer darüber angeordneten Kühlzone mit einer oder mehreren Kondensatrinnen, wobei das Kondensat aus der der Kammeroberfläche nächstgelegenen Rinne in ein Phasentrenngefäß geführt wird und die darin entstandene wäßrige Phase in ein Überlaufgefäß geführt wird, aus welchem während der Oberflächenbehandlung soviel an wäßriger Phase ab-

gezogen wird, wie durch eine Nachstelllösung, welche die für die Oberflächenbehandlung reaktive Komponenten sowie als Restmenge die Komponenten der wäßrigen Phase in etwas wasserärmerer Zusammensetzung enthält, dem Behandlungsbad als Restmenge wieder zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Abzug der wäßrigen Phase und die Zudosierung der Nachstelllösung mit einer Pumpe mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder -schlauch oder synchron zu betreibender Einzelpumpen gekoppelt erfolgt, wobei sich das Verhältnis der Pumpenleistungen nach der gewählten Konzentration an reaktiver Komponente in der Nachstelllösung richtet und so festgelegt wird, daß die Abzugsmenge so groß ist, wie die Zudosiermenge an Nachstelllösung, vermindert um den Anteil an reaktiver Komponente und vergrößert um den Anteil an Wasser, der im Betriebszustand der Anlage aus der Umgebungsatmosphäre einkondensiert wird.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, bestehend aus einem unteren beheizbaren Kammerteil und einer oberen Kühlzone und einer oder mehrerer Kondensatrinnen, enthaltend einen Wasserabscheider, einen damit verbundenen Überlaufbehälter mit Abzugsleitung und einer oder zwei Pumpen, wobei die Pumpe eine solche mit Doppelkopf, -membran, -kreisel oder -schlauch mit mechanischer Kopplung an einer Antriebswelle ist oder zwei synchron zu betreibende Einzelpumpen vorgesehen sind.

Claims

1. A process for the surface treatment of a metal in a bath having a non-aqueous basis in a chamber unit which is not isolated from the surrounding atmosphere and has a heatable lower chamber section and a cooling zone located above it and provided with one or more condensate channels, wherein the condensate from the channel located next to the chamber surface is passed into a phase separation vessel and the aqueous phase which arises therein is passed into an overflow vessel, from which during the surface treatment such a quantity of aqueous phase is withdrawn as is reintroduced as the residual component to the treatment bath by means of a replenishing solution which contains the reactive components for the surface treatment and as the residual component the components of the aqueous phase in a composition of slightly lower water content.

2. A process according to claim 1, wherein the withdrawal of the aqueous phase and the addition of the replenishing solution are effected in a coupled manner by means of a pump with a twin head, twin diaphragms, twin impellers or twin hoses or individual pumps to be operated synchronously, the ratio of the pump outputs depending on the selected concentration of reactive component in the replenishing solution and being

fixed in such a way that the rate of withdrawal is equal to the rate of addition of replenishing solution minus the proportion of reactive component and plus the proportion of water which is introduced by condensation from the surrounding atmosphere during the operation of the unit.

3. Equipment for carrying out the process according to claim 1 or 2, comprising a lower heatable chamber section and an upper cooling zone and one or more condensate channels, and including a water separator, an overflow vessel connected thereto and provided with a withdrawal line and one or two pumps, wherein a pump with a twin head, twin diaphragms, twin impellers or twin hoses with mechanical coupling to a driveshaft is provided or two individual pumps to be operated synchronously are provided.

Revendications

1. Procédé pour le traitement superficiel de métaux dans des bains à base non-aqueuse, dans une installation de chambre non isolée de l'atmosphère ambiante, munie d'une partie inférieure de chambre pouvant être chauffée et d'une zone de refroidissement disposée au-dessus, avec une ou plusieurs gouttières à condensat, le condensat étant amené de la gouttière située le plus près de la surface de la chambre à un récipient de séparation de phases et la phase aqueuse formée dans celui-ci étant amenée à un récipient de débordement duquel on retire pendant le traitement autant de phase aqueuse qu'on en amène à nouveau au bain de traitement comme quantité

résiduelle par une solution d'ajustement qui contient les constituants réactifs pour le traitement superficiel, ainsi que, comme quantité résiduelle, les constituants de la phase aqueuse en une composition un peu plus pauvre en eau.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le retrait de la phase aqueuse et l'amenée dosée de la solution d'ajustement ont lieu de façon couplée avec une pompe à double tête, à membrane, à rotor ou à tuyau souple ou avec des pompes individuelles à actionner de façon synchrone, le rapport des puissances de pompe étant basé sur la concentration choisie de constituant réactif dans la solution d'ajustement et étant fixé de telle sorte que la quantité retirée est aussi grande que la quantité d'amenée dosée de solution d'ajustement, diminuée de la proportion de constituant réactif et accrue de la proportion d'eau que l'on incorpore par condensation dans l'état de fonctionnement de l'installation, depuis l'atmosphère ambiante.

3. Appareil pour la mise en œuvre du procédé selon les revendications 1 et 2, formé d'une partie inférieure de chambre pouvant être chauffée et d'une zone supérieure de refroidissement et d'une ou plusieurs gouttières à condensat, comportant un séparateur d'eau, un récipient de débordement relié à celui-ci avec tuyau de retrait et une ou deux pompes, la pompe étant une pompe à une double tête, à membrane, à rotor ou à tuyau souple avec couplage mécanique à un arbre d'entraînement, ou bien deux pompes individuelles, à actionner de façon synchrone, étant prévues.

40

45

50

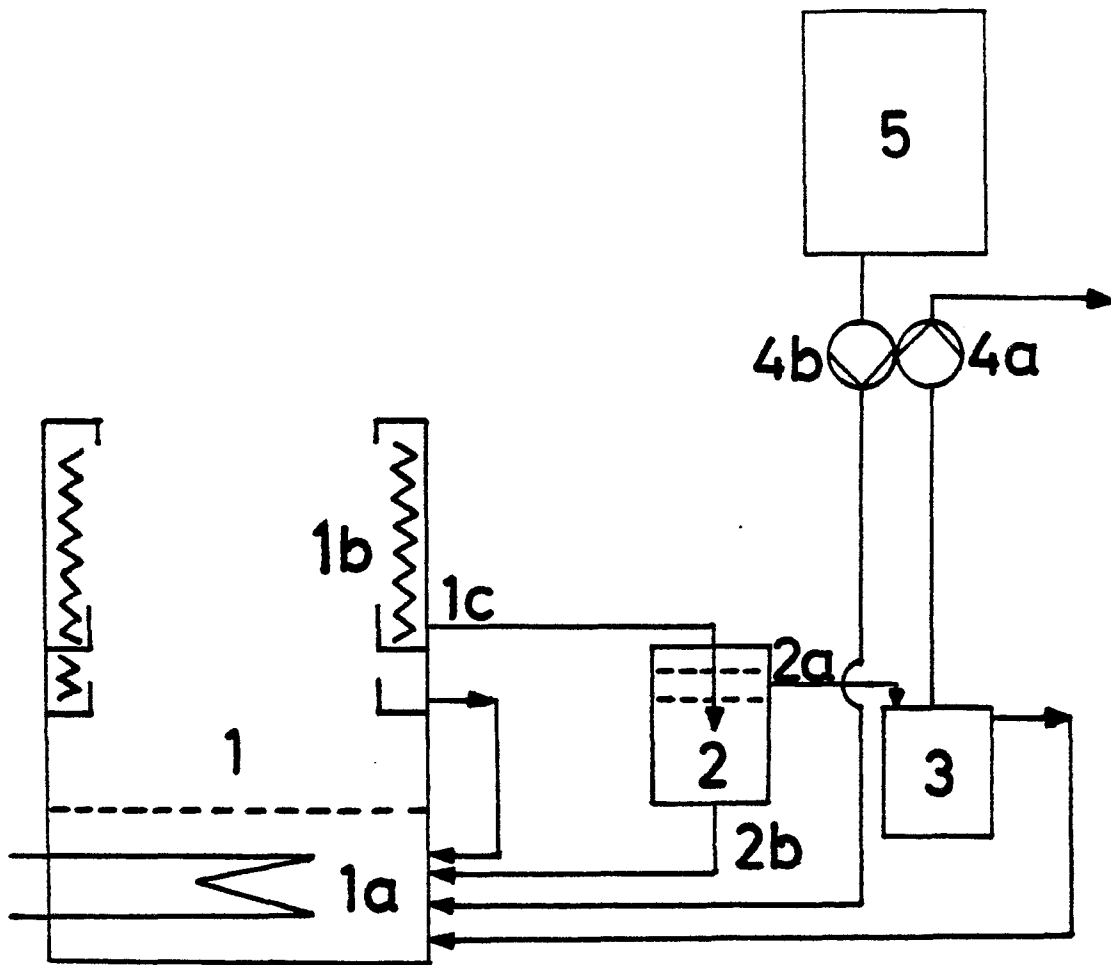
55

60

65

5

Abb. 1



1 : Behandlungskammer

1 a: Beheizbarer Kammerteil

1 b: Kühlzone

1 c: Obere Kondensattrinne

2 : Phasentrennbehälter

2 a: Wäßrige Phase

2 b: Organische Phase

3 : Überlaufbehälter

4 a: } Synchron betriebene Abzugs- und Zudosierpumpe
4 b: }

5 : Vorratsbehälter für Nachstellösung