



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.?: B 05 D 5/00
G 05 D 11/00
C 23 F 7/06



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

617 106

21 Gesuchsnummer: 14992/76

73 Inhaber:
Schweizerische Aluminium AG, Chippis

22 Anmeldungsdatum: 29.11.1976

72 Erfinder:
René-Victor Laroche, Manthes (FR)

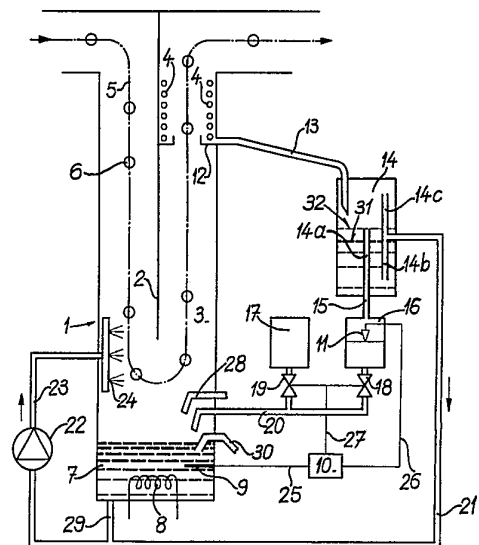
24 Patent erteilt: 14.05.1980

45 Patentschrift
veröffentlicht: 14.05.1980

74 Vertreter:
Bugnion S.A., Genève

54 Verfahren und Vorrichtung zur Regelung der Zusammensetzung eines Dampfgemisches in einer offenen Kammer.

57 In einer offenen, insbesondere zur kontinuierlichen Oberflächenbehandlung von Aluminiumdosen bestimmten Kammer (1) mit Behandlungs- und Verdampfungsteil wird eine aus den beiden schwer mischbaren Komponenten Wasser und z.B. Perchloräthylen bestehende Flüssigkeit (7) verdampft und die Zusammensetzung des Dampfgemisches durch Zugabe von Wasser in Abhängigkeit von der gemessenen Dampftemperatur so geregelt, dass der Wasserdampfanteil stets geringer als der des azeotropen Dampfgemisches ist und vorzugsweise 2 bis 2,2 Gew.% beträgt, was einer Dampftemperatur von etwa 112°C entspricht. Zu diesem Zwecke wird das Dampfgemisch am Ausgang der Kammer (1) kondensiert, einem Wasserabscheider (14) zugeführt und das Kondenswasser in einem Zwischenspeicher (16) gesammelt, aus dem es über eine Dosiereinrichtung (18) portionsweise in die Flüssigkeit (7) rückgeleitet wird. Als Funktion der in der Kammer (1) gemessenen Temperatur und des ebenfalls gemessenen Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher (16) wird ausserdem portionsweise mit einer Ammoniaklösung versetztes frisches Wasser zum Ersetzen der Wasserverluste zugegeben. Das kondensierte Perchloräthylen fliesst ständig in die Flüssigkeit (7) zurück, die ausserdem durch frisches Perchloräthylen ergänzt wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regelung der Zusammensetzung eines Dampfgemischs in einer offenen Kammer mit Behandlungsteil und Verdampfungsteil, insbesondere zur kontinuierlichen Oberflächenbehandlung von Aluminium oder dessen Legierungen zwecks Ausbildung einer zur Lackierung geeigneten Oberflächenschicht aus Aluminiumoxidhydrat, wobei das Gemisch den Dampf eines mit Wasser schwer mischbaren organischen Lösungsmittels und Wasserdampf enthält, dessen Gewichtsteil geringer als beim azeotropen Gemisch beider Komponenten gehalten wird, und wobei dieses Dampfgemisch kondensiert und das Kondensat in die Kammer zurückgeleitet wird, in welche ausserdem frisches Wasser als Funktion der in der Kammer gemessenen Temperatur eingegeben wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat in Wasser und in organisches Lösungsmittel getrennt, das Flüssigkeitsniveau im Verdampfungsteil der Kammer durch Zugabe von organischem Lösungsmittel konstant gehalten und das Wasser in Abhängigkeit von der in der Kammer gemessenen Temperatur zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abgeschiedene Kondenswasser einem Zwischenspeicher zugeführt, in diesem das Kondenswasserniveau gemessen und die Zugabe von Kondenswasser und von frischem Wasser als Funktion sowohl der in der Kammer gemessenen Temperatur als auch des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher derart geregelt wird, dass Kondenswasser nur dann zugegeben wird, wenn der Ist-Wert der Temperatur höher als eine vorgegebene Soll-Temperatur ist und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher ein vorgegebenes Soll-Niveau nicht unterschreitet, andernfalls jedoch für die Wasserzugabe frisches Wasser aus einem Reservoir verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zweipunktregelung durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Regelung mit portionsweiser Dosierung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die während einer Dosierungsdauer in die Kammer gegebene Wasserportion immer dann jeweils 110–200 Gew. % der im Mittel während einer Regelungsperiode verbrauchten Wassermenge beträgt, wenn die Ist-Temperatur höher als die Soll-Temperatur ist, während andernfalls, wenn die Ist-Temperatur die Soll-Temperatur nicht überschreitet, die während einer Dosierungsdauer zugegebene Wasserportion geringer als die während einer Regelungsperiode im Mittel verbrauchte Frischwassermenge ist und insbesondere 30–70 Gew. % dieser Wassermenge beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die der Summe aus einer Dosierungsdauer und einer Pausenzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Dosierungen entsprechende Regelungsperiode 50–200% derjenigen Zeitspanne beträgt, die nach Zugabe einer Wasserportion verstreicht, bis sich in der Kammer die durch diese Zugabe bewirkte Temperaturänderung praktisch eingestellt hat.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Dampfgemisch ausserdem eine flüchtige Base wie Ammoniak enthält und diese Base entsprechend ihrem Verlust ersetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das frische Wasser in Form einer wässrigen alkalischen Lösung zugegeben wird, welche diese flüchtige Base enthält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass während einer Dosierungsdauer auch in dem Falle, dass die Ist-Temperatur höher ist als die Soll-Temperatur und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus den Soll-Wert nicht unterschreitet, ausser der Kondenswasser-Portion

eine Portion der erwähnten wässrigen alkalischen Lösung in einer Menge zugegeben wird, die geringer ist als die im Mittel während einer Regelungsperiode verbrauchte Frischwassermenge.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem als organisches Lösungsmittel Perchloräthylen verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Soll-Temperatur in der Dampfphase zu 112° C gewählt wird und dass die Konzentration der flüchtigen Base in der wässrigen alkalischen Lösung sowie die Dosiermenge dieser Lösung so bemessen werden, dass das Dampfgemisch stets einen pH-Wert grösser als 7 hat.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein pH-Wert zwischen 9 und 10 gewählt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Kondensat abgeschiedene organische Lösungsmittel mit der ständig aus dem Verdampfungsteil der Kammer abgesaugten Flüssigkeit vermischt und einem im Behandlungsteil angeordneten Sprühdüsenystem zugeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ist-Temperatur innerhalb der verdampfenden Flüssigkeit gemessen wird.

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einer Kammer mit Behandlungsteil und Verdampfungsteil, einer vor deren Ausgangsöffnung angeordneten Kühleinrichtung mit einem Auffänger für das Kondensat und einer daran angeschlossenen Kondensatrückleitung, mit einem in der Kammer angeordneten Temperaturfühler, der an den Eingang einer Regeleinrichtung angeschlossen ist, und mit einer an deren Ausgang angeschlossenen Dosiereinrichtung für die Zufuhr von Wasser in die Kammer, dadurch gekennzeichnet, dass ein an die Kondensatrückleitung (13) angeschlossener Wasserabscheider (14) mit getrennten Ausgangsleitungen (15, 21) für das abgeschiedene Kondenswasser und das abgeschiedene organische Lösungsmittel vorgesehen und der Dosiereinrichtung (18) ein Zwischenspeicher (16) vorgeschaltet ist, in welchem die Ausgangsleitung (21) für das abgeschiedene organische Lösungsmittel mit der Kammer (1) in Verbindung steht.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, mit einem Flüssigkeitsvorratsbehälter und einer diesem nachgeschalteten zweiten Dosiereinrichtung für die Zufuhr von Flüssigkeit in die Kammer, dadurch gekennzeichnet, dass der Zwischenspeicher (16) ein Messorgan (11) zur Messung des Kondenswasserniveaus aufweist, dass die Regeleinrichtung (10) einseitig ausser mit dem Temperaturfühler (9) auch mit dem Messorgan (11) für das Kondenswasserniveau im Zwischenspeicher (16) verbunden ist und dass die zweite Dosiereinrichtung (19) ebenfalls an den Ausgang der Regeleinrichtung (10) angeschlossen ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Regeleinrichtung (10) und die von dieser gesteuerten Dosiereinrichtungen (18, 19) für eine un stetig wirkende Regelung mit portionsweiser Dosierung eingerichtet sind.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosiereinrichtungen (18, 19) im Ein-Aus-Betrieb steuerbare Magnetventile mit einem vorgebbaren konstanten Durchlaufquerschnitt aufweisen.

17. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfungsteil der Kammer (1) einen Flüssigkeits-Überlauf (30) hat, welcher ein als Wassersperre dienendes, in den Verdampfungsteil ragendes und unterhalb der Überlauföffnung mündendes Rohr aufweist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kammer (1) der Behandlungsteil und der Verdampfungsteil übereinander angeordnet sind.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Regelung der Zusammensetzung eines Dampfgemischs in einer offenen Kammer gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Eine solche Regelung ist beispielsweise bei einem bekannten Verfahren zur kontinuierlichen Oberflächenbehandlung von aus Aluminium oder dessen Legierung bestehenden Teilen, insbesondere Sprühdosen, erforderlich, die zwecks Ausbildung einer zur Lackierung geeigneten gleichförmigen Oberflächenschicht aus Aluminiumoxidhydrat der Wirkung eines gleichbleibenden Dampfgemischs aus Perchloräthylen, Wasserdampf und einer flüchtigen Base, insbesondere Ammoniak, ausgesetzt werden. Zu diesem Zwecke werden die zu behandelnden Aluminiumdosen mittels einer Transporteinrichtung stetig durch die ein Verdampfungs- und ein Behandlungsraum aufweisende Kammer geführt, vor deren Ausgang eine Kühleinrichtung angeordnet ist, welche die Transporteinrichtung umgibt und welche den grössten Teil des Dampfgemischs kondensiert; das durch einen geeigneten Auffänger aufgenommene Kondensat wird dann ständig direkt in die Kammer rückgeleitet, während die Zufuhr von frischem bzw. neuem Wasser mittels einer Dosiereinrichtung als Funktion der in der Kammer gemessenen Temperatur so geregelt wird, dass der Wasserdampfgehalt des Dampfgemischs wenigstens näherungsweise konstant bleibt. Über eine weitere Dosiereinrichtung wird ferner die flüchtige Base in solchen Mengen zugegeben, dass das Dampfgemisch stets hinreichend alkalisch ist.

Diese bisher bekannte Regelung ist jedoch aus den nachstehend erläuterten Gründen unbefriedigend. Um nämlich die gewünschte Oberflächenschicht in einwandfreier und reproduzierbarer Weise zu erzeugen, muss der Wasserdampfanteil im erwähnten Dampfgemisch auf einem verhältnismässig geringen Wert von einigen Gewichtsprozenten zeitlich möglichst konstant gehalten werden; diese Forderung lässt sich jedoch in einem offenen System, wo ständig Dampfverluste auftreten, und mit einem Dampfgemisch, dessen Zusammensetzung ausserhalb des azeotropen Punktes gehalten und welches durch Verdampfung der beiden praktisch nicht mischbaren flüssigen Komponenten Perchloräthylen und Wasser erzeugt werden muss, nicht ohne weiteres erfüllen.

Aus praktischen und technischen Gründen ist Perchloräthylen für die Dampfbehandlung, verglichen mit anderen, im Prinzip ebenfalls verwendbaren organischen Lösungsmitteln, besonders vorteilhaft. Sein Siedepunkt liegt bei 121° C, so dass bei verhältnismässig hohen Temperaturen des Dampfgemischs, gegebenenfalls bei über 100° C, gearbeitet werden kann. Eine möglichst hohe Behandlungstemperatur ist wünschenswert, um einerseits die Reaktion zu beschleunigen und andererseits die Kondensation von Wassertröpfchen auf den behandelten Aluminiumflächen und damit eine durch Wassertropfen bewirkte Fleckenbildung zu verhindern. Die Siede- bzw. die Kondensationstemperatur des aus Perchloräthylen und Wasser bestehenden Systems hängt von dessen Zusammensetzung ab, und daher ist die Temperatur des Dampfgemischs durch Einstellung des Wasserdampfanteils vorgebar. Bei hinreichend geringem Wasserdampfanteil lassen sich unter Atmosphärendruck Dampftemperaturen über 100° C erreichen, ohne dass in einem Autoklav unter erhöhtem Druck gearbeitet werden müsste.

Fig. 2 zeigt die Kondensationsdiagramme der aus Perchloräthylen bzw. aus Trichloräthylen bzw. aus Trichloräthan und Wasser bestehenden Systeme für die im Gleichgewicht befindliche Dampfphase bei Atmosphärendruck, wobei die Abszisse den Wasseranteil in Gewichtsprozenten angibt. Nachstehend wird nur auf Perchloräthylen Bezug genommen, obwohl prinzipiell die folgenden Betrachtungen auch für andere organische Lösungsmittel gelten.

Dem Perchloräthylen-Wasser-Diagramm nach Fig. 2 ist zu entnehmen, dass das azeotrope Gemisch etwa 15,9 Gew. % Wasser enthält und das entsprechende Temperaturminimum bei 87,1° C liegt. Um bei einer Dampftemperatur von z. B. ungefähr 115° C zu arbeiten, muss man dafür sorgen, dass ein Wasserdampfanteil von ungefähr 2 Gew. % wenigstens näherungsweise aufrechterhalten wird. Da der zu wählende Wasseranteil im Dampf kleiner als der des azeotropen Gemischs ist und man sich daher im Kondensationsdiagramm auf dem linken steilen Kurvenast befindet, bewirken Änderungen des Wasserdampfanteils von nur 1 % bereits Temperaturschwankungen um ungefähr 3 bis 4° C.

Die Umstände, die eine genaue Regelung des erwähnten Perchloräthylen-Wasser-Dampfgemischs erschweren, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Es handelt sich um ein System, das nur einen geringen Anteil an Wasserdampf enthält, so dass bereits kleine Änderungen des Wasseranteils erheblich ins Gewicht fallen.

Die Zusammensetzung des Dampfgemischs liegt ausserhalb des azeotropen Punktes, so dass das System schon aus diesem Grunde ständig die Tendenz hat, seine Zusammensetzung zu ändern.

Das Dampfgemisch wird durch Verdampfung einer flüssigen Phase erzeugt, in welcher die beiden Komponenten Perchloräthylen und Wasser praktisch nicht mischbar sind und ausserdem ein stark unterschiedliches spezifisches Gewicht aufweisen; die Dichte von Perchloräthylen liegt bei 20° C bei etwa 1,6. Daher entmischen sich beide Komponenten, wobei das Wasser an der Oberfläche schwimmt. Die Verdampfung der beiden Komponenten ist deshalb nicht gleichförmig, und die durch die Entmischung bedingten Unregelmässigkeiten führen dazu, dass sich das Mengenverhältnis der je Zeiteinheit verdampfenden Komponenten, welches wegen der nichtazeotropen Mischung sowieso nicht konstant bleibt, in mehr oder weniger zufälliger Weise verändert.

Da eine kontinuierliche Behandlung in einer offenen Kammer durchgeführt wird, treten ständig Dampfverluste auf, wobei die Wasser- und Perchloräthylen-Verluste unterschiedlich sind. Der nicht durch die Kühleinrichtung kondensierte, aus der Kammer entweichende Dampf macht im allgemeinen den Hauptanteil an Verlusten aus. Ein bestimmter Anteil an Wasserdampf geht durch Reaktion auf den Aluminiumflächen verloren bzw. wird, auf den Aluminiumdosen haftend, von diesen mitgenommen. Auch Perchloräthylen wird, in Form von an den Dosen haftenden Tröpfchen, aus der Kammer abgeführt; weitere Perchloräthylenverluste treten bei der Regenerierung der ständig umlaufenden organischen Lösung, insbesondere durch Destillieren, auf.

Eine weitere Ursache für die Störung eines zeitlich konstant bleibenden Mischungsverhältnisses ist der Umstand, dass der Wasseranteil des ständig in die Flüssigkeit rückgeleiteten Kondensats in unregelmässiger Weise schwankt. Einerseits nämlich hängt die Menge der je Zeiteinheit kondensierenden Komponenten des Dampfgemischs von der mit zunehmender Entfernung vom Flüssigkeitsniveau abnehmenden Temperatur, also von der Höhe über der Flüssigkeit ab, da zunächst vorwiegend Perchloräthylen und dann erst, als azeotropes Gemisch mit Perchloräthylen, Wasser kondensiert; andererseits findet im sich bildenden Kondensat eine ständige Entmischung der beiden Komponenten statt, wobei der geringe Wasseranteil innerhalb des rücklaufenden Perchloräthylen-Kondensats meistens in Form unregelmässig auftretender Pfützen oder mehr oder weniger grosser, isolierter Tropfen in die Kammer fliesst.

Dieses vorstehend angegebenen Probleme stellen sich übrigens unabhängig davon, ob das Dampfgemisch auch noch, wie erwähnt, zum Zwecke der Behandlung von Aluminiumoberflächen eine alkalische Komponente enthält oder nicht; die Zugabe dieser dritten, alkalischen Komponente ist nicht kritisch,

es reicht aus, sie derart im Überschuss zuzugeben, dass der pH-Wert des Dampfgemischs einen bestimmten Wert nicht unterschreitet.

Aus den genannten Gründen erlaubt die eingangs beschriebene, bekannte Art der Regelung, wonach das Kondensat des Dampfgemischs ständig und unkontrolliert in die verdampfende Flüssigkeit rückgeleitet und die Frischwasserzufuhr als Funktion der Temperatur zwecks Ausgleichs der Wasser- 5 verluste geregelt wird, keine befriedigende Konstanzhaltung der Behandlungsbedingungen; vielmehr lassen sich auf diese Weise störende Pendelungen der Regelung nicht vermeiden, zumal eine so träge Grösse wie die Temperatur als Messgrösse beteiligt ist.

Es soll die Aufgabe gelöst werden, eine solche Regelung ohne grossen apparativen Aufwand derart zu verbessern, dass der gewünschte Wasserdampfanteil im Dampfgemisch und damit dessen Temperatur ohne starkes Pendeln dieser Grössen in engen Grenzen konstant gehalten werden kann.

Auf diese Weise werden mit einfachen Mitteln im Verdampfungs-Kondensations-Kreislauf des Gemischs getrennt kontrollierbare und beeinflussbare Umläufe des organischen Lösungsmittels einerseits und des Wassers andererseits erreicht. Die gesamte Menge an rückgeführtem bzw. frisch zugegebenem Wasser ist kontrollierbar, so dass die Unsicherheit, die mit einer unregelmässigen direkten Rückleitung des Kondensats zusammenhängt, entfällt. Da bei praktischen Versuchen ferner beobachtet wurde, dass im allgemeinen die Temperatur des Dampfgemischs im Laufe der Zeit ansteigt, d. h. der Wasserdampfanteil abnimmt, genügt es, die eigentliche Regelung auf die Wasserzugabe zu beschränken und sonst lediglich das Flüssigkeitsniveau in der Kammer durch Zugabe von organischem Lösungsmittel konstant zu halten.

Vorzugsweise wird das abgeschiedene Kondenswasser einem Zwischenspeicher zugeführt, in diesem das Kondenswasserniveau gemessen und die Zugabe von Kondenswasser und frischem Wasser als Funktion dieses Kondenswasserniveaus geregelt. Im Prinzip könnte auch, unter Verzicht auf eine Messung des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher, ständig frisches Wasser im Überschuss in den Zwischenspeicher eingegeben werden, so dass in diesem stets genügend Wasser, bestehend aus abgeschiedenem Kondenswasser und frischem Wasser, für die Regelung zur Verfügung steht.

Wenn das zur Behandlung benötigte Dampfgemisch ausserdem als dritte Komponente eine flüchtige Base, z. B. Ammoniak, enthalten soll, wie es beispielsweise zur Stabilisierung des organischen Lösungsmittels, insbesondere des Perchloräthylens, und bei der Behandlung von Aluminiumoberflächen zur Beschleunigung der Passivierung wünschenswert ist, dann kann diese flüchtige Base vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung aus einem Vorratsbehälter in geregelter Weise zugegeben werden, und zwar derart, dass einerseits der pH-Wert des Dampfgemischs ständig auf einem Wert grösser als 7 gehalten und andererseits, wenn das Kondenswasserniveau im Zwischenspeicher zu weit absinkt, der Wasserverlust kompensiert wird.

Das Regelungsverfahren nach der Erfindung lässt sich dadurch vereinfachen, dass man eine unetstetige Regelung mit portionsweiser Dosierung durchführt. Dabei kann die Regelungsperiode, also die Summe aus einer Pausenzeit und einer Dosierungsdauer, mit Vorteil zwischen 50 und 200% derjenigen Zeitspanne gewählt werden, die nach Zugabe einer Wasserportion verstreicht, bis sich die durch Zugabe bedingte Temperaturänderung praktisch eingestellt hat. Mit solchen Regelungsperioden, die typischerweise ungefähr eine bis drei Minuten betragen können, lassen sich Pendelungen der Regelung praktisch ausschalten.

Die Dosierungen können mit Vorteil in folgender Weise gewählt werden: Die während einer Dosierungsdauer in die

Kammer gegebene Wassermenge beträgt immer dann, wenn die in der Kammer gemessene Ist-Temperatur höher ist als die vorgegebene Soll-Temperatur, 110 bis 200 Gew.%, vorzugsweise 130 bis 160 Gew.%, wie z. B. 140 Gew.%, der im Mittel während einer Regelungsperiode verbrauchten Wassermenge; das ist die Summe der verdampften und der durch Entweichen aus der Kammer und durch Reaktion mit den Aluminiumoberflächen in Verlust geratenen Wassermengen, die zur Aufrechterhaltung der Soll-Temperatur zuzugeben sind. Wenn dagegen die Ist-Temperatur gleich der oder niedriger als die Soll-Temperatur ist, dann ist die jeweils während einer Dosierdauer zugegebene Wasserportion geringer als die während einer Regelungsperiode im Mittel in Verlust geratene, also die jeweils verbrauchte Frischwassermenge und beträgt insbesondere ungefähr 30 bis 70 Gew.% dieser Wassermenge.

Im Falle, dass frisches Wasser in Form einer wässrigen alkalischen Lösung aus einem Vorratsbehälter zugegeben und die Regelung ausserdem als Funktion des Kondenswasserniveaus im Zwischenbehälter durchgeführt wird, kann man zweckmässigerweise wie folgt vorgehen:

Bei einer Ist-Temperatur, die höher ist als die Soll-Temperatur, wird abgeschiedenes Kondenswasser aus dem Zwischenbehälter, und zwar ungefähr in der erwähnten Überschussmenge, nur dann zugegeben, wenn der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus den Soll-Wert nicht unterschreitet; andernfalls wird kein Kondenswasser, sondern wässrige alkalische Lösung aus dem Vorratsbehälter, ungefähr ebenfalls in der erwähnten Überschussmenge, zugegeben. Wenn andererseits die Ist-Temperatur die Soll-Temperatur nicht übersteigt, wird jeweils während einer Dosierungsdauer, unabhängig vom Kondenswasserniveau im Zwischenspeicher, nur wässrige alkalische Lösung in einer Menge zugegeben, die ungefähr 30 bis 70 Gew.% der im Mittel während einer Regelungsperiode verbrauchten Frischwassermenge entspricht; die gleiche Portion an wässriger alkalischer Lösung wird zur Aufrechterhaltung eines hinreichend hohen pH-Wertes auch dann zugegeben, wenn die Ist-Temperatur höher als die Soll-Temperatur ist und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher den Soll-Wert nicht unterschreitet. Auf diese Weise wird frisches Wasser im Überschuss immer dann zugegeben, wenn der durch Messung des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher ermittelte Wasserverlust einen bestimmten Wert unterschreitet und gleichzeitig der Wasserdampfanteil im Dampfgemisch zu niedrig ist, was sich durch die zu hohe Temperatur manifestiert.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung ist im Patentanspruch 13 angegeben.

Zweckmässige Weiterbildungen des Verfahrens und der Vorrichtung nach der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung, wobei das Dampfgemisch zur Oberflächenbehandlung von Aluminiumdosen dient und

Fig. 2 die Kondensationsdiagramme der aus Perchloräthyl- 60 len bzw. Trichloräthyl- bzw. 1,1,1-Trichloräthan und Wasser bestehenden Systeme für die im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindliche Dampfphase bei Atmosphärendruck, wobei die Abszisse den Wassergehalt in Gewichtsprozent und die Ordinate die Dampftemperatur angibt.

Nach Fig. 1 ist eine Kammer 1 mit einem Verdampfungs- 65 teil und einem darüberliegenden Behandlungsteil dienende, in ihrem oberen Bereich durch eine vertikale Trennwand 2 unterteilt, so dass im Behandlungsteil ein U-förmiger Raum gebildet ist. Eine im Sinne der Pfeile bewegte Transportkette 5 befördert die zu behandelnden Aluminiumdosen 6 stetig durch den Behandlungsteil der Kammer 1 hindurch und verläuft vom

oberen Ende des in Fig. 1 linken Kammerabschnitts in diesem abwärts, dann unter Wendung um 180° im anderen, in Fig. 1 mit 3 bezeichneten Kammerabschnitt aufwärts und an dessen oberem Ende aus der Kammer 1 hinaus. Zweckmässigerweise ist die Kammer 1 unmittelbar an den Ausgang einer Entfettungseinrichtung angeschlossen, so dass die dort erhitzten Aluminiumdosen im noch warmen Zustand in die Kammer 1 gelangen. Vor der Ausgangsöffnung der Kammer 1 ist, im oberen Bereich des Kammerabschnitts 3, eine die Transportkette 5 umgebende Kühlschlange 4 angeordnet, in welcher die Dämpfe kondensiert werden, so dass weitgehend ein Entweichen dieser Dämpfe aus der Kammer 1 verhindert wird.

Im unteren Verdampfungsteil der Kammer 1 befindet sich die durch eine Heizvorrichtung 8 ständig hinreichend erhitzte, zu verdampfende Behandlungsflüssigkeit 7, die jedoch den Kammerboden nur so weit bedeckt, dass die Aluminiumdosen 6 am unteren Wendepunkt der Transportkette 5 einen hinreichend grossen Abstand vom Flüssigkeitsniveau haben und so nur der Einwirkung des Dampfgemischs ausgesetzt sind.

Das organische Lösungsmittel ist im betrachteten Beispiel Perchloräthylen, das auch unter dem Namen Tetrachloräthylen bekannt ist, einen Siedepunkt von etwa 121° C und, bei 20° C, eine Dichte von ungefähr 1,62 kg je Liter hat und mit Wasser praktisch nicht mischbar ist; die Löslichkeit von Perchloräthylen in Wasser beträgt bei 25° C nur etwa 0,01 %. Ferner sei angenommen, dass das Dampfgemisch einen konstant bleibenden Wasseranteil von ungefähr 2 bis 2,2 Gew. % haben soll, was nach der Kondensationskurve in Fig. 2 einer auf etwa 112° C konstant zu haltenden Temperatur entspricht, und als dritte Komponente eine flüchtige Base in Form von Ammoniak enthalten soll, so dass der pH-Wert stets über 7, z. B. zwischen 9 und 10 liegt.

Durch die Kühlschlange 4 wird der grösste Teil des Dampfgemischs kondensiert, so dass nur ein geringer Anteil aus der Kammer 1 entweicht. Das Kondensat gelangt über einen Auffänger 12 unterhalb der Kühlschlange 4 und durch eine Flüssigkeitsrückleitung 13 in einen Wasserabscheider 14, in dem Wasser und Perchloräthylen getrennt werden. Das geschieht im betrachteten Beispiel durch Sedimentation. Das auf der Perchloräthylen-Oberfläche 31 schwimmende Wasser fliesst durch ein Überlaufrohr 14a ab und gelangt über eine durch die Verlängerung dieses Rohres gebildete Ausgangsleitung 15 in einen Zwischenbehälter 16. Das schwerere Perchloräthylen fliesst über ein Steigrohr 14b in eine zur Kammer 1 zurückführende Ausgangsleitung 21 ab, die, entsprechend dem Dichteverhältnis von Wasser und Perchloräthylen, etwas unterhalb des durch die Höhe des Überlaufrohres 14a bestimmten Wasserniveaus 32 vom Steigrohr 14b abzweigt. Die nach oben aus dem Kondensat herausragende oben offene Verlängerung 14c des Steigrohres 14b dient zum Druckausgleich und verhindert eine Siphonwirkung.

Der Zwischenbehälter 16 ist mit einem Schwimmer 11 ausgerüstet, und sein Ausgang ist über eine Dosiereinrichtung 18 mit einer zur Kammer 1 führenden Leitung 20 verbunden. Ferner ist ein Vorratsbehälter 17 für wässrige Ammoniaklösung vorgesehen, durch deren Zugabe gleichzeitig der Wasserverlust in der Kammer 1 durch frisches Wasser ersetzt wird. Der Ausgang des Vorratsbehälters 17 ist über eine weitere Dosiereinrichtung 19 ebenfalls an die Leitung 20 angeschlossen.

Zwecks Steuerung der beiden Dosiereinrichtungen 18 und 19 als Funktion der Temperatur einerseits und des Kondenswasserniveaus im Zwischenbehälter 16 andererseits ist eine mit diesen Dosiereinrichtungen über eine Leitung 27 verbundene Regeleinrichtung 10 mit zwei Messeingängen vorgesehen. Der eine Eingang ist über eine Messleitung 25 an einen in der Kammer 1 angeordneten Temperaturfühler 9 angeschlossen, der in die Behandlungsflüssigkeit eintaucht; der andere Ein-

gang steht über eine Messleitung 26 mit einem im Zwischenbehälter 16 mit dem Schwimmer 11 zusammenwirkenden Fühler in Verbindung, durch den die Lage des Schwimmers 11 und damit das Kondenswasserniveau daraufhin gemessen wird, ob es ein vorgegebenes Soll-Niveau unterschreitet oder nicht.

Eine Flüssigkeitspumpe 22 saugt ständig über eine vom Boden der Kammer 1 abzweigende Leitung 29 Flüssigkeit an, d. h. Perchloräthylen, da der geringe Wasseranteil im wesentlichen an der Oberfläche schwimmt, und fördert die Lösung über die Pumpenausgangsleitung 23 zu einem Spritzdüsen-system 24, das oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Behandlungsteil der Kammer 1 installiert ist. Die das Perchloräthylen-Kondensat aufnehmende Ausgangsleitung 21 ist an die Pumpenausgangsleitung 29 angeschlossen, so dass aus dem Spritzdüsen-system 24 eine hinreichend reine Mischung aus verschmutzter, abgesaugter Lösung und frischem Kondensat versprüht wird. Durch das Einsprühen von Perchloräthylen in den Behandlungsteil der Kammer 1 lässt sich die Behandlung der Aluminiumdosen intensivieren.

Um das Perchloräthylen ständig zu regenerieren und seine Menge in der Kammer 1 konstant zu halten, ist ein ständiger Perchloräthylen-Kreislauf durch einen Überlauf 30, eine nichtgezeigte Destilliereinrichtung, in die zwecks Ausgleichs der Verluste frische Lösung im Überschuss nachgefüllt wird, und eine in die Kammer 1 rückführende Leitung 28 für das Destillat bzw. die frische Lösung vorgesehen. Der Überlauf 30 weist ein in die Flüssigkeit eintauchendes und daher als Wassersperre dienendes Rohr auf, das einen Abfluss des auf der Lösung schwimmenden Wassers verhindert.

Perchloräthylen steht also ständig im Überschuss zur Verfügung, so dass das Niveau der Behandlungsflüssigkeit in der Kammer 1 bis zur Höhe des Überlaufs 30 und damit praktisch die in der Kammer 1 befindliche Menge an Perchloräthylen konstant bleibt.

Wegen dieser Konstanthaltung der Perchloräthylenmenge genügt es, die Zusammensetzung des Dampfgemischs durch alleinige Regelung der Wasserzugabe konstant zu halten. Eine durch den Temperaturfühler 9 gemessene Ist-Temperatur, die höher als die der gewünschten Zusammensetzung des Dampfgemischs entsprechende Soll-Temperatur ist, zeigt dabei einen Wassermangel an, während eine unterhalb der Soll-Temperatur liegende Ist-Temperatur einen Wasserüberschuss anzeigt. Die Regelung wird vorzugsweise mit portionsweiser Dosierung durchgeführt, wobei die beiden Dosiereinrichtungen 18 und 19 zweckmässigerweise mit magnetisch gesteuerten Ventilen ausgerüstet sind, die einen festen vorgegebenen Durchflussquerschnitt haben und entweder geschlossen oder offen sind. Eine solche impulsweise Regelung der Ventile erleichtert die Durchführung des Regelverfahrens und lässt sich mit einem verhältnismässig geringen apparativen Aufwand verwirklichen.

Bei dem nachstehend erläuterten numerischen Beispiel für die Durchführung des Verfahrens sei angenommen, dass mit einer umlaufenden Perchloräthylen-Menge von etwa 240 l, die ungefähr 390 kg entspricht, gearbeitet wird. Der Wasseranteil im Dampfgemisch soll 2,0 bis 2,2 Gew. % betragen. Daher wird der Temperatur-Soll-Wert auf etwa 112° C eingestellt.

Die erforderliche Wassermenge wird zweckmässigerweise nach Inbetriebsetzung der Vorrichtung und damit nach dem Einsetzen der später noch erläuterten Regelung automatisch dem Reservoir 17, das mit einer ungefähr 20%igen wässrigen Ammoniaklösung gefüllt ist, und gegebenenfalls dem Zwischenspeicher 16 entnommen, der zuvor mit Wasser gefüllt wird oder noch Kondenswasser von der vorangehenden Betriebsperiode enthält. Auf diese Weise wird die erforderliche Wassermenge rasch und selbsttätig eingestellt. Da im stationären Betrieb die Wasserkonzentration in der Dampfphase grösser als in der flüssigen Phase ist, macht die jeweils in der Kammer 1 befindliche Gesamtwassermenge weniger als der gewünschte

Gewichtsanteil im Dampfgemisch aus und kann im betrachteten Beispiel 4 bis 6 l, insbesondere ungefähr 5 l, betragen.

Das Reservoir 17 kann z. B. 30 l fassen und wird bei Bedarf regelmässig nachgefüllt. Durch Zugabe der wässrigen Ammoniaklösung wird einerseits im Dampfgemisch ein pH-Wert von 9 bis 10 aufrechterhalten, und andererseits werden die Wasserverluste des Systems ausgeglichen, so dass flüchtige Base und neues Wasser nicht getrennt zugeführt zu werden brauchen. Der Soll-Wert des gemessenen Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher 16 wird so eingestellt, dass er der im stationären Zustand zur Aufrechterhaltung des gewünschten Wasseranteils im Dampfgemisch erforderlichen Wassermenge entspricht. Das Arbeitsvolumen des Zwischenspeichers 16, also die beim Soll-Niveau vorhandene Wassermenge, kann etwa 10 l, das Gesamtvolumen ungefähr 16 l betragen.

Im betrachteten Beispiel beträgt die Verdampfungsleistung etwa 100 kg/h, die Geschwindigkeit des Wasser- bzw. Wasserdampf-Umlaufs ungefähr 150 g/min, also etwa 9 kg/h, und der mittlere, durch Entweichen aus der Kammer 1 und durch Reaktion auf den Aluminiumoberflächen entstehende Verlust an Wasser etwa 4 bis 5 g/min bzw. 240 bis 300 g/h; dieser Wasserverlust entspricht dem verbrauchten Frischwasser und muss regelmässig ersetzt werden.

Die Regelungsperiode, die gleich der Summe aus einer Dosierungsdauer und einer Pausenzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Dosierungen ist, soll in einem vernünftigen Verhältnis zur thermischen Zeitkonstanten des Systems stehen; darunter wird diejenige Zeitspanne verstanden, die nach Zugabe einer Wasserportion verstreicht, bis sich die durch diese Zugabe verursachte, theoretisch nach einer Exponentialfunktion verlaufende Temperaturänderung, also die neue Temperatur, im wesentlichen eingestellt hat. Wenn diese Regelungsperiode, in der natürlich die Dosierungsdauer im allgemeinen viel kleiner als die Pausenzeit ist, zwischen 50 und 200% dieser Zeitspanne beträgt, dann lässt sich eine Pendelung der Regelung praktisch vermeiden.

Es hat sich gezeigt, dass für eine typische Vorrichtung nach der Erfindung diese optimale Regelungsperiode ungefähr mit derjenigen Zeitspanne zusammenfällt, während der im stationären Betrieb der Vorrichtung etwa zwischen 2 und 5 Gew.%, vorzugsweise ungefähr 3 Gew.%, der im Umlauf befindlichen Wassermenge aus der Flüssigkeit verdampfen bzw. aus dem Dampf kondensieren. Da im betrachteten Beispiel ungefähr 5 kg Wasser beteiligt sind und dieses Wasser im Verdampfungs-Kondensations-Kreislauf mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 150 g/min zirkuliert, kann in der betrachteten Vorrichtung die Regelungsperiode auf einen Wert zwischen ungefähr 30 und 120 Sekunden eingestellt werden, wobei vorzugsweise eine Regelungsperiode von 60 Sekunden gewählt wird, auf welche im folgenden Bezug genommen wird.

Hinsichtlich der während einer Dosierungsdauer über die Dosiereinrichtungen 18 bzw. 19 der Kammer 1 zuzuführenden Mengen an Kondenswasser aus dem Zwischenspeicher 16 einerseits oder/und an wässriger Ammoniaklösung aus dem Reservoir 17 andererseits, sind nun wegen der Regelung als Funktion der Temperatur und des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher vier verschiedene Bedingungen zu unterscheiden, welche jeweils zu Beginn einer Dosierungsdauer gemessen werden können:

a) Die vom Temperaturfühler 9 in der Kammer 1 gemessene Ist-Temperatur, d. h. die Temperatur des Dampfgemischs, ist höher als die Soll-Temperatur, und der mittels des Schwimmers 11 gemessene Ist-Wert des Kondenswasserniveaus im Zwischenspeicher 16 unterschreitet nicht den Soll-Wert.

b) Die Ist-Temperatur ist höher als die Soll-Temperatur, und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus ist geringer als der Soll-Wert.

c) Die Ist-Temperatur ist gleich der oder tiefer als die Soll-Temperatur, und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus unterschreitet nicht den Soll-Wert.

d) Die Ist-Temperatur ist gleich der oder tiefer als die Soll-Temperatur, und der Ist-Wert des Kondenswasserniveaus ist geringer als der Soll-Wert.

Vorzugsweise werden nun in Abhängigkeit von den genannten vier Bedingungen folgende Dosierungen vorgenommen:

Bei der Bedingung a) wird über die Dosiereinrichtung 18 eine Kondenswasserportion Q1 zugegeben, die ungefähr zwischen 110 und 200 Gew.% der zur Einhaltung der Soll-Temperatur erforderlichen, je Regelungsperiode zuzugebenden Wassermenge ausmacht; diese Dosiermenge Q1 entspricht mit anderen Worten 110 bis 200, vorzugsweise ungefähr 140 Gew.% der während einer Regelungsperiode im Mittel verbrauchten Wassermenge, das ist also die Summe der verdampften plus der in Verlust geratenen Wassermengen, und wird im betrachteten Fall zweckmässigerweise zu 215 g gewählt. Ausserdem wird bei der Bedingung a) über die Dosiereinrichtung 19 wässrige Ammoniaklösung in einer Dosierportion Q2 zugegeben, die zwischen 30 und 70 Gew.%, vorzugsweise ungefähr 50 Gew.% der im Mittel während einer Regelungsperiode verbrauchten Frischwassermenge ausmacht.

Diese Dosiermenge Q2 beträgt im betrachteten Beispiel vorzugsweise also 2,5 g. Bei entsprechend eingestelltem festem Durchflussquerschnitt der Ventile der Dosiereinrichtungen 18 und 19 kann die gesamte Dosierungsdauer beispielsweise 10 Sekunden betragen, von denen zunächst 0,3 Sekunden lang das Ventil der Dosiereinrichtung 19 öffnet und unmittelbar anschliessend 9,7 Sekunden lang das Ventil der Dosiereinrichtung 18, so dass die zuerst eingegebene Ammoniaklösung durch die folgende Wasserzugabe gut verteilt wird.

Bei der Bedingung b), unter welcher nicht nur das Dampfgemisch, sondern wegen eingetretener Wasserverluste der gesamte Wasserkreislauf zu wenig Wasser enthält, wird über die Dosiereinrichtung 19 aus dem Reservoir 17 wässrige Ammoniaklösung im Überschuss, und zwar in einer der Summe der Dosiermengen Q1 + Q2 entsprechenden Portion, zugegeben, während das Ventil der Dosiereinrichtung 18 gesperrt bleibt. Die erwähnte Menge Q1 + Q2, also im betrachteten Beispiel 217,5 g, ergibt sich aus gerätetechnischen Gründen, weil nämlich einfacherweise mit derselben Dosierdauer von 10 Sekunden wie unter der Bedingung a) gearbeitet wird. Prinzipiell kann natürlich die Dosierportion an wässriger Ammoniaklösung im Falle der Bedingung b) auch so gewählt werden, dass die Menge an zugegebenem frischem Wasser ungefähr gleich der für die Kondenswasserportion unter der Bedingung a) angegebenen Menge ist.

Unter den Bedingungen c) oder d), also wenn die Ist-Temperatur die Soll-Temperatur nicht überschreitet, wird, unabhängig vom Kondenswasserniveau im Zwischenspeicher 16, jeweils lediglich über die Dosiereinrichtung 19 eine Portion Q2, also im betrachteten Beispiel ungefähr 2,5 g, an wässriger Ammoniaklösung zugegeben.

Durch die vorstehend beschriebene intermittierende Regelung wird erreicht, dass einerseits eine Wasserportion im Überschuss immer dann zugegeben wird, wenn die Temperatur zu hoch ist, so dass durch diese Wasserzugabe eine Temperaturerniedrigung erzwungen wird, wobei diese Wasserzugabe bei Vorhandensein eines Wasserverlustes im System nicht aus dem Kondenswasser-Zwischenspeicher, sondern aus dem frischen Wasser in Form einer alkalischen Lösung enthaltenden Reservoir erfolgt; andererseits wird erreicht, dass während jeder Dosierungsdauer, also unter allen möglichen Bedingungen, jeweils wässrige Ammoniaklösung zugegeben wird, welche ausreicht, die Ammoniakverluste zu decken und den pH-Wert des Dampfgemischs auf einem Wert über 7, vorzugsweise auf 9 bis

10, zu halten. Es sei erwähnt, dass auch stets ein gewisser Anteil von Ammoniakdampf durch die Kühleinrichtung kondensiert und mit dem Kondenswasser in die Kammer 1 zurückgeführt wird.

Das beschriebene Verfahren ist nicht auf eine Regelung mit portionsweiser Dosierung beschränkt, sondern lässt sich auch mittels üblicher Zweipunktere gelung oder mittels einer stetigen Regelung durchführen. Gegebenenfalls genügt auch eine Regelung der Kondenswasserzugabe nur als Funktion der Temperatur, wobei also auf eine Messung des Kondenswasser-
niveaus im Zwischenspeicher verzichtet werden kann. Frisches Wasser bzw. wässrige alkalische Lösung wird dann entsprechend dem erfahrungsgemäss ermittelten mittleren Wasserverlust stetig oder intermittierend, beispielsweise mittels eines Behälterwerks, zugegeben. Auch genügt es gegebenenfalls, dafür zu sorgen, dass, unter Verzicht auf ein Reservoir 17, der das Kondenswasser aufnehmenden Zwischenspeicher 16 stets genügend frisches Wasser bzw. genügend alkalische Lösung enthält, so dass man mit dem Zwischenspeicher 16 und der temperaturabhängig geregelten Dosiereinrichtung 18 allein auskommt.

Das Verfahren und die Vorrichtung nach der Erfindung sind mit Erfolg auch auf Dampf gemische anwendbar, die anstelle von Perchloräthylen andere geeignete organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise Trichloräthylen oder 1,1,1-Trichloräthan, für welche die Kondensationsdiagramme in Fig. 2 angegeben sind, ferner Tetrachlormethan, 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan oder Tetrachloräthan. Auch sind

andere durch ein Dampf gemisch bewirkte Behandlungen als die von Aluminiumoberflächen denkbar. Im Falle des betrachteten Verfahrens zur Oberflächenbehandlung von Aluminiumdosen beträgt beispielsweise die Behandlungszeit in der beschriebenen Vorrichtung nur ungefähr 10 Sekunden, d. h. die Förderkette 5 kann mit einer solchen Geschwindigkeit angetrieben werden, dass sich die Aluminiumdosen 6 nur ungefähr 10 Sekunden lang in der Kammer 1 befinden. Anstelle einer Ammoniaklösung, wie beschrieben, kann natürlich, wenn eine flüchtige Base erforderlich ist, auch eine andere geeignete alkalische Substanz verwendet werden, beispielsweise Triäthylamin. Aus praktischen, technischen und preislichen Gründen wird man jedoch beim beschriebenen Ausführungsbeispiel Ammoniaklösung einerseits und Perchloräthylen andererseits
15 verwenden.

Zur Messung der Temperatur in der Kammer hat es sich als zweckmässig erwiesen, den Temperaturfühler, wie beim beschriebenen Ausführungsbeispiel, nicht im Dampfraum, sondern in der siedenden Behandlungsflüssigkeit anzuordnen; es
20 hat sich nämlich gezeigt, dass die dort gemessene Temperatur praktisch jeweils der Temperatur der Dampfphase entspricht.

Schliesslich können der Verdampfungs teil und der Behandlungsteil der Kammer auch getrennt sein, derart, dass der im Verdampfungs teil durch Sieden der Behandlungsflüssigkeit erzeugte Dampf in den Behandlungsteil geleitet wird, wo er, wie beschrieben, in der Kühleinrichtung kondensiert und dem Wasserabscheider mit der nachgeschalteten Dosiereinrichtung zugeführt wird.

FIG. 1

