



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 277 849 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C23C 2/30**

(21) Anmeldenummer: **02008060.2**

(22) Anmeldetag: **11.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Bogar, Georg**
68799 Reilingen (DE)
• **Ernst, Harald**
69115 Heidelberg (DE)
• **Herwig, Helmut**
58093 Hagen (DE)

(30) Priorität: **17.07.2001 DE 10134812**

(71) Anmelder: **Goldschmidt AG**
45127 Essen (DE)

(54) **Enteisende Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder, die einer besonders einfachen Wiederaufarbeitung und Enteisung zugänglich ist.

Die enteisenende Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder, enthaltend Zinkchlorid und Alkalimetallchlorid,

ist dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen oder mehrere alkalisierende Bestandteile und einen oder mehrere in wässriger Lösung Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierende Bestandteile enthält.

EP 1 277 849 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder, die einer besonders einfachen Wiederaufarbeitung und Enteisung zugänglich ist.

[0002] Zur Erzielung eines qualitativ hochwertigen Zinküberzugs durchlaufen die zu verzinkenden Werkstücke vor dem Feuerverzinken mehrere Prozess-Schritte. Nach einer Entfettungsstufe zur Entfernung von organischen Verunreinigungen und einer anschließenden Beizstufe zur sauren Entfernung oxidischer Verunreinigungen, durchlaufen die Werkstücke nach Spülung eine Vorbehandlungsstufe in einem Fluxbad, das die Fluxmittel-Lösung enthält. Zweck dieses Bades ist es, die Werkstücke auf dem Weg zum Zinkbad und beim Trocknen vor Korrosion zu schützen.

[0003] Fluxmittel-Lösungen sind wässrige Salzlösungen mit einem Salzgehalt von 300 bis 500 g/l. Hauptbestandteile dieser Fluxsalze sind Zinkchlorid und Ammoniumchlorid. Zusätzlich können in geringem Umfang verschiedene Alkali- und Erdalkalimetallchloride (beispielsweise KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) enthalten sein. Bei raucharmen Fluxsalzen, insbesondere Salzmischungen, die jedoch aufgrund der geringeren Beizwirkung nur selten Anwendung finden, ist der Ammoniumchloridanteil zum größten Teil durch KCl ersetzt.

[0004] Beim Trockenverzinken wird das Fluxsalz durch Eintauchen des Werkstücks in die Fluxmittel-Lösung auf das Verzinkungsgut aufgebracht. Schon beim Trocknen tritt durch die Bildung von Hydroxozinksäuren eine gewisse Beizwirkung auf. Beim Eintauchen in den Zinkkessel wird das aufgetrocknete Fluxsalz zum Schmelzen gebracht. Für die Wirksamkeit von Fluxsalzen ist von Bedeutung, dass ihr Schmelzpunkt deutlich unter der Temperatur des Zinkbades (etwa 450 °C) liegt, damit sie schnell ihre Beizwirkung entfalten können. Die Beizwirkung beruht auf der Freisetzung von Salzsäure, die sich bevorzugt im Temperaturbereich von 250 bis 320 °C aus Ammoniumchlorid bildet. Diese Salzsäure bewirkt die Auflösung von oxidischen Verunreinigungen.

[0005] In der Fluxmittel-Lösung reichern sich während des Betriebes durch Einschleppung störende Stoffe an. Auch bei sorgfältiger Betriebsweise der Entfettungsstufe kann eine Verschleppung organischer Substanzen in die anschließende Beizstufe und weiter in das Fluxbad nicht vollständig vermieden werden. Von größerer Bedeutung ist jedoch das eingeschleppte Eisen aus den Beizbädern. In der Beize reichert sich das Eisen in Form von $FeCl_2$ an, wobei die Eisengehalte in der Größenordnung von 100 bis 160 g/l liegen können. In geringem Umfang werden beim Beizen auch Legierungsbestandteile der eingesetzten Stahlsorten in Lösung gebracht. Der Eintrag von Eisensalzen, Salzsäure, Beizinhibitoren und Legierungsbestandteilen in das nachfolgende Fluxbad ist stark abhängig von der eingesetzten Spültechnik, kann jedoch auch bei hohem Spülaufwand nicht ganz vermieden werden.

[0006] Als weitere Quelle für Verunreinigungen spielt die Beizwirkung des Fluxsalzes selbst eine Rolle. In dem Fluxbad ist Salzsäure in unterschiedlichen Anteilen enthalten, wodurch Eisen- und Legierungselemente in geringen Mengen aus dem Verzinkungsgut herausgelöst werden.

[0007] Eisen, das mit dem Fluxsalz in den Verzinkungskessel beim Feuerverzinken eingebracht wird, reagiert mit dem elementaren Zink und bildet Hartzink (Eisen-Zink-Mischkristalle), das im Zinkkessel als Feststoff ausfällt. Aus 1 g Eisen entstehen etwa 25 g Hartzink (Böhm, 1974 "Abwassertechnik in Feuerverzinkereien" 12 (1974) Nr. 11, 235-239). Die Zinkverluste sind also beträchtlich, so dass der Eisengehalt im Fluxbad 10 g/l nicht überschreiten sollte (Maaß, Peißker Handbuch "Feuerverzinken", 2. Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1993, S. 72). Bisher wurden die Fluxsalze jedoch häufig erst bei Eisengehalten von 80 bis 100 g/l, in extremen Fällen erst bei 150 g/l ausgetauscht. Bei hohen Eisen-Konzentrationen kommt es neben Zinkverlusten zu einer Beeinträchtigung der Verzinkungsqualität. Hartzinkkristalle, die in der Zinkschmelze schwimmen, setzen sich auf die Oberfläche des Verzinkungsgutes und treten dann als sogenannte Pickel in Erscheinung. Neben Pickeln können auch andere Fehlerscheinungen auftreten. So kann durch die Anwesenheit feiner Hartzinkkristalle die Viskosität der Zinkschmelze örtlich so stark erhöht werden, dass beim Herausziehen der Werkstücke aus dem Zinkkessel Verzinkungsfehler wie Schlieren und sogenannte Gardinen entstehen. Eingeschleppte Beizsäure bewirkt im Fluxbad ebenfalls eine verstärkte Herauslösung von Eisen und damit eine erhöhte Hartzinkbildung im Zinkkessel. Altfluxe können Säuregehalte von mehr als 10 g/l und damit einen pH-Wert von kleiner 1 aufweisen.

[0008] Die Konzentration der eingeschleppten organischen Stoffe aus der Entfettung und dem Beizen im Fluxbad ist im allgemeinen gering und führt bei der Verzinkung nicht zu Qualitätseinbußen. Die organischen Stoffe werden jedoch im Zinkkessel mit den vorhandenen Reaktionspartnern (zum Beispiel Zink, Chlor, Ammonium) unkontrolliert umgesetzt, so dass schadstoffhaltige Reaktionsprodukte (zum Teil Dioxin-haltig) entstehen können, die bei größeren Mengen zu Betriebsstörungen in der Abluftreinigung führen (Verstopfung der Filter) und eine Verwertung der abgeschiedenen Filterstäube erschweren oder unmöglich machen.

[0009] Verunreinigte Fluxbäder müssen daher regelmäßig ausgetauscht werden, wobei der zum Austausch führende Eisengehalt in den Betrieben der Feuerverzinkungsindustrie in weiten Bereichen schwankt (40 bis über 80 g/l). Nur ein geringer Teil der Inhaltsstoffe konnte in der Vergangenheit bei der Verwertung solcher Altfluxe zurückgewonnen werden, während der überwiegende Anteil als Sonderabfall entsorgt werden musste. Diese Verfahren des Standes der Technik beruhen im allgemeinen darauf, dass in einem mehrstufigen Prozess zunächst der pH-Wert auf einen Wert zwischen 3,5 und 4 eingestellt wird, sodann durch Wasserstoffperoxidzugabe, das im Fluxbad vorhandene zweiwertige

Eisen als Eisen(III)hydroxid ausgefällt wird, und dann in einem aufgrund der schlierigen Konsistenz dieser Eisenhydroxid-Flocken aufwendigen und langwierigen Vorgang von der Fluxmittel-Lösung durch Filtrieren getrennt wird. Bei diesem Verfahren kann nur ein Teil der Fluxmittel-Lösung wieder eingesetzt werden. Eine Variante dieses Verfahrens, in der jeweils nur ein Teil der Fluxmittel-Lösung in einer separaten Anlage behandelt wird, wird in der DE-20 29 580 C3 beschrieben. Die grundsätzlichen Nachteile, nämlich der geringe Wiederverwertungsgrad sowie das aufwendige Verfahren und die Exposition des Personals gegen giftige und ätzende Chemikalien wird jedoch nicht gelöst. Da bei dem beschriebenen Verfahren die Fluxsalzrückgewinnung gering ist, verzichten viele Verzinkereien auf eine Wiederverwertung der Fluxmittel-Lösung und bevorzugen eine Entsorgung der gesamten Fluxmittel-Lösung, wenn der Eisengehalt der Fluxmittel-Lösung bis zu einem definierten Höchstwert angestiegen ist. Hierdurch wird eine erhebliche Umweltbelastung durch Schwermetallsalze unvermeidlich.

[0010] Ein hierzu alternatives Verfahren wird in der DE-38 14 372 A1 beschrieben. Nach diesem Verfahren wird dem Fluxbad kontinuierlich oder diskontinuierlich eine bestimmte Menge entnommen, die in einem separaten Reaktor mit einer Lauge alkalisch gemacht und mit einem Oxidationsmittel versehen wird, um Eisen(II) zu Eisen(III) zu oxidieren. Dieses Eisen wird in einem vorzugsweise salzsäuren Ionenaustauscher gebunden und nach Abtrennung als mit Eisen beladene Reextraktionssäure in das Beizbecken zurückgeführt. Die von Eisen gereinigte Fluxmittel-Lösung wird nach diesem Verfahren wieder dem Fluxbad zugeführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass es aufwendig und kostspielig ist und keine Beseitigung eingeschleppter organischer Verunreinigungen gewährleistet.

[0011] Ein Verfahren, mit dem die in den Altfluxen enthaltenen Wirkstoffe praktisch vollständig zurückgewonnen und die Störstoffe, vor allem Eisen und organische Verunreinigungen, quantitativ abgetrennt werden können, wurde im Stand der Technik vorgeschlagen. Nach dem Prinzip der Kreislaufführung durch externe Aufarbeitung erhält man mit diesem Verfahren aus den Altfluxen eine neuwertige Fluxmittel-Lösung, die in den Verzinkereien wieder eingesetzt wird. Organische Verunreinigungen werden zerstört, beziehungsweise in einem Fällungsschlamm aufkonzentriert, dessen Mengenaufkommen und Gefährdungspotential gegenüber anderen Verfahren des Standes der Technik sind bedeutend geringer. Aus prozesstechnischen Gründen kann dieses Verfahren jedoch nur Altfluxlösungen mit Eisengehalten bis zu 20 g/l verarbeiten, wodurch zwar ein häufigerer Fluxbadwechsel nötig wird, was durch die ökonomischen und ökologischen Vorteile der vollständigen Wiederverwertung des Fluxsalzes den geringen Schadstoffgehalt des Abfallschlammes und die beträchtlich erhöhte Verzinkungsqualität überkompensiert wird. Bei dem Verfahren wird in mehreren Verfahrensschritten zum Altflux zunächst Wasserstoffperoxid und Ammoniak zugegeben, um Eisen auszufällen, sodann werden mittels Kaliumpermanganat-Zugabe die organischen Verunreinigungen zerstört. Nach Abfiltrieren des Eisenhydroxidschlammes wird enthaltendes Mangan(II) mit Wasserstoffperoxid zu Braunstein oxidiert und durch Filtrierung abgetrennt, womit schließlich eine neuwertige Fluxmittel-Lösung erhalten wird.

[0012] Dieses Verfahren des Standes der Technik ist jedoch ebenfalls vielstufig und vor allem darauf angewiesen, dass die Altfluxe unter Inkaufnahme hoher Transportkosten zentral wiederaufbereitet werden und in flüssiger Form wieder zu den Verzinkereien geliefert werden müssen.

[0013] Unter dem Eindruck der aus Umweltschutzgründen zunehmenden Einkapselung von Verzinkungsanlagen und dem Bestreben der Verzinker, das Recycling der Fluxmittel-Lösung in eigener Regie durchzuführen, besteht somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Fluxsalz-Zusammensetzung bereitzustellen, die eine einfache Wiederaufbereitung der Fluxmittel-Lösung in einem Schritt ermöglicht und nicht auf externe zentrale Wiederaufarbeitungsanlagen angewiesen ist. Hierdurch kann der Flux auch in Märkten eingesetzt werden, die für herkömmliche Recyclingverfahren aus Transportkostengründen nicht erreichbar sind, beispielsweise Überseeländer.

[0014] Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine enteisenende Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder, enthaltend Zinkchlorid und Alkalimetallchlorid, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen oder mehrere alkalisierende Bestandteile und einen oder mehrere in wässriger Lösung Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierende Bestandteile enthält.

[0015] Durch die Wiederaufbereitung in einem Schritt wird das üblicherweise in den Verzinkereien bevorzugte Verfahren der pH-Einstellung mit Ammoniakwasser und der Oxidation mit Wasserstoffsuperoxid vereinfacht. Gleichzeitig wird durch das verwendete Fluxsalz die chemische Zusammensetzung der Fluxmittel-Lösung konstant gehalten. Die Einstellung des Zinkchlorid/Ammoniumchloridverhältnisses durch Zugabe von Zinkchloridpulver nach einigen Wochen Betriebszeit kann ebenfalls entfallen. Drei Arbeitsschritte werden durch einen Schritt ersetzt und vereinfachen die Betriebsführung erheblich.

[0016] Zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses von Zinkchlorid zu Alkalimetallchlorid, um eine eutektische (niedrigschmelzende) Fluxsalzmischung auf dem Verzinkungsgut zu gewährleisten, enthält eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Fluxsalz-Zusammensetzung 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-% Zinkchlorid bezogen auf den Salzgehalt des Fluxsalzes.

[0017] Daneben soll die Fluxsalz-Zusammensetzung 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% Alkalimetallchlorid bezogen auf den Salzgehalt des Fluxsalzes enthalten.

[0018] Wegen seiner zusätzlichen Beizwirkung durch Freisetzung von HCl im Verzinkungsbad, ist hier Ammoniumchlorid besonders bevorzugt.

[0019] Als alkalisierender Bestandteil kann die erfindungsgemäße Fluxsalz-Zusammensetzung besonders Zinkoxid, Alkalimetallhydroxide, besonders Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumhydroxid, Metallcarbonate, insbesondere Zinkcarbonat oder eine Kombination daraus enthalten, in einer bevorzugten Ausführung 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 7 Gew.-% Zinkoxid bezogen auf das Fluxsalz.

[0020] Als oxidierender Bestandteil ist Alkalimetallpermanganat, besonders Kaliumpermanganat von Vorteil, da es sowohl Eisen als auch organische Verunreinigungen oxidieren kann und entstehendes Mangan(II) als Braunstein nach an sich bekannten Verfahren wieder entfernbar ist, es können jedoch auch Metallperoxide und/oder Metallchlorate wie Zinkperoxid oder Zinkchlorat als oxidierende Bestandteile eingesetzt werden.

[0021] Die Menge an enthaltenem Permanganat ergibt sich idealerweise aus dem stöchiometrischen Bedarf zur Oxidation alles enthaltenen Eisen(II) zu Eisen(III). Deswegen ist ein Gehalt von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Alkalimetall-, hier insbesondere Kaliumpermanganat, bezogen auf das Fluxsalz in der Fluxsalz-Zusammensetzung von großem Vorteil.

[0022] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Fluxmittel-Lösung, die zur Behandlung von eisenhaltigen Metalloberflächen vor der Verzinkung eingesetzt wird und ein Fluxsalz oben genannter Zusammensetzung enthält. Insbesondere soll diese Fluxmittel-Lösung eine Konzentration von weniger als 40 g/l, bevorzugt weniger als 30 g/l und besonders bevorzugt weniger als 25 g/l Eisen aufweisen, da ein hoher Eisengehalt, wie oben ausgeführt, zu Hartzinkbildung und verminderter Qualität der Verzinkung führt.

[0023] Ebenso überschreitet die Reaktionstemperatur bei der Wiederaufbereitung des Altfluxes aufgrund der exothermen Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) den optimalen Bereich wenn der Eisen (II)-Gehalt des Altfluxes oberhalb von 35 bis 40 g/l liegt und es müssen Kühler eingesetzt werden. So wird die Wiederaufarbeitung sinnvollerweise bei Temperaturen unterhalb 60 bis 70 °C durchgeführt, da oberhalb dieser Temperatur durch Wasserverdampfung Probleme in den Verzinkereien auftreten.

[0024] Im Betrieb des Fluxbades zur Behandlung von eisenhaltigen Metalloberflächen vor der Verzinkung, der eine Aufbereitung von aus dem normalen Betrieb durch Eiseneinschleppung Eisen enthaltenden Fluxbädern (Altfluxen) umfasst, wird erfindungsgemäß das Zinkchlorid- Alkalimetallchloridverhältnis und der pH-Wert zur Eisenfällung sowie die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe einer Fluxsalz-Zusammensetzung wie beschrieben in einem Schritt vorgenommen. Damit vereinfacht sich das Verfahren gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren beträchtlich und kann auch dezentral in den Verzinkungsanlagen auch durch ungeschultes Personal vorgenommen werden.

[0025] Die Fluxsalz-Zusammensetzung kann zum Betrieb des Fluxbades in fester Form und auch vor der Zugabe in Wasser gelöst angewendet werden. Eine optimale Wirkung wird erreicht, wenn man zum Betrieb des Fluxbades mit der Zugabe des Fluxsalzes den pH-Wert des Fluxbades in einem Bereich von 3,0 bis 4,5 bevorzugt von 3,3 bis 4,0, besonders bevorzugt bei 3,8 einstellt, in der Lösung durch Verzinkung auftretendes Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert und ausfällt. Aus den oben beschriebenen Gründen ist es vorteilhaft dies bei einem Eisengehalt des Altfluxes von 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30, besonders bevorzugt 15 bis 25 g/l vorzunehmen.

[0026] Durch die Zugabe von Permanganat kann sich mit der Zeit Mangan im Altflux ansammeln. Dieses Mangan sollte von Zeit zu Zeit zum Beispiel durch Komproportionierung mit Kaliumpermanganat oder durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder auf andere Weise ausgefällt und entfernt werden.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

[0027] Es wurde ein Standard-Flux gewählt, der in der Praxis hinreichend erprobt ist, gute puffernde Wirkung besitzt und einen pH-Wert von 3 bis 3,8 gewährleistet. Dieser Flux ist bei den Verzinkereien gut eingeführt und anerkannt.

[0028] Unter Abwägung aller möglichen chemischen Einflüsse und Gefährdungsbeurteilung wurde als erfindungsgemäßes Oxidationsmittel Kaliumpermanganat gewählt, das dem Flux zugemischt wird.

[0029] Zur Ermittlung der nötigen Kaliumpermanganatkonzentration und letztlich der anzuwendenden Fluxkonzentration wurden Standardwerte einer durchschnittlichen Verzinkerei herangezogen.

Standardwerte:

[0030] Fluxbadgröße: 20 m³, entspricht etwa 24 t; Jahresdurchsatz an Verzinkungsgut, etwa 10 000 t; Fluxsalzverbrauch, etwa 1,5 kg/t Verzinkungsgut = 15 t Flux pro Jahr, jährliche Eiseneinschleppung bis 20 gFe/l, d.h. zu oxidierender Eisenanteil 400 kg/Jahr; Ausschleppverlust 0,5 m³ pro Woche.

[0031] Für einen großtechnischen Einsatz wurde eine Mischung mit 2 % Kaliumpermanganat gewählt.

[0032] Das Fluxsalz hatte folgende Zusammensetzung (Gew.-%):

54 %	Zinkchlorid (Kristallin)
5 %	Zinkoxid-Feststoff
40 %	Ammoniumchlorid
2 %	Kaliumpermanganat

[0033] Dadurch werden die Eisenwerte im Verlauf von einigen Monaten Betriebsdauer gegen Null gedrückt, um dann mit Kaliumpermanganatüberschuss eine Entmanganisierung des Fluxbades zu erreichen.

Beispiel 2:

[0034] Im Zinkchloridbetrieb wurde eine Charge von 500 kg des Fluxes gemäß Beispiel 1 hergestellt und hieraus Proben entnommen, um die Wirkungsweise im Labormaßstab zu testen.

Laboransatz:

[0035] 1 l eines Altfluxes wurden nach folgenden Parametern untersucht:

ZnCl ₂	23,8%
NH ₄ Cl	8,1%
Fe	2,1% = 26,75 g/l
Mn	200 ppm
HCl	0,3%
pH	< 1,0
Dichte	1,274 g/ml

[0036] Dieses Fluxbad stellte sich für die Versuchsdurchführung als ideal heraus, weil insbesondere das Verhältnis Zinkchlorid zu Ammoniumchlorid stark vom Optimum abwich.

[0037] Vor Beginn des Fluxeinsatzes wurde mit 10 ml 50 %iger NaOH der pH-Wert des Fluxbades auf 3,0 eingestellt.

[0038] Diesem eingestellten Fluxansatz (entspricht A1 in Tabelle 1) wurden 25 ml entnommen, was dem wöchentlichen Ausschleppverlust von 0,5 m³ eines Standardbades mit 20 m³ entspricht.

[0039] Die entnommenen 25 ml wurden wieder ergänzt durch 25 ml einer erfindungsgemäßen Fluxmittel-Lösung gemäß Beispiel 1 mit einer Konzentration von 400 g Flux/l oder 400 kg/m³, einer üblichen Arbeitskonzentration in einer Verzinkerei, und etwa 1 Stunde umgerührt.

[0040] Nach wenigen Sekunden kam es zu einer intensiven Braunfärbung und nach Beendigung des Rührvorganges zu einer sehr schnellen Dekantation. Der pH-Wert steigt von 3,0 auf 3,8.

[0041] Nach einem Tag wurde eine Probe entnommen und die Eisenreduzierung sowie die Zusammensetzung der Fluxkomponenten geprüft (siehe A2 in Tabelle 1). Die Probe der Altfluxlösung wurde mit wenigen Tropfen HCl versetzt und der pH-Wert wieder auf 2,8 bis 3,0 eingestellt, um die HCl-Einschleppung zu simulieren.

[0042] Diese Vorgehensweise wurde insgesamt viermal durchgeführt, um die vierwöchentliche Fahrweise eines Bades zu simulieren. Nach jeder Reinigungscharge wurde eine Analyse (entspricht A2 bis A5 in Tabelle 1) durchgeführt, um die Enteisung zu kontrollieren.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

[0043] Der pH-Wert stieg bei jeder Fluxzugabe von etwa 3,0 auf etwa 3,8 an. Dies ist ein optimaler Wert zur Eisen-III-hydroxidfällung.

[0044] Die Zinkchlorid-Ammoniumchloridzusammensetzung hat sich nicht wesentlich verändert.

[0045] Bei den Proben A4 und A5 der Tabelle 1 erkennt man eine leichte Verbesserung des Zinkchlorid-Ammoniumchloridverhältnisses.

[0046] Die Eisenwerte fielen von 26,75 g/l auf 20,4 g/l. Bezogen auf die Einschleppmenge von 480 kg jährlich zu entfernendes Eisen sind pro Monat 127 kg Eisen abgeschieden worden. Unter Berücksichtigung von frisch eingeschlepptem Eisen, etwa 2 g/l und Monat, wäre das Bad bei konsequenter Anwendung des enteisenenden Fluxes in 5 Monaten eisenfrei. In dieser Zeit stiege der Mangangehalt auf 1000 ppm an.

[0047] Dieser Gehalt könnte spätestens dann durch Bildung von MnO₂ mit freiem KMnO₄ beseitigt werden.

[0048] Das eisen- und manganfreie Bad kann dann z.B. ein Jahr lang mit konventionellem Fluxsalz betrieben werden.

Ab einem Eisengehalt, vorzugsweise 20 g/l kann der Enteisungsschritt erneut aufgenommen werden.

[0049] Denkbar ist auch eine Fahrweise, die einen Monat Enteisung und darauffolgend zwei Monate Fahrweise mit konventionellem Fluxsalz umfasst. Dabei wird der Mangananstieg durch Austrag wieder reduziert.

[0050] Die gewonnenen Erkenntnisse lassen allen Spielraum, um genau auf die Bedürfnisse jeder Verzinkungsanlage zugeschnitten die Fluxeinsätze zu dosieren.

Tabelle 1:

Meßprotokoll der Fluxbadanalysen.					
	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
ZnCl ₂	303	303	292	303	290 g/l
NH ₄ Cl	102	102	103	105	107 g/l
Fe	26,7	25,5	23,9	22,6	20,4 g/l
Mn	200	220	240	340	380 ppm
Dichte	1,274				1,270 g/ml
TOC*	100				110 ppm

*Total Organic Carbon (Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der Lösung)

Patentansprüche

1. Enteisende Fluxsalz-Zusammensetzung für Fluxbäder, enthaltend Zinkchlorid und Alkalimetallchlorid, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens einen oder mehrere alkalisierende Bestandteile und einen oder mehrere in wässriger Lösung Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierende Bestandteile enthält.
2. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 70 Gew.-%, besonders 50 bis 70 Gew.-% Zinkchlorid bezogen auf den Salzgehalt des Fluxsalzes enthält.
3. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, ganz besonders 30 bis 50 Gew.-% Alkalimetallchlorid bezogen auf den Salzgehalt des Fluxsalzes enthält.
4. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalimetallchlorid Ammoniumchlorid ist.
5. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalisierende Bestandteil Metalloxide, insbesondere Zinkoxid, Alkalimetallhydroxide, besonders Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumhydroxid, Metallcarbonate, insbesondere Zinkcarbonat oder eine Kombination daraus umfasst.
6. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders 3 bis 7 Gew.-% Zinkoxid bezogen auf das Fluxsalz enthält.
7. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Bestandteil Alkalimetallpermanganat, Metallperoxide und/oder Metallchlorate, insbesondere Kaliumpermanganat, Zinkperoxid und/oder Zinkchlorat umfasst.
8. Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders 1 bis 5 Gew.-% Alkalimetall-, insbesondere Kaliumpermanganat, bezogen auf das Fluxsalz enthält.
9. Fluxmittel-Lösung zur Behandlung von eisenhaltigen Metalloberflächen vor der Verzinkung, enthaltend eine Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Fluxmittel-Lösung gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Eisengehalt eine Konzentration von weniger als 40 g/l, insbesondere weniger als 30 g/l, ganz besonders weniger als 25 g/l aufweist.
- 5 11. Verfahren zum Betrieb eines Fluxbades gemäß Anspruch 9 oder 10 zur Behandlung von eisenhaltigen Metalloberflächen vor der Verzinkung, umfassend eine Aufbereitung von aus dem normalen Betrieb durch Eiseneinschleppung Eisen enthaltenden Fluxmittel-Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Zinkchlorid- Alkalimetallchloridverhältnis und den pH-Wert zur Eisenfällung sowie die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe einer Fluxsalz-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem Schritt vornimmt.
- 10 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fluxsalz-Zusammensetzung vor der Zugabe in Wasser gelöst wird.
- 15 13. Verfahren gemäß Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** man den pH-Wert des Fluxbades in einem Bereich von 3,0 bis 4,5, insbesondere von 3,3 bis 4,0, ganz besonders bei 3,8 einstellt, in der Lösung durch Verzinkung auftretendes Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert und ausfällt.
- 20 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Fluxsalz-Zusammensetzung bei einem Eisengehalt des Altfluxes von 5 bis 40, insbesondere 10 bis 30, ganz besonders 15 bis 25 g/l zusetzt.
- 25 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man sich ansammelndes Mangan im Altflux insbesondere als Braunstein ausfällt und entfernt.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 8060

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 084 478 A (ASTURIENNE MINES COMP ROYALE) 27. Juli 1983 (1983-07-27) * Seite 4, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 4; Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-15	C23C2/30
A	EP 0 012 301 A (BASF AG) 25. Juni 1980 (1980-06-25) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1-15	
A	DE 36 30 157 A (MANDL JOHANNES) 10. März 1988 (1988-03-10) * das ganze Dokument *	1-15	
A	GB 543 856 A (DEWEY AND ALMY CHEMICAL COMPAN) 16. März 1942 (1942-03-16) * Ansprüche; Beispiel 1 *	1-15	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 444 (C-545), 22. November 1988 (1988-11-22) & JP 63 166719 A (SUMITOMO METAL IND LTD; OTHERS: 01), 9. Juli 1988 (1988-07-09) * Zusammenfassung *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 19. September 2002	Prüfer Mauger, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 8060

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19-09-2002.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0084478	A	27-07-1983	FR	2520007 A1	22-07-1983
			AT	31557 T	15-01-1988
			DE	3375026 D1	04-02-1988
			EP	0084478 A2	27-07-1983
EP 0012301	A	25-06-1980	DE	2852756 A1	12-06-1980
			AT	858 T	15-04-1982
			DE	2962529 D1	27-05-1982
			EP	0012301 A1	25-06-1980
DE 3630157	A	10-03-1988	DE	3630157 A1	10-03-1988
GB 543856	A	16-03-1942	KEINE		
JP 63166719	A	09-07-1988	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82