

①⑨



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 017 302 B1**

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
12.10.83

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

②① Anmeldenummer: **80200302.0**

②② Anmeldetag: **01.04.80**

⑤④ **Spülverfahren bei der Aufbringung von Phosphatüberzügen auf Metallen.**

③⑩ Priorität: **07.04.79 GB 7912299**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.80 Patentblatt 80/21

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.10.83 Patentblatt 83/41

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A-2 729 006
DE-B-1 805 655
GB-A-150 475
GB-A-1 345 716
GB-A-1 540 308

⑦③ Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE LI NL SE AT**

⑦③ Patentinhaber: **Société Continentale Parker, 51, Rue**
Pierre, F-92111 Clichy (FR)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH 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)

EP 0 017 302 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).

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-A1-2 527 853 und der GB-A-1 540 308 bekannt, bereits verwendetes und von störenden Verunreinigungen befreites Spülwasser im Gegenstrom zur Bewegung der Metalloberflächen erst durch die zweite Nachspülstufe, dann durch die erste 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 Entwicklung rohstoffsparender und umweltfreundlicher Phosphatierverfahren» in Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 34 (1978), Metall-Verlag GmbH, Berlin, Seite 197, insbesondere Seite 202).

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, dass entweder die Frischwasserersparnis nicht befriedigt oder durch den Eintrag von Spülwasser aus der ersten Nachspülstufe in die Vorspülstufe beträchtliche Mengen Phosphatierungsmittel eingeschleppt werden. Diese können eine, die einwandfreie Schichtausbildung in der Phosphatierungsstufe beeinträchtigende Vorpassivierung bewirken.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Spülverfahren zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet, einen geringen Frischwasserbedarf hat und Vorpassivierungerscheinungen ausschliesst.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das eingangs genannte Spülverfahren entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, dass man praktisch das gesamte gereinigte Spülwasser nach Durchgang allein durch die zweite Nachspülstufe NS2 der Vorspülstufe VS zuführt und anschliessend in die erste Nachspülstufe NS1 zurückführt.

Hierbei wird das in der Reinigungsvorrichtung gereinigte Wasser in die zweite Nachspülstufe und von dort in die Vorspülstufe geleitet. An-

schliessend wird das Spülwasser der Vorspülstufe in die erste Nachspülstufe geführt. Dieses Verfahren, das ein in sich geschlossenes System darstellt, gestattet eine Frischwassereinsparung von etwa 90%. Es ist vorzugsweise für Phosphatierungsverfahren geeignet, die mit Wasserstoffperoxid-Beschleunigern arbeiten.

Bei der Durchführung des Verfahrens 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. Das Spülwasser wird danach 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 der Vorspülstufe zugeführt.

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.

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

Sofern erforderlich, kann das Spülwasser über einen Tensidadsorber geleitet werden. Dies empfiehlt sich, wenn in der Entfettungsstufe eine tensidhaltige Lösung eingesetzt wird.

Weiterhin ist die Möglichkeit gegeben, den in der Phosphatierungsstufe anfallenden Schlamm

in die Arbeitsweise zur Reinigung des Spülwassers einzubeziehen. Die Schlammabtrennung erfolgt dabei in der üblichen Weise, jedoch wird der Dünnschlamm mit in die Aufbereitungsanlage zur Reaktion mit geeigneten Fällungsmitteln eingeführt.

Das erfindungsgemässe Spülverfahren wird anhand der Figur näher und beispielsweise erläutert. Sie stellt ein Fließschema für das Spülwasser dar.

Gemäss Figur werden die zunächst entfetteten Metalloberflächen durch die Vorspülstufe VS, die Phosphatierstufe P, die erste Nachspülstufe NS1 und die zweite Nachspülstufe 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 Reinigungsvorrichtung R aufgegeben.

Spülwasserverluste infolge von Verdampfung oder mechanischem Austrag werden durch Zugabe von Frischwasser, das zweckmässigerweise der Nachspülstufe NS2 zugeführt wird, ausgeglichen. Der Pfeil an der Reinigungsvorrichtung R deutet den Austrag von Schlamm an.

Patentanspruch

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, dadurch gekennzeichnet,

dass man praktisch das gesamte gereinigte Spülwasser nach Durchgang allein durch die zweite Nachspülstufe (NS2) der Vorspülstufe (VS) zuführt und anschliessend in die erste Nachspülstufe (NS1) zurückführt.

Claim

Rinsing process in connection with the application of phosphate coatings on metals, in which process the metal surfaces are passed to at least one pre-rinse stage, a phosphatizing stage and at least two post-rinse stages and rinse water of the first post-rinse stage is purified from contaminating anions and cations by an addition of precipitants and after removal of sludge is re-used for rinsing purposes, characterized in that practically the total quantity of the purified rinse water after passing solely the second post-rinse stage (NS2) is introduced into the pre-rinse stage (VS) and thereafter recycled into the first post-rinse stage (NS1).

Revendication

Procédé de rinçage lors du dépôt le revêtements de phosphate sur des métaux, dans lequel la surface métallique parcourt au moins un stade de pré-rinçage, un stade de phosphatation, et au moins deux stades de post-rinçage et l'eau de rinçage du premier stade de post-rinçage est débarassée des anions et cation¹⁸⁸ gênants par addition d'agents de précipitation et réutilisée pour des opérations de rinçage après séparation des boues, caractérisé en ce qu'on envoie au stade de pré-rinçage (Pré-R) pratiquement la totalité de l'eau de rinçage épurée après qu'elle ait traversé uniquement le deuxième stade de post-rinçage (PR-2) et ensuite, on la envoie au premier stade de post-rinçage (PR-1).

