DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 629

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	150 629	(44)	09.09.81	3(51)	C 23 C 3/00
(21)	AP C 23 C / 221 084	(22)	13.05.80		

(71) siehe (73)

(72) Mellerowicz, Ryszard, Dipl.-Ing., PL

(73) Kombinat Produkcji i Montazu Obiektów Budownictwa Ogólnego z Lekkich Konstrukcji Stalowych „Metalplast", Oborniki Wlkp., PL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken

(57) Die Erfindung ist anwendbar bei der Metallisierung von Metallteilen, insbesondere beim Verzinken von Stahloberflächen. Ziel und Aufgabe bestehen darin, bei der Metallisierung von Werkstückoberflächen die bisher unvermeidliche Emission schädlicher Abwässer in die natürliche Umwelt auszuschließen, und zwar durch Rückführung der mit den Werkstücken aus den einzelnen Bädern ausgehobenen Abtropfflüssigkeiten in den Metallisierungsprozeß. Erfindungsgemäß werden die zu metallisierenden Metallteile der Reihe nach in die einzelnen Bäder eingetaucht, wobei jedes Bad eine zunehmende oder gleiche Anzahl der Bestandteile wie das vorangehende Bad aufweist. Zwischen den einzelnen Arbeitsgängen wird höchstens eine Wäsche in einem regenerierten oder verbrauchten, zur Regeneration bestimmten bzw. in einem verdünnten Bad vorgenommen, wobei die Abtropfflüssigkeiten aus dem Prozeßablauf durch Zugabe zu einem die gleiche Anzahl der Bestandteile wie die zuzugebende Abtropfflüssigkeit enthaltenden Bad wieder benutzt wird. Danach wird das verbrauchte Bad nach einem bekannten Verfahren regeneriert.

30 Seiten

Berlin, 1. 9. 1980
57 465 16

221084 -1-

Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken, insbesondere zur abwasserfreien Verzinkung von Stahloberflächen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung, bei denen die Reinigung der Metalloberfläche in einer Oxydations- und Reduktionsgasatmosphäre durchgeführt wird, haben einen beschränkten Einsatzumfang, weil sie zur kontinuierlichen Metallisierung von Bändern, Blechen und Drähten nicht geeignet sind.

Beim Metallisieren von Gegenständen mit differenzierter Form besteht die Behandlung der zu metallisierenden Oberfläche im Eintauchen in verschiedene Bäder zwecks Entfernung solcher Verunreinigungen wie Fette, Schmiermittel, Rost, Zunder. Zur Entfernung der Fette werden meistens die Stahloberflächen in ein Bad eingetaucht, welches alkalische Verbindungen und Netzmittel enthält. Diese Bäder können nach Benutzung nach an sich bekannten Verfahren regeneriert werden. Das Entfetten der Metalloberfläche kann auch in organischen Lösungsmitteln, in Lösungsmitteldämpfen, Emulsionen und dgl. durchgeführt werden. Diese Verfahren finden jedoch lediglich bei kleineren Werkstücken Anwendung, mit Rücksicht auf die intensive Verdampfung der Lösungsmittel.

Zwecks Entfernung von Rost und Zunder wird zumeist das Beizen in Mineralsäuren, insbesondere in Salz- oder Schwefelsäure, angewendet, wobei diese Säuren nach dem Gebrauch ebenfalls regeneriert werden können.

Manchmal wird die Metalloberfläche zusätzlich nachgebeizt oder aktiviert, beispielsweise durch Eintauchen in ein Flußmittel beim Feuermetallisieren. Die Metallüberzüge werden nach verschiedenen Verfahren aufgetragen, und zwar nach dem Feuerverfahren, bestehend im Eintauchen des Werkstückes in die Schmelze, nach dem Galvanisierungs-, Diffusions- oder Spritzverfahren. Die aufgetragenen Metallüberzüge werden einer Fertigbearbeitung unterzogen, bestehend im Spülen in Wasser, in Waschmitteln, Chromat- und Phosphatbädern.

Bei der Reinigung der Oberfläche vor der Metallisierung sowie beim Metallisieren nach dem Galvanisierungsverfahren entstehen Abflüsse. Die gebrauchten Bäder werden bei größeren Metallisierungsobjekten regeneriert, so daß sie in einem geschlossenen Kreislauf zirkulieren.

Trotzdem entstehen Abflüsse, die sich aus dem Abtropfen des Bades von der zu bearbeitenden Oberfläche zwischen den einzelnen Arbeitsgängen, aus Leckagen, Störungen und insbesondere aus dem Spülen zwischen den einzelnen Arbeitsgängen ergeben. Das Zwischenspülen wird zwecks Einschränkung der Übertragung der Badbestandteile in das nächste Bad sowie solcher unerwünschten Verunreinigungen wie Fette, Eisen, Schwermetalle eingesetzt.

Auf der aus dem Bad auszutauchenden Oberfläche werden bedeutende Flüssigkeitsmengen ausgehoben, die je nach der Dichte und Viskosität des Bades und der Gestalt der Ober-

fläche 30 bis 500 ml betragen. Zwecks Begrenzung des Wasserverbrauchs und der Menge der Abflüsse aus der Spülung werden immer öfter mehrmalige Kaskadenspülungen angewendet, was jedoch eine Verlängerung der Oberflächenbehandlung sowie Erhöhung der Kosten der Apparatur verursacht.

Es sind auch Verfahren zur Ausnutzung der Waschflüssigkeit bekannt, die die Wasserabdampfung, Ionenaustauscherbehandlung, Ultrafiltration, Membranenelektrolyse ausnutzen, wobei jedoch alle diese Verfahren den Einsatz einer komplizierten Apparatur oder einen hohen Energieaufwand erfordern. Aus diesem Grunde haben diese Verfahren, obwohl sie einen geschlossenen Wasserkreislauf ermöglichen, bisher in der industriellen Praxis keinen weiteren Einsatz gefunden. Das Problem der Abwässer aus dem Metallisierungsverfahren wird auch im allgemeinen nicht durch Spülen in Zwischenlösungen, z. B. durch Spülen in Chloriden im Lancy-Verfahren oder Aktivierung in den Zyaniden beim Metallisieren in Zyanidbädern gelöst. Die Abwässer werden in der industriellen Praxis nach herkömmlichen Verfahren durch Neutralisierung mittels alkalischer Verbindungen gereinigt. Die Abwässer aus dem Metallisierungsverfahren sind schwer zu reinigen, da sie ein Gemisch von verschiedenen chemischen Verbindungen bilden. Zur Wiederbenutzung dieser Abwässer ist eine gesonderte komplizierte Anlage notwendig. Hinsichtlich der immer schärfer werdenden Anforderungen bezüglich der Reinheit der Gewässer, sogar bei einer wirksam arbeitenden Abwasserreinigungsanlage, wird selten eine zufriedenstellende Abwasserreinheit erreicht. Das Metallisierungsverfahren ist daher mit einer Emission schädlicher Stoffe in die natürliche Umwelt verbunden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken die bisher unvermeidliche Emission der schädlichen Abwässer in die natürliche Umwelt auszuschließen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken beliebiger Form anzugeben, bei dem die mit den Werkstücken aus den einzelnen Bädern ausgehobenen Abtropfflüssigkeiten in den Metallisierungsprozeß einbezogen werden, derart, daß keine mit diesen Abtropfflüssigkeiten versetzten Abwässer anfallen.
Dies soll bei minimalem Energie-, Material- und Apparaturaufwand realisierbar sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung, umfassend den Arbeitsgang zur Reinigung der Metalloberfläche, insbesondere in einem Entfettungsbad, einem Beizbad, einem Aktivierungsbad oder einem Flußmittelbad beim Feuermetallisieren, den Arbeitsgang des Auftragens des Metallüberzuges, insbesondere durch Eintauchen in eine Schmelze, durch galvanisches oder Diffusionsverfahren, den Arbeitsgang der Fertigbearbeitung, insbesondere die Wäsche, das Trocknen oder das Chromatieren bzw. Phosphatieren, zusammen mit den Regenerationsprozessen der verbrauchten Bäder.

Erfindungsgemäß wird die Metalloberfläche der Reihe nach in die einzelnen Bäder eingetaucht, wobei jedes Bad eine zunehmende oder gleiche Anzahl der Bestandteile wie das vorangehende aufweist. Zwischen den einzelnen Arbeitsgängen der

Oberflächenbehandlung wird höchstens eine Wäsche in einem gereinigten, aus der Regeneration kommenden oder in einem verbrauchten, zur Regeneration bestimmten bzw. in einem verdünnten Bad vorgenommen, wobei die Abtropfflüssigkeiten aus dem gesamten Prozeßablauf oder die gesondert aus manchen Arbeitsgängen gespeicherten Abtropfflüssigkeiten durch Zugabe zu einem die gleiche Anzahl der Bestandteile wie die zuzugebende Abtropfflüssigkeit enthaltenden Bad wieder benutzt werden, wonach das verbrauchte Bad nach einem bekannten Verfahren regeneriert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nimmt in den nacheinanderfolgenden Bädern die Anzahl der Bestandteile zu oder bleibt unverändert, während die Konzentration der jeweiligen Bestandteile in den nächsten Bädern je nach Bedarf niedriger, höher oder gleich wie in dem vorangehenden Bad sein kann. Die bisher unerwünschte Erscheinung der Austragung des Bades auf der zu bearbeitenden Oberfläche, die bisher durch Wasserwäsche verhindert worden war, wird zur Übertragung der erforderlichen Bestandteile zum nächsten Bad ausgenutzt, wo diese erneut verwendet werden. Als Bestandteile des Bades werden nicht die unerwünschten Verunreinigungen des Bades betrachtet, die während der Reinigung der Oberfläche eindringen, wie Fette, Eisen und andere Metalle. Da jedes nächste Bad aus dem vorangehenden Bad entsteht, sind keine Wasserwäsche und keine spezielle Spülung notwendig. Es kann jedoch, wenn die Werkstücke stark befettet und korrodiert sind oder wenn eine übermäßige Zirkulation des Bades in der Regenerationsanlage unerwünscht ist, eine Wäsche in einem frischen oder verbrauchten Bad oder sogar eine Kaskadenwäsche in dem in dem Kreislauf zirkulierenden Bad erfolgen. Wenn es zweckmäßig ist, die Konzentration irgendeines Bestandteiles in den darauffolgenden Bädern abzusenken, wird eine Wäsche in einem entsprechend verdünnten Bad eingesetzt.

Die Beseitigung der Zwischenwasserwäsche bewirkt, daß die Abtropfflüssigkeit, die Leckflüssigkeit, die Notfallabwässer, die zur Vereinfachung insgesamt als Abtropfflüssigkeiten bezeichnet werden, stark konzentriert sind. Insgesamt entsprechen sie bezüglich der Anzahl der Bestandteile und der Konzentration dem letzten Bad und können daher diesem zugegeben und so wieder genutzt werden. Es können auch, insbesondere in größeren Anlagen, die Abtropfflüssigkeiten aus verschiedenen Verfahren gesondert gesammelt und dem entsprechenden Bad zugegeben werden, das eine identische Anzahl der Bestandteile enthält. Das Abdampfen des Wassers aus der Badoberfläche bewirkt, daß die Bäder spontan verdickt werden.

Die Wasserverluste in den Bädern können mit frischem Wasser oder mit dem Wasser aus der Wäsche der Werkstücke nach dem Metallisieren ergänzt werden. Bei dem galvanischen Metallisieren kann das Bad für die Fertigbearbeitung, z. B. das Chromatierungsbad, aus dem vorangehenden Bad entstehen, während bei dem Feuerverfahren die Zunahme der Anzahl der Bestandteile der aufeinanderfolgenden Bäder mit dem Flußmittelbad endet.

Das konkrete technologische System der Anlage zur Metallisierung ist von mehreren Faktoren abhängig, insbesondere von dem Befettungs- und Korrosionsgrad der Oberfläche, von der Abwicklungsfläche und der geometrischen Gestalt der Oberfläche, von der Produktionsgröße, von den Erfordernissen bezüglich der Art und Güte des aufzutragenden Metallüberzuges sowie von der Art des zu metallisierenden Grundmetalls.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren, das in verschiedenen Abarten eingesetzt werden kann, wird nachstehend an acht Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die zugehörigen Zeichnungen

stellen schematisch die technologischen Abläufe des jeweiligen Verfahrens dar, und zwar:

Fig. 1 Feuerverzinkung von Gegenständen aus kaltgewalztem Stahlblech;
Fig. 2 Feuerverzinkung von stark korrodierten und befetteten Gegenständen;
Fig. 3 galvanisches Verzinken von Kleinschrauben in Galvanisierglocken beim Einsatz des Aminochloridbades;
Fig. 4 galvanisches Verzinken von Stahlbänden mit Chromatieren;
Fig. 5 galvanisches Verzinken;
Fig. 6 Feueraluminieren;
Fig. 7 stromlose Vernickelung von Stahlgegenständen;
Fig. 8 Vernickelung von Kupfer- oder verkupferten Gegenständen.

Beispiel 1

Stahlerzeugnisse in einer Menge von 20 000 000 kg jährlich, mit einer Gesamtoberfläche von 2 500 000 m^2, bedeckt mit Zunder in einer Menge von 15 g/m^2, werden feuerverzinkt. Die Stahlgegenstände werden nacheinander in ein Entfettungsbad 1, ein Ätzbad 2 und ein Flußmittelbad 3 eingetaucht, dann getrocknet 4, in Zinkschmelze eingetaucht 5 und anschließend in Wasser abgekühlt 6.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder und Abtropfflüssigkeiten ist in der Tabelle und der Kreislauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 1, dargestellt. Dabei werden zwecks Vereinfachung folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Netzmittel in Form eines Gleichgewichtsgemisches des ethoxyllierten Alkylphenols (Handelsbezeichnung - Rokafenol N-8) mit Natriumphosphat,

b - Salzsäure,

c - Inhibitor - Urotropin,

d - Flußmittel in Form eines Gemisches von Zink-, Kalzium-, Natrium- und Ammoniumchloriden mit einer in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird nach einem bekannten Verfahren von Schlämmen und Fetten gereinigt 8, die Salzsäure durch Membranenelektrolyse regeneriert 9, das verbrauchte Flußmittel kontinuierlich vom Eisen gereinigt 10 und das ausgeschiedene Eisenhydroxid in dem Trockner 4 getrocknet. Zwischen den einzelnen Arbeitsgängen wird keine Wasserwäsche angewendet. Daher bilden die Abtropfflüssigkeiten ein konzentriertes Bad, welches alle in dem Flußmittel 7 auftretenden Bestandteile enthält. Diese Abtropfflüssigkeiten werden dem verbrauchten Flußmittel zugegeben. Die aus der Abdampfung des Bades sich ergebenden Wasserverluste werden mit dem aus der Kühlung der Erzeugnisse nach der Verzinkung 8 kommenden Wasser ergänzt. Ganz ähnlich kann das Überziehen der Stahloberfläche mit anderen Metallen, insbesondere die Feuerverzinnung und Feuerverbleiung, verlaufen.

Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung								
	a	b	c	Cl	Fe	Zn	Ca	Na	NH_3
1. Entfetten	1								
2. Beizen	0,3	14,5	0,15	21,2	5,5				
3. Flußmittelbad	0,2	0,5	0,15	21,9	0,3	9,2	2,2	1,2	1,3
4. Trocknen									
5. Feuerverzinken									
6. Abkühlen									
7. Speicherung der Abtropfflüssigkeit	0,3	4,2	0,15	18,1	2,3	10,5	1,1	1,0	0,6

Beispiel 2

Stahlteile in einer Menge von 100 000 000 kg jährlich mit einer Gesamtoberfläche von 9 000 000 m^2, bedeckt mit Zunder in einer Menge von 70 g/m^2, werden feuerverzinkt. Die Stahlteile werden zunächst entfettet 1, dann in einem verdünnten Entfettungsbad 2 zwecks Herabsetzung der Konzentration des Netzmittels in der Salzsäure gewaschen, in Salzsäure gebeizt 3, in frischer, aus der Regeneration kommenden Salzsäure gewaschen 3, wobei die Säure zugleich zum Nachbeizen 4 dient. Anschließend werden die Teile in einem Flußmittel 5 gewaschen, in ein Flußmittel 6 eingetaucht, getrocknet 7, in die Zinkschmelze 8 eingetaucht und in Wasser 9 abgekühlt. Die mangelhaften Zinküberzüge werden in dem verbrauchten Flußmittel 5 gebeizt. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder ist in der Tabelle und der Umlauf der Bäder und der Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 2, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Netzmittel in Form eines Gleichgewichtsgemisches von ethoxylliertem Alkylphenol (Handelsbezeichnung - Rokafenol N-8) mit einem Gemisch aus Mono- und Diphosphorestern des Fettalkohols, neutralisiert mit Diethanolamin (Handelsbezeichnung - Rokanol PL-4),

b - Salzsäure,

c - Inhibitor, in Form eines Gleichgewichtsgemisches aus Hexamethylentetramin mit Diphenylamin,

d - Flußmittel in Form eines Gemisches aus Zink-, Ammonium- und Zinnchloriden, mit einer in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird nach einem bekannten Verfahren von Schlämmen und Fetten gereinigt 12, die dann nach einem ebenfalls bekannten Verfahren zur Regeneration der Salzsäure 13 verbrannt werden, wobei eine thermische Zersetzung des Ferrochlorides zu Chlorwasserstoff und Eisen-(III)-oxid erfolgt. Zur Regeneration der Säure werden auch die aus dem verbrauchten Flußmittel durch Extraktion 14 ausgeschiedene Salzsäure und Ferrichlorid zurückgeleitet. Die Abtropfflüssigkeit aus dem Entfettungsverfahren wird getrennt gespeichert 10 und dem verbrauchten Entfettungsbad bei dessen Regeneration zugegeben. Die restliche Abtropfflüssigkeit 11 wird dem verbrauchten Flußmittel zugesetzt.

	Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung							
		a	b	c	Cl	Fe	Zn	NH_3	Sn
1.	Entfetten	5							
2.	Wäsche	1,5							
3.	Beizen	0,5	10,4	0,02	19,7	7,3			
4.	Wäsche	0,2	16,5	0,02	19,7	2,5			
5.	Wäsche und Entzinkung	0,2	2,9	0,02	20,1	0,8	10,2	3,5	0,15
6.	Flußmittelbad	0,2	0,8	0,02	20,3	0,2	9,8	3,3	0,15
7.	Trocknen								
8.	Feuerverzinken								
9.	Abkühlen								
10.	Abtropfflüssigkeit aus der Entfettung	3,1							
11.	Restliche Abtropfflüssigkeit	1,4	4,5	0,02	13,2	2,8	4,1	1,2	0,05

Auf einen Teil der erfindungsgemäß verzinkten Erzeugnisse wird nach einem bekannten Verfahren ein Konversionsphosphatüberzug und dann ein Farbanstrich aufgetragen. Sehr ähnlich kann auch das Verfahren zur Feuerverzinnung verlaufen.

Beispiel 3

Kleine Stahlschrauben in einer Menge von 100 000 kg jährlich werden galvanisch in Drehtrommeln verzinkt. Die Stahlschrauben werden im Trichlorethylendampf vorentfettet, welcher dann von den Fetten durch Destillation abgetrennt wird. Danach werden die Schrauben entfettet 1, gewaschen 2, in Salzsäure gebeizt 3, im verbrauchten Verzinkungsbad 4 gewaschen, erneut

gewaschen 5, galvanisch in einem Aminchloridbad 6 verzinkt, dreimal in Wasser 7, 8, 9 gewaschen und getrocknet 10. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder und Abtropfflüssigkeiten ist in der Tabelle, der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 3, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Entfettungsbad, in Form eines Gleichgewichtsgemisches von Natriumhydroxid und -phosphat,
b - Salzsäure,
c - Inhibitor - Triehtanolamin,
d - Elektrolyt, in Form eines Gemisches von Zink- und Ammoniumchlorid.

Die Abtropfflüssigkeiten 11 aus sämtlichen Verfahrensschritten werden dem verbrauchten Verzinkungsbad zugegeben. Das verbrauchte Entfettungsbad wird nach einem bekannten Verfahren von Schlämmen und Fetten gereinigt 12. Das verunreinigte Verzinkungsbad wird nach einem ebenfalls bekannten Verfahren durch Ausscheidung des Eisen-(III)-hydroxides vom Eisen gereinigt 13, welches dann getrocknet 10 wird. Der Überschuß an gereinigtem Aminochloridbad wird einem elektrochemischen Werk geliefert, das Leclanche-Zellen herstellt.

	Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung						
		a	b	c	Cl	Fe	Zn	NH_3
1.	Entfetten	1						
2.	Wäsche	1						
3.	Beizen	0,3	15,4	0,01	20,8	4,2		
4.	Wäsche und Entzinken	0,3	2,7	0,01	18,8	0,8	4,5	4,2
5.	Wäsche	0,3	0,4	0,01	18,5	0,1	4,7	4,3
6.	Galvanisches Verzinken	0,3	0,01	0,01	18,1	0,02	4,8	4,4
7.	Wäsche I	0,15	0,005	0,005	9,1	0,01	2,4	2,2
8.	Wäsche II	0,05	0,002	0,002	3,2	0,04	0,8	0,
9.	Wäsche III	0,01	0,0004	0,0004	0,6	0,008	0,16	0,
10.	Trocknen							
11.	Speichern der Abtropfflüssigkeiten	0,2	3,2	0,005	9,4	1,5	2,1	1,

Ganz ähnlich kann galvanisches Verzinnen, Verkadmen, Vernickeln beim Einsatz von Chloridbädern verlaufen.

Beispiel 4

Stahlband in einer Menge von 200 000 000 kg jährlich wird galvanisch verzinkt, wonach die Zinküberzüge einer im Chromatieren bestehenden Fertigbearbeitung unterzogen werden. Das Band wird entfettet 1, nochmals entfettet 2, in Schwefelsäure gebeizt 3, dreimal in dem verbrauchten Verzinkungsbad 4, 5, 6 gewaschen, in einem Sulfatbad galvanisch verzinkt 7, dann in dem verbrauchten Chromatierungsbad 8 gewaschen, dann der Zinküberzug in ein frisches Chromatierungsbad 9 eingetaucht, zweimal in Wasser gewaschen 10 und 11 und getrocknet 12. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder ist in

der Tabelle und der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 4, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Netzmittel in Form des ethoxyllierten Alkylphenols (Handelsbezeichnung - Rokafenol N-8),
b - Natriumhydroxid,
c - Schwefelsäure,
d - Hautleim,
f - Chromtrioxid.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird nach einem bekannten Verfahren von Schlämmen und Fetten gereinigt 15. Die verbrauchte Schwefelsäure wird nach einem ebenfalls bekannten Verfahren elektrolytisch regeneriert 16 und das verunreinigte Verzinkungsbad durch Ausscheidung des Niederschlages des Eisen-(III)-hydroxides vom Eisen gereinigt 17, welches dann getrocknet 12 wird. Das verunreinigte Chromatierungsbad wird durch Elektrolyse 18 regeneriert, wobei das Zink auf der Kathode ausgeschieden und das Chrom auf der Anode oxydiert wird. Die Chromabtropfflüssigkeit aus der Passivierung und aus der Wäsche nach dem Chromatieren werden gesondert gespeichert 14 und zurück zu der Regeneration des Chromatierungsbades 18 geleitet. Die restlichen Abtropfflüssigkeiten werden gespeichert 13 und dem verbrauchten Verzinkungsbad zugegeben.

Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung							
	a	b	c	d	SO_4^{-2}	Fe	Zn	f
1. Entfetten I	0,5	5						
2. Entfetten II	0,5	5						
3. Beizen	0,2	2	12,2	0,1	22,8	6,1	1	
4. Wäsche	0,2	2	3,9	0,1	23,0	1,8	12,5	
5. Wäsche II	0,2	2	1,8	0,1	23,1	1,6	12,3	
6. Wäsche III	0,2	2	0,4	0,1	23,1	0,2	12,1	
7. Galvanisches Verzinken	0,2	2	0,1	0,1	22,9	0,05	12,3	
8. Wäsche	0,08	1,5	2	0,04	18,9	0,008	2,3	8,2
9. Chromatieren	0,1	2	3	0,05	23,0	0,01	0,5	10,5
10. Wäsche I	0,01	0,2	0,3	0,05	2,3	0,001	0,05	1,1
11. Wäsche II	0,001	0,002	0,03	0,005	0,23	0,0001	0,005	0,1
12. Trocknen								
13. Zinkabtropf-flüssigkeit	0,3	3	3,7	0,08	21,8	1,9	8,2	
14. Chromab-tropfflüs-sigkeit	0,02	0,4	0,6	0,01	4,6	0,002	0,1	2

Ganz ähnlich kann das Verzinnen oder Verkadmen bei Einsatz von Sulfatbädern verlaufen.

Beispiel 5

Kleinstahlelemente in einer Menge von 500 000 kg werden im Trichlorethylendampf vorentfettet, der dann durch Destillation regeneriert wird. Die vorentfetteten Teile werden erneut elektrolytisch in einem Alkalibad 1 entfettet, zwecks Herabsetzung der Konzentration der Alkalien bei den nächsten Verfahrensschritten gewaschen 2, in einer Säure gebeizt 3, zweimal in dem verbrauchten Sulfatbad 4 und 5 gewaschen, in einem Sulfatbad 6 verzinkt, viermal in Wasser 7, 8, 9 und 10 gewaschen und getrocknet 11.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder ist in der Tabelle und der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 5, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Entfettungsbad, in Form eines Gemisches von Natriumhydroxid, Natriumphosphat und ethoxylliertem Alkylphenol (Handelsbezeichnung - Rokafenol N-8), die in einem Verhältnis wie 2:2:1 vermischt sind,

b - Beizbad, in Form eines Gemisches von Schwefel- und Phosphorsäure in einem Verhältnis von 10:1,

c - Inhibitor - Triethanolamin,

d - Elektrolyt in Form eines Gemisches von Zink-, Natrium- und Aluminiumsulfaten und -phosphaten mit einer geringen Zugabe von 0,1 % Zucker und 0,1 % Salizylaldehyd, wobei das Massenverhältnis zwischen Zink, Natrium und Aluminium 20:2:1 beträgt.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird nach einem bekannten Verfahren von Schlämmen und Fetten 13 gereinigt. Die verbrauchte Säure wird elektrolytisch regeneriert 14 und das verunreinigte Bad durch Abscheiden des Eisen-(III)-hydroxides vom Eisen gereinigt 15, welches dann getrocknet wird. Die Abtropfflüssigkeiten werden gespeichert 12 und dem verbrauchten Verzinkungsbad zugegeben. Der Überschuß an Verzinkungsbad, enthaltend vorwiegend Zinksulfat, wird einer Elektrolyse unterzogen und die wiedergewonnene Schwefelsäure zum Beizen zurückgeleitet.

Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung					
	a	b	c	d	Fe	Zn
1. Entfetten	3,2					
2. Wäsche	1,9					
3. Beizen	1,1	12,1	0,1	2,5	3,7	0,6
4. Wäsche I	1,1	1,2	0,1	24,6	0,8	5,9
5. Wäsche II	1,1	0,9	0,1	28,3	0,2	6,7
6. Verzinken	1,1	0,4	0,1	28,9	0,05	6,9
7. Wäsche I	0,5	0,2	0,05	13,8	0,02	3,3
8. Wäsche II	0,2	0,08	0,02	5,3	0,01	1,2
9. Wäsche III	0,1	0,03	0,01	2,2	0,05	0,5
10. Wäsche IV	0,04	0,01	0,004	0,8	0,02	0,2
11. Trocknen						
12. Abtropfflüssigkeit	0,9	2,1	0,05	11,1	0,7	2,6

Nach der Reinigung werden die Gegenstände im Tauchverfahren mit einem Farbanstrich versehen.

Beispiel 6

Kleinstahlgegenstände in einer Menge von 10 000 000 kg jährlich mit einer Gesamtoberfläche von 800 000 m^2 werden feueraluminiert.

Die Stahlgegenstände werden durch Absanden vorgereinigt und dann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aluminiert. Die Stahlgegenstände werden entfettet 1, in Salzsäure gebeizt 2, in einem Flußmittel 3 gewaschen, in reines Flußmittel 4 eingetaucht, getrocknet 5, in Aluminiumschmelze 6 eingetaucht und anschließend in Wasser abgekühlt 7. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder und Abtropfflüssigkeiten ist

in der Tabelle, der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 6, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Netzmittel in Form des ethoxyllierten Alkylphenols (Handelsbezeichnung Rokafenol N-8),

b - Inhibitor - Hexamethylentetramin,

c - Salzsäure,

d - Flußmittel, in Form eines Gemisches aus Ammoniumchlorid, Natriumtetraborat und Natriumsalz der Karboxymethylzellulose, vermischt in einem Verhältnis von 20:10:1.

Die vorher abgesandeten Gegenstände bewirken keine starke Verunreinigung des Entfettungsbades und des Beizbades. Eine Regeneration dieser Bäder ist nicht erforderlich, weil diese kontinuierlich durch Ergänzung der Verluste durch auf der Oberfläche der Erzeugnisse ausgetragene Flüssigkeit erneuert werden. Die Abtropfflüssigkeit 8 wird dem verbrauchten Flußmittel zugegeben. Einer häufigen Regeneration unterliegt das Flußmittelbad zwecks Erhaltung eines niedrigen Verunreinigungsgrades mit Eisen 9. Das Wasser aus der Kühlung wird in einem Kühler 10 abgekühlt und ist zum Ergänzen der Wasserverluste in den Bädern bestimmt.

	Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung				
		a	b	c	Fe	d
1.	Entfetten	1,1				
2.	Beizen	0,5	0,2	14,1	1,7	
3.	Wäsche	0,5	0,2	0,9	0,1	28,3
4.	Flußmittelbad	0,5	0,2	0,1	0,01	29,1
5.	Trocknen					
6.	Feueraluminieren					
7.	Abkühlen					
8.	Abtropfflüssigkeiten	0,6	0,15	2,8	0,5	8,3

Nach dem Aluminieren wird der Überzug nach einem bekannten chemischen Verfahren gefärbt.

Beispiel 7

Kleinstahlgegenstände in einer Menge von 50 000 kg jährlich mit einer Gesamtoberfläche von 12 000 m^2 werden stromlos vernickelt. Die Stahlgegenstände werden entfettet 1, erneut entfettet 2, dann gewaschen 3, in Schwefelsäure 4 gebeizt, zweimal in dem verbrauchten Vernickelungsbad 5 und 6 gewaschen, stromlos vernickelt 7, viermal in Wasser 8, 9, 10,11 gewaschen und getrocknet 12.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder und Abtropfflüssigkeiten ist in der Tabelle und der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 7, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - das das Netzmittel bildende Entfettungsbad in Form eines Gemisches des ethoxyllierten Alkylphenols (Handelsbezeichnung Rokafenol N-8) und des in einem Massenverhältnis von 4:3:2:1 vermischten Natriumphosphats, -hydroxids und -silikats,

b - Inhibitor - Diethanolamin,

c - Schwefelsäure,

d - Vernickelungsbad in Form eines Gemisches des Nickelsulfates, Ammoniumsulfates, der Borsäure und des Saccharins in einem Massenverhältnis von 50:200:50:1.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird regeneriert 14, die verbrauchte Schwefelsäure durch Elektrolyse 15 regeneriert. Das verbrauchte Vernickelungsbad wird vom Eisen 16 befreit. Das auf der vernickelten Oberfläche ausgetragene Vernickelungsbad wird im Ergebnis einer viermaligen Kaskadenwäsche zu dem Verfahren zurückgeleitet. Daher nimmt beim Umlauf des Vernickelungsbades die Konzentration des Nickel- und des Ammoniumsulfates zu. Der Überschuß an Vernickelungsbad wird aus dem Vernickelungskreislauf abgeleitet und durch Elektrolyse die Schwefelsäure wiedergewonnen, die dann zu dem Beizverfahren zurückgeleitet wird. Die Abtropfflüssigkeiten aus dem ganzen Verfahren 13 werden dem verbrauchten Vernickelungsbad zugegeben.

	Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung					
		a	b	c	d	Fe	Ni
1.	Entfetten I	3,8					
2.	Entfetten II	2,5					
3.	Wäsche	0,7					
4.	Beizen	0,2	0,1	7,1	2,9	4,3	0,2
5.	Wäsche I	0,2	0,1	1,7	18,1	0,7	1,1
6.	Wäsche II	0,2	0,1	0,4	20,3	0,1	1,2
7.	Stromloses Vernickeln	0,2	0,1	0,1	20,7	0,03	1,2
8.	Wäsche I	0,1	0,05	0,05	10,3	0,05	0,6
9.	Wäsche II	0,04	0,015	0,015	2,8	0,015	0,2
10.	Wäsche III	0,01	0,005	0,005	0,8	0,005	0,1
11.	Wäsche IV	0,002	0,001	0,001	0,2	0,001	0,02
12.	Trocknen						
13.	Abtropfflüssigkeiten	0,15	0,05	2,5	9,3	1,4	0,5

Ähnlich kann das stromlose Verkupfern, Verchromen sowie Verzinnen verlaufen. Wenn der Hauptzweck der Vernickelung das Auftragen eines dünnen Nickelüberzuges ist, endet das Verfahren mit einer mehrmaligen Kaskadenwäsche in Wasser. Wenn hingegen der Nickelüberzug ein Grundmetall für andere Überzüge bilden soll, können an Stelle der Wäsche die nächsten Überzüge, z. B. ein Kupfer-, Nickel- und Chromüberzug, aufgetragen werden.

Beispiel 8

In den vorangehenden Beispielen wurde das Metallisieren von Stahloberflächen beschrieben. Die Erfindung ist jedoch anwendbar beim Metallisieren von beliebigen Metallen. Als Bei-

spiel soll das Vernickeln von Kupfer genannt werden. Wenn die Kupfererzeugnisse oder Kupferüberzüge verunreinigt sind, dann ist beim Vernickeln eine klassische Oberflächenbehandlung durch Entfetten und Beizen anzuwenden.

Die Kupferelemente werden entfettet 1, in Schwefelsäure nach vorheriger Wäsche 2 gebeizt 3, viermal in dem Vernickelungsbad 4, 5, 6 und 7 gewaschen, vernickelt 8, und dann viermal in Wasser gewaschen 9, 10, 11 und getrocknet 12. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bäder und Abtropfflüssigkeiten ist in der Tabelle und der Umlauf der Bäder und Abtropfflüssigkeiten in dem technologischen Schema, Fig. 8, dargestellt. Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

a - Netzmittel in Form eines Gleichgewichtsgemisches des ethoxyllierten Alkylphenols (Handelsbezeichnung Rokafenol N-8) mit dem Natriumhydroxid und Natriumphosphat,

b - Schwefelsäure,

c - Vernickelungsbad in Form eines Gemisches des Nickelsulfates, Ammoniumsulfates und der Borsäure in einem Massenverhältnis von 5:1:1.

Das verbrauchte Entfettungsbad wird regeneriert 14. Die verbrauchte Schwefelsäure wird durch Elektrolyse 15 regeneriert. Das verbrauchte Vernickelungsbad wird durch Zementation mit Nickelpulver vom Kupfer befreit. Aus dem Überschuß des Vernickelungsbades wird durch Elektrolyse Schwefelsäure erhalten, die dann zu dem Beizverfahren zurückgeleitet wird. Die Abtropfflüssigkeit 13 aus dem ganzen Verfahren wird dem Vernickelungsbad zugegeben.

Prozeß	%-Anteil der Bestandteile in der Wasserlösung				
	a	b	c	Cu	Ni
1. Entfetten	1,1				
2. Wäsche	0,9				
3. Beizen	0,4	9,2	1,1	3,5	0,3
4. Wäsche I	0,4	3,1	24,1	1,2	6,5
5. Wäsche II	0,4	1,3	26,3	0,4	7,1
6. Wäsche III	0,4	0,4	27,3	0,15	7,3
7. Wäsche IV	0,4	0,1	27,6	0,04	7,4
8. Vernickeln	0,4	0,03	27,8	0,01	7,5
9. Wäsche I	0,1	0,01	9,1	0,002	2,4
10. Wäsche II	0,04	0,004	2,3	0,001	0,6
11. Wäsche III	0,01	0,001	0,5	0,0003	0,15
12. Trocknen					
13. Abtropfflüssigkeiten	0,3	2,5	11,3	0,9	2,9

Die Erfindung findet Anwendung insbesondere beim Verzinken von Stahloberflächen, ist jedoch auch zum Auftragen mancher anderer Metalle, insbesondere des Aluminiums, des Zinns, des Kadmiums, des Nickels, des Bleis, des Kupfers, des Chroms, des Mangans, des Kobalts und des Eisens geeignet. In dem Metallisierungsverfahren können die bekannten Entfettungs- und Beizbäder, die bekannten Flußmittel und Elektrolyte verwendet werden, die entsprechend den erfindungsgemäßen Erfordernissen ausgewählt und zusammengestellt werden. Es können jedoch auch neue Bäder mit einer den Einsatz der Erfindung erleichternden Zusammensetzung ausgewählt werden. Zur Regeneration der verbrauchten Bäder können sowohl die bekannten Regenerationsverfahren als auch neue, den Einsatz der Erfindung erleichternde Regenerationsverfahren angewendet werden.

Die Erfindung findet Anwendung beim Auftragen von Metallüberzügen nach beliebigen bekannten Verfahren, insbesondere nach dem Feuerverfahren, dem galvanischen, dem stromlosen, dem Diffusions- oder Spritzverfahren, auf die Oberfläche eines sich vom Überzugsmetall unterscheidenden Metalls.

Die praktische Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist verhältnismäßig einfach. Die entsprechenden Konzentrationen der Bestandteile in den einzelnen Bädern stellen sich spontan je nach der Größe und geometrischen Form der zu metallisierenden Oberfläche sowie entsprechend den Anfangsparametern des Bades ein. Die mehrmalige Ausnutzung der Bestandteile in den einzelnen Bädern erlaubt es, den Rohstoffverbrauch zu vermindern. Da die Wasserwäsche entfällt, wird der Wasserverbrauch wesentlich verringert und die Länge der Fertigungsstraße verkürzt. Der Einsatz der Erfindung erlaubt es daher, die Aussendung der Abwässer in die natürliche Umwelt gänzlich zu beseitigen. Gleichzeitig wird eine beträchtliche Einsparung von Rohstoffen, Wasser, Energie und Arbeitsaufwand erreicht. Die bei der Regeneration der verbrauchten Bäder entstehenden Abfälle, vorwiegend feste Abfälle, können als Rohstoffe für andere Industrieverfahren ausgenutzt werden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur abwasserfreien Metallisierung der Oberfläche von Werkstücken, umfassend den Arbeitsgang der Reinigung der Metalloberfläche, insbesondere in einem Entfettungsbad, einem Beizbad, einem Aktivierungsbad oder einem Flußmittelbad beim Feuermetallisieren, den Arbeitsgang des Auftrages des Metallüberzuges, insbesondere durch Eintauchen in eine Schmelze, durch galvanisches oder Diffusionsverfahren, den Arbeitsgang der Fertigbearbeitung, insbesondere die Wäsche, das Trocknen oder das Chromatieren bzw. Phosphatieren, zusammen mit den Regenerationsprozessen der verbrauchten Bäder, gekennzeichnet dadurch, daß die Metalloberfläche der Reihe nach in die eine zunehmende oder gleiche Anzahl der Bestandteile wie das vorangehende Bad enthaltenden Bäder eingetaucht wird, und zwischen den einzelnen Arbeitsgängen der Oberflächenbehandlung höchstens eine Wäsche in einem gereinigten, aus der Regeneration kommenden oder in einem verbrauchten, zur Regeneration vorgesehenen oder in einem verdünnten Bad vorgenommen wird, wobei die Abtropfflüssigkeiten aus dem gesamten Prozeßablauf oder die gesondert aus manchen Arbeitsgängen zu speichernden Abtropfflüssigkeiten durch Zugabe zu einem die gleiche Anzahl der Bestandteile enthaltenden verbrauchten Bad ausgenutzt werden, wonach das verbrauchte Bad nach einem bekannten Verfahren regeneriert wird.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Fig. 1

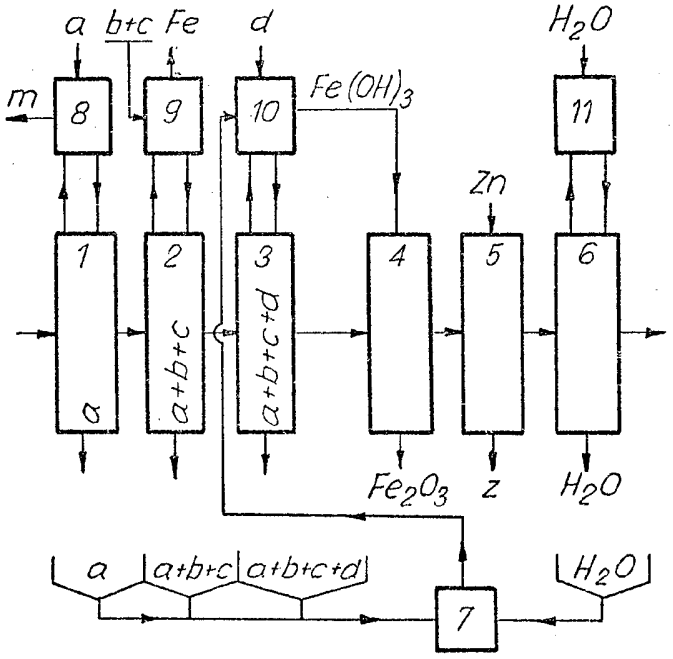

a
b+c
Fe
d
H_2O
m
8
9
10
$Fe(OH)_3$
11
Zn
1
2
3
4
5
6
a
a+b+c
a+b+c+d
Fe_2O_3
z
H_2O
a
a+b+c
a+b+c+d
H_2O
7

Fig. 2

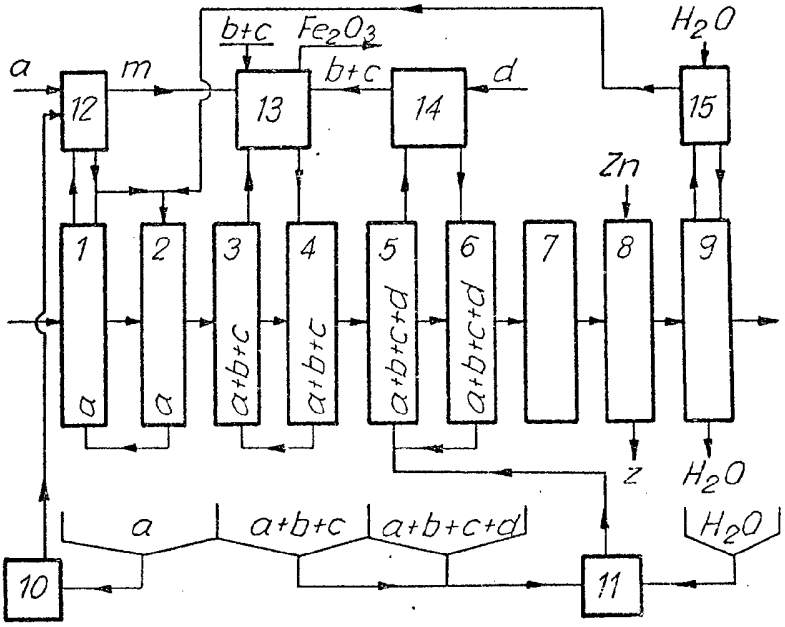

b+c
Fe_2O_3
H_2O
a
m
b+c
d
12
13
14
15
Zn
1
2
3
4
5
6
7
8
9
a
a
a+b+c
a+b+c
a+b+c+d
a+b+c+d
z
H_2O
a
a+b+c
a+b+c+d
H_2O
10
11

Fig.3

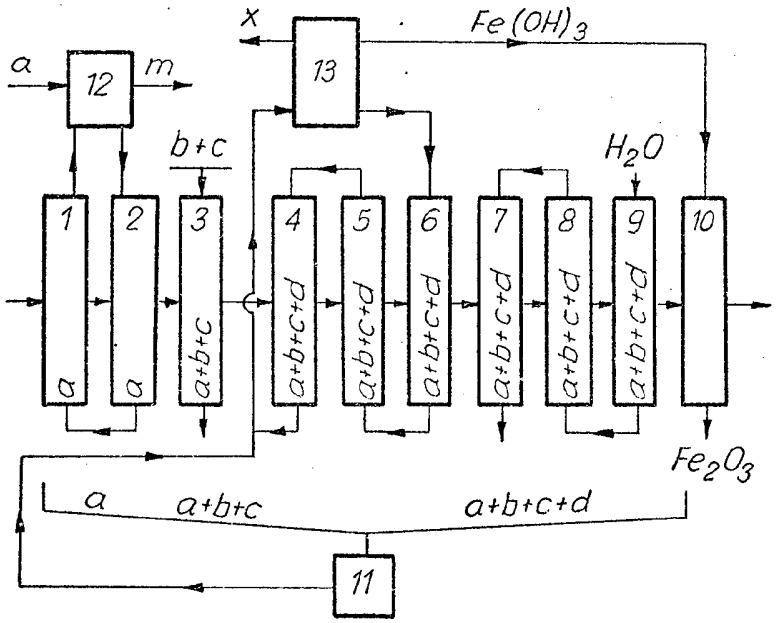

a
12
m
x
13
Fe(OH)3
b+c
H2O
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
a
a
a+b+c
a+b+c+d
a+b+c+d
a+b+c+d
a+b+c+d
a+b+c+d
a+b+c+d
Fe2O3
a
a+b+c
a+b+c+d
11

Fig.4

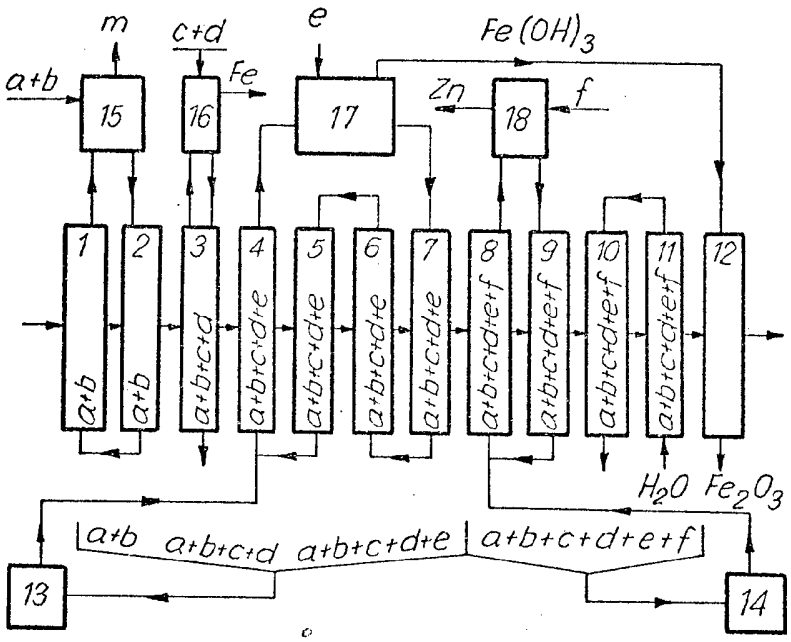

m
c+d
e
Fe(OH)3
a+b
15
16
Fe
17
Zn
18
f
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
a+b
a+b
a+b+c+d
a+b+c+d+e
a+b+c+d+e
a+b+c+d+e
a+b+c+d+e
a+b+c+d+e+f
a+b+c+d+e+f
a+b+c+d+e+f
a+b+c+d+e+f
H2O
Fe2O3
a+b
a+b+c+d
a+b+c+d+e
a+b+c+d+e+f
13
14

Fig.5

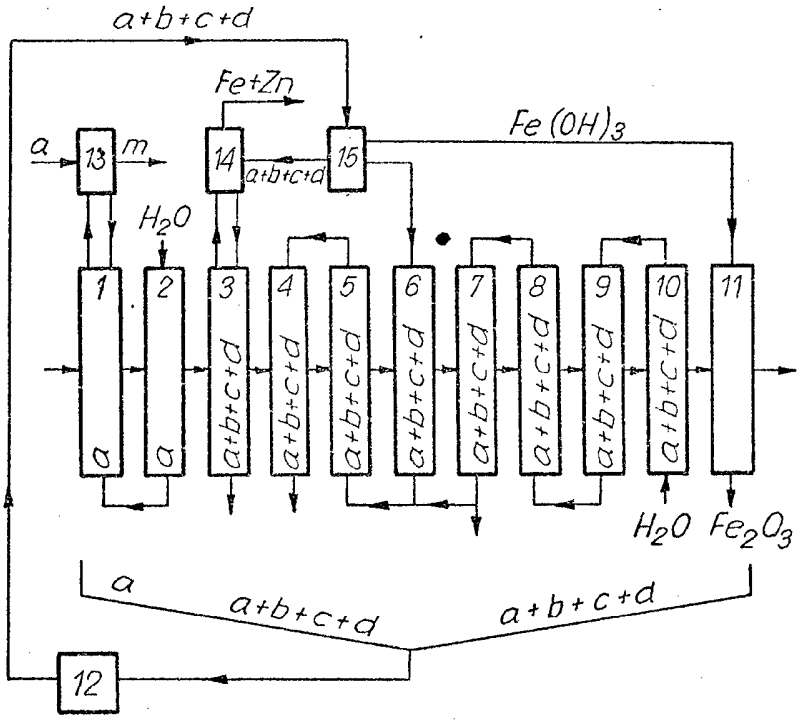
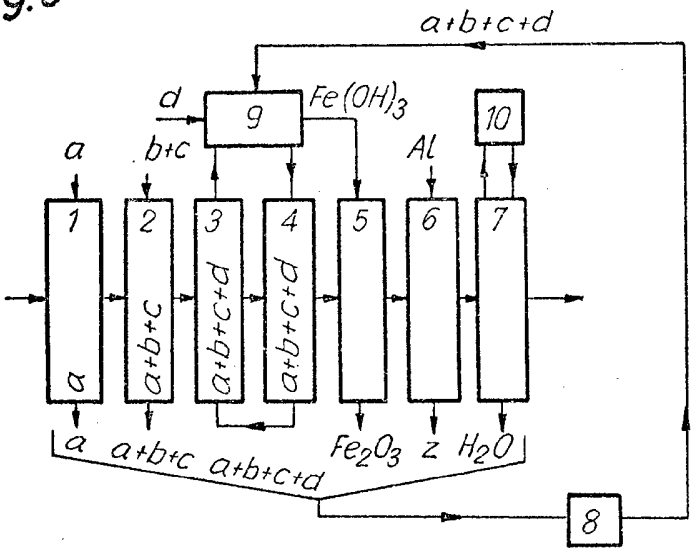


Fig.6



13.МАЙ 1980 * 8 259 84

Fig. 7

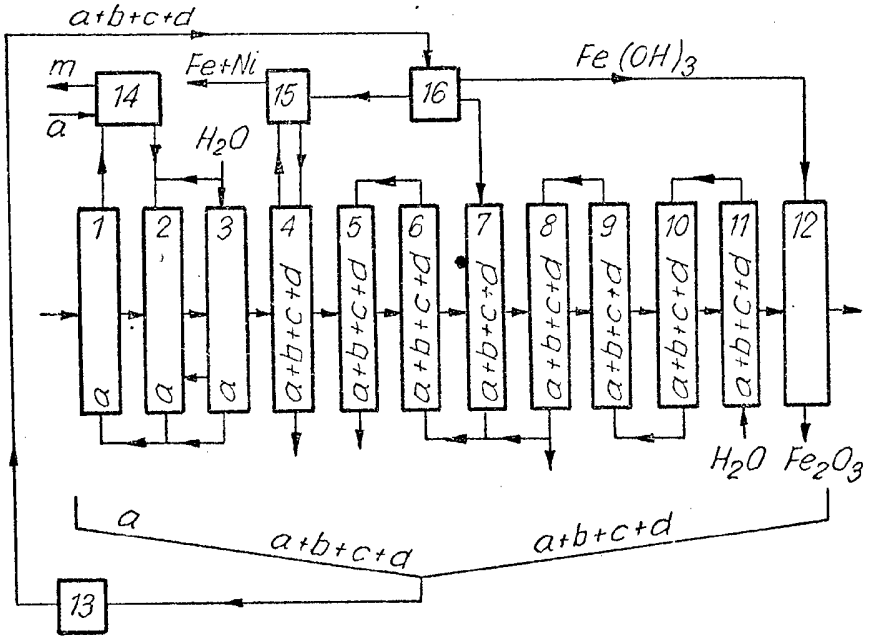
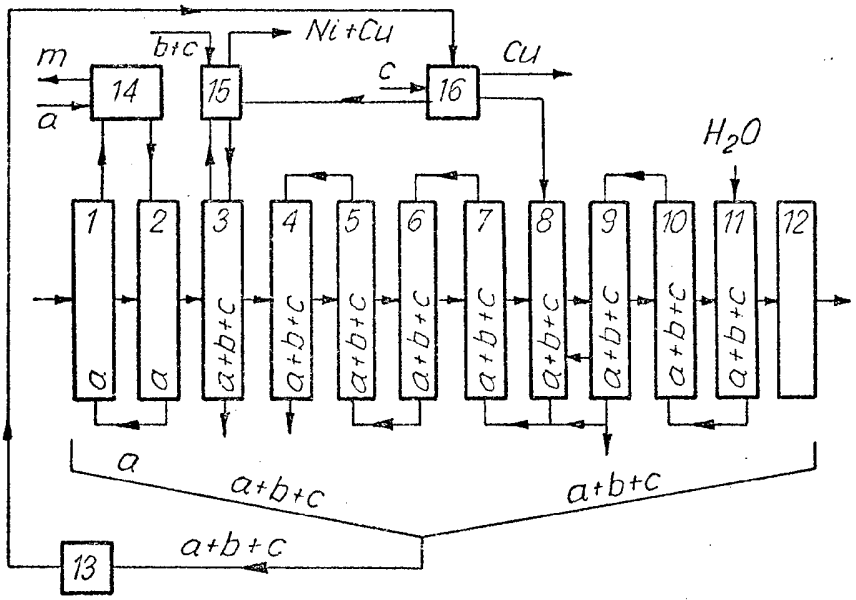


Fig. 8



13.MAI1966+859341