

Rolf Köhler und Klaus Polthier, Düsseldorf

Einfluß des Flußmittels auf die Emissionen beim Feuerverzinken

Bericht Nr. 81 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V. (GAV)*) und Mitteilung Nr. 100 des Betriebsforschungsinstituts, VDEh-Institut für angewandte Forschung GmbH, Düsseldorf

Ermittlung der festen, gas- und dampfförmigen Emissionen bei Verwendung verschiedener Flußmittel unter Laborbedingungen. Auswertungs- und Analysenverfahren. Vergleich des Rückhaltegrades verschiedener Planfilter für die Feststoffprobenahme.

Influence of the flux on the emissions during hot dip galvanizing

Determination of the solid, gaseous and vapour emissions caused when various fluxes are used under laboratory conditions. Evaluation and analysis methods. Comparison of the separation degree of various plane filters for sampling of solids.

Influence du fondant sur les émissions lors de la galvanisation par trempé

Détermination des émissions solides, gazeuses et à l'état de vapeur se produisant quand divers fondants sont utilisés dans des conditions de laboratoire. Méthodes de dépouillement et d'analyse. Comparaison du degré de retenue de divers filtres plans pour l'échantillonnage de solides.

Beim Feuerverzinken von Stahl entstehen feste, gas- und dampfförmige luftfremde Stoffe, deren Konzentration wesentlich von der Art des bei der Vorbehandlung verwendeten Flußmittels abhängt. Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchung war es, den Zusammenhang zwischen der Flußmittelart und der Emission zu ermitteln. Dabei sollte vor allem geklärt werden, ob bei der Anwendung der angebotenen raucharmen Flußmittel tatsächlich geringere Emissionen entstehen als bei

den bisher meist eingesetzten Flußmitteln, die üblich einen großen Anteil an Ammoniumchlorid enthalten. Da Betriebsuntersuchungen wegen des Zusammenwirkens verschiedener erzeugnispezifischer Einflußgrößen keine vergleichbaren Aussagen erwarten ließen, wurden die Untersuchungen unter stets gleichen und reproduzierbaren Bedingungen an einem Labor-Verzinkungskessel durchgeführt.

Verwendete Flußmittel und Verzinkungsbedingungen

Insgesamt wurden fünf Flußmittel für die Versuche ausgewählt, die mit FM 1 bis FM 5 gekennzeichnet sind. Die im Labor überprüfte chemische Zusammensetzung der Flußmittel ist in *Tafel 1* zusammengestellt.

*) Träger des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.: Deutsche Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e. V. (DGBÖ), Düsseldorf, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Düsseldorf, Bundesverband Draht e. V., Düsseldorf, Verband Deutscher Feuerverzinkereien, Hagen, Preußag AG Metall, Goslar, Metallgesellschaft AG, Frankfurt, Technische Vereinigung für Schraubverbindungen und Gewinderöhre e. V., Düsseldorf, Stahlrohrverband e. V., Düsseldorf.

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Flußmittel
Table 1. Chemical composition of the investigated fluxes

Bestandteil	Flußmittel	FM 1	Raucharmer Flußmittel			Altbeize
			FM 2	FM 3	FM 4	FM 5
ZnCl ₂	%	59,0	78,4	80,4	69,2	
NH ₄ Cl	%	40,4	1,8	1,1	1,0	
NaCl	%	x	x	0,7	0,8	
CaCl ₂	%	x	0,5	0,4	0,4	
KCl	%	x	14,3	17,2	28,2	
LiCl	%	x	3,8	x	x	
Zn	g/l					101
Fe	g/l					109
HCl	g/l					70

x bedeutet nicht bestimmt, da nach Herstellerangabe im Flußmittel nicht enthalten. - %) Massengehalt.

Der Einsatz der Flußmittel geschah entsprechend den Herstellerangaben zur Dichte sowie zur Trockentemperatur und -dauer, die im Text „optimale Bedingungen“ genannt werden (Tafel 2). Bei der Untersuchung zweier

Tafel 2. Mittlere Betriebskennwerte während der Messungen beim Flußmitteleinsatz unter Herstellerangaben
Table 2. Average operating data during the measurements when the fluxes were used according to the specifications of the manufacturers

Kennwert	Flußmittel	FM 1	Raucharmer Flußmittel			Altbeize
			FM 2	FM 3	FM 4	FM 5
Beizbecken						
Säuredichte	g/cm ³	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
Beizdauer	min	15	15	15	15	15
Temperatur	°C	18	20	18	20	20
Spülbecken						
Spüldauer	min	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Temperatur	°C	60	60	60	60	60
Flußmittelbecken						
Laugendichte	g/cm ³	1,30	1,28	1,35	1,33	1,38
Fluxdauer	min	5	5	5	5	5
Temperatur	°C	18	23	18	22	19
Trocknen						
Trockendauer	min	15	5	10	15	5
Temperatur	°C	60	120	100	70	120
Verzinken						
Tauchdauer	min	3	3	3	3	3
Tauchgeschwindigkeit	m/min	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Zn-Badtemperatur	°C	460	460	460	460	460

raucharmer Flußmittel wurden diese Bedingungen jedoch geändert, um eine möglichst betriebsnahe Bewertung zu erreichen. Diese Versuchsreihen wurden unter der Zielsetzung betriebsnaher Einsatzbedingungen hinsichtlich der Flußmitteldichte, der Trockendauer und -temperatur durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluß unterschiedlicher Eintauchgeschwindigkeiten der zu verzinkenden Teile in das Zinkbad untersucht (Tafel 3).

Tafel 3. Betriebskennwerte während der Messungen bei geändertem Einsatz der Flußmittel FM 2 und FM 3
Table 3. Operating data during the measurements when the use of the fluxes FM 2 and FM 3 has been modified

Kennwert	Flußmittel	FM 2	FM 3				
Beizbecken							
Säuredichte	g/cm ³	1,11	1,11	1,11	1,12	1,12	1,12
Beizdauer	min	15	15	15	15	15	15
Temperatur	°C	19	20	20	20	20	20
Spülbecken							
Spüldauer	min	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Temperatur	°C	60	60	60	60	60	60
Flußmittelbecken							
Laugendichte	g/cm ³	1,27	1,27	1,08	1,34	1,34	1,10
Fluxdauer	min	5	5	5	5	5	5
Temperatur	°C	20	20	20	20	20	20
Trocknen							
Trockendauer	min	10	5	5	10	10	10
Temperatur	°C	60	120	120	100	60	100
Verzinken							
Tauchdauer	min	3	3	3	3	3	3
Tauchgeschwindigkeit	m/min	1,9	7,6	1,9	7,6	1,9	1,9
Zn-Badtemperatur	°C	460	460	460	460	460	460

Versuche

Die Versuche wurden an einem Labor-Verzinkungskessel mit 0,25 m² Zinkbadoberfläche vorgenommen (Bild 1). Der Verzinkungskessel war mit einer Blech-

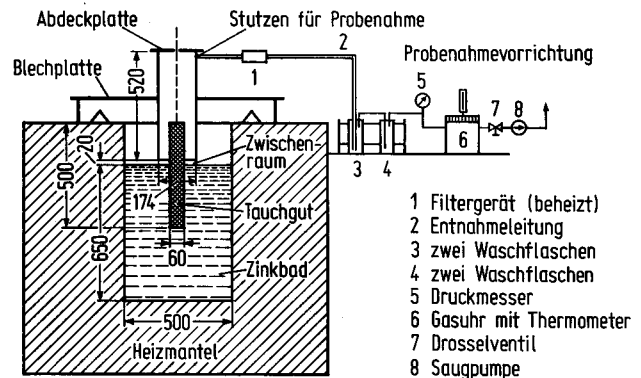


Bild 1. Schematische Darstellung der Versuchsanlage und Probenahmeverrichtung
Figure 1. Schematic representation of the experimental set-up and sampling facility

platte abgedeckt, durch die ein Sammelrohr mit einem Durchmesser von 174 mm und 520 mm Länge geführt wurde. Dieses Rohr wurde so an der Blechplatte befestigt, daß seine Achse in der Mitte des Verzinkungskessels lag und seine Unterkante rd. 20 mm über der Zinkbadoberfläche endete. Während des Verzinkungsvorganges wurden das Sammelrohr durch eine aufgelegte Abdeckplatte verschlossen und die entstehenden Emissionen durch zwei um 90° versetzt angeordnete Stützen, an die zwei gleichartige Probenahmeverrichtungen angeschlossen waren, vollständig abgesaugt.

Dem Verzinkungskessel waren ein Beiz-, Spül- und Flußmittelbad sowie ein Trockenofen vorgeschaltet. Als zu verzinkender Probewerkstoff diente jeweils ein Stahlrohr (St 37) mit einem Außendurchmesser von 60 mm, einer Wanddicke von 3 mm und einer Länge von 500 mm. Nach Abschluß jeder Meßreihe wurde die Blechplatte abgehoben und die Zinkbadoberfläche blankgezogen, um eine Probe ohne Zinkascheanhang zur Beurteilung der Verzinkungsqualität zu erhalten.

Meßverfahren

Zum Messen der Dichte der Beizlösung und des Flußmittelbades wurden Aräometer nach DIN 12791 – Dichte-Aräometer. Grundserien, Ausführung, Justierung und Anwendung, Blatt 1, Ausgabe Mai 1969 – und zur Temperaturmessung Quecksilberthermometer verwendet. Die Temperatur im Trockenofen und die Zinkbadtemperatur wurden mit eingebauten Thermoelementen gemessen und mit Regeleinrichtungen konstant gehalten.

Die Massenkonzentration der festen, dampf- und gasförmigen luftfremden Stoffe wurde in Anlehnung an das in der Neubearbeitung der VDI-Richtlinie 2579 – Auswurfsbegrenzung. Feuerverzinkungsanlagen. Ausgabe Okt. 1974 – empfohlene Meßverfahren ermittelt. Zum Abscheiden der festen Anteile wurde das Abgas durch ein auf 105°C aufgeheiztes Cellulosenitrat- und auch Schwarzband- oder Weißband-Planfilter gesaugt. Die Bestimmung der Feststoffanteile im abgesaugten Abgas geschah nach der VDI-Richtlinie 2066 – Messen von Partikeln. Staubmessungen in strömenden Gasen.

Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung. Übersicht. Blatt 1, Ausgabe Okt. 1975 – und den Empfehlungen des Stahleisen-Betriebsblattes SEB 384 700 – Staubgehaltsmessung in strömenden Gasen. Ausgabe Dez. 1969. Dem Filtergerät sind zur Absorption der dampf- und gasförmigen luftfremden Stoffe vier Fritten-Waschflaschen (Fritten Gr. DI, Waschflasche Gr. 250 ml, Füllung 100 ml) nachgeschaltet worden. Die ersten zwei Waschflaschen waren mit 0,1n-Schwefelsäure und die letzten zwei mit 0,1n-Natronlauge gefüllt.

Die Proben wurden intermittierend nur während der Einzeltauchvorgänge genommen. Die Probenahme begann dabei mit dem ersten und endete mit dem letzten Kontakt des Verzinkungsgutes an der Oberfläche des Verzinkungsbades. Die in der Neubearbeitung der VDI-Richtlinie 2579 erwähnte Umrechnung der Probenahmedauer auf die tatsächliche Tauchzeit konnte daher entfallen.

Auswerte- und Analysenverfahren

Der Feststoffgehalt der abgesaugten Gase und Dämpfe wurde gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden die Planfilter vor und nach der Probenahme gewogen, nachdem sie bei 105°C getrocknet und im Exsikkator abgekühlt waren. Die auf den Planfiltern gesammelten Feststoffe sowie die in den Fritten-Waschflaschen absorbierten luftfremden Stoffe wurden chemisch analysiert. Ammonium und Chlorid wurden dabei photometrisch, Zink, Aluminium, Calcium, Kalium, Natrium und Lithium mit der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

Zum Abscheiden der im Abgas enthaltenen Feststoffe sind vorwiegend Cellulosenitrat-Planfilter verwendet worden. Bei einigen Versuchen wurde jedoch gleichzeitig jeweils ein Planfiltergerät mit einem Cellulosenitrat-Filter und das zweite Gerät mit einem Schwarzband- oder Weißband-Planfilter bestückt. Ziel dieser Versuche war, das Rückhaltevermögen des Filtermediums zu bestimmen.

Erörterung der Meßergebnisse

Der nachfolgenden Beurteilung der gemessenen Emissionswerte ist grundsätzlich voranzuschicken, daß die gewählte Versuchsanlage nicht mit einer Betriebsanlage verglichen werden darf. Die bei der Versuchsanlage entstehenden Emissionen wurden vollständig und ohne Falschluf durch die Meßapparatur geleitet, während bei der Untersuchung von Betriebsanlagen nur ein geringer Anteil der entstehenden und zudem durch Falschluf verdünnten Emission durch die Probenahme erfaßt wird. Diese Zusammenhänge erklären, daß die an der Versuchsanlage gefundenen Emissionskonzentrationen um ein Vielfaches größer sind, als sie tatsächlich in der Betriebspraxis gemessen werden. Sie erlauben dadurch – durchaus im Sinne des Untersuchungsziels – einen besseren Vergleich zwischen dem Emissionsverhalten verschiedener Flußmittel.

Die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen, die unter den Herstellerangaben entsprechenden Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, sind in *Bild 2* zusammengestellt. Die gezeigten Werte sind jeweils Mittelwerte aus vier Einzelmessungen. Aus der Darstellung ist zu erkennen, daß die Gesamtmassenkonzentration der Emission bei Verwendung der raucharmen Flußmittel FM 2 bis FM 4 nur 11 bis 22% des entsprechenden Wertes bei Verwendung des Flußmittels FM 1

beträgt. Auch bei Verwendung von Altbeize (FM 5) als Flußmittel entstanden deutlich geringere Emissionen.

Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß die von Cellulosenitrat-Planfiltern nicht zurückgehaltenen gas- und dampfförmigen Anteile 12 bis 18% der Gesamtemission betragen und nur im Fall des Flußmittels FM 4, das im übrigen die geringste Gesamtemission aufwies, der gasförmige Anteil auf fast 50% anstieg. Die Zusammensetzung der Feststoffe wurde zu 71 bis 89% durch chemische Analysen nachgewiesen. Bei dem nicht nachgewiesenen Massenanteil dürfte es sich unter anderem um in oxidischer Form gebundenen Sauerstoff handeln.

Die in den Emissionen analytisch nachgewiesenen festen, gas- und dampfförmigen Stoffe sind im unteren Teil von *Bild 2* dargestellt. Zink liegt nur in fester Form vor. Ammonium und Chlorid wurden sowohl auf den Filtern wie in den Waschflaschen nachgewiesen.

Die Flußmittel FM 2 und FM 3 wurden durch jeweils drei Meßreihen unter – gegenüber den Angaben der Hersteller – geänderten Einsatzbedingungen geprüft. Die Änderungen betrafen dabei die Trockentemperatur und -dauer, die Flußmitteldichte und die Tauchgeschwindigkeit. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie die Unterschiede im Rückhaltevermögen der verwendeten Planfilter können *Bild 3* entnommen werden. Die Einsatzbedingungen waren aufgrund von Betriebserfahrungen geändert worden, da die Trockentemperatur und die Flußmitteldichte in der Betriebspraxis häufig nicht den Herstellerangaben entsprechen, sondern niedrigere Werte aufweisen. Die Flußmitteldichte kann jedoch ebenso wie die Trockentemperatur im Vergleich zu den Herstellerangaben nicht unbegrenzt herabgesetzt werden, ohne daß die Qualität der Zinküberzüge dadurch beeinträchtigt wird.

Die bei verringerter Flußmitteldichte und Trockentemperatur sowie bei schnellerem Eintauchen des zu verzinkenden Teiles untersuchten Flußmittel FM 2 und FM 3 ergaben erheblich geringere Emissions-Massenkonzentrationen. Die geringste Konzentration wurde bei verringerter Flußmitteldichte zu 16 bis 17% der Werte ermittelt, die bei Einsatz gemäß den Herstellerangaben gegeben sind. Hierfür sind folgende Ursachen maßgebend:

- Bei herabgesetzten Trockentemperaturen verdampft das im Flußmittel enthaltene Wasser langsamer. Dadurch kann im Trockenofen mehr Flußmittel abtropfen. Der verbleibende Flußmittelfilm auf der zu verzinkenden Oberfläche ist dabei dünner, und es entstehen geringere Emissionen.
- Die Emissionen bei einer Tauchgeschwindigkeit von 7,6 m/min sind erheblich geringer als die bei 1,9 m/min Tauchgeschwindigkeit ermittelten Werte. Es kann angenommen werden, daß der Abkochvorgang des Flußmittels aufgrund des schnelleren Eintauchens des zu verzinkenden Teiles im Zinkbad und nicht wie sonst an der Zinkbadoberfläche stattfindet und damit mehr Fest- und Fremdstoffe in der entstehenden Zinkasche zurückgehalten werden.

Der Vergleich der untersuchten Planfilter zeigte, daß das Weißband-Planfilter das bessere Rückhaltevermögen aufwies (*Bild 3 unten*).

Um eine Aussage über die bei den verschiedenen Flußmitteln erreichte Verzinkungsqualität zu erhalten, wurden die Dicke und der Gefügebau der Zinküberzüge untersucht. Dabei konnten aufgrund der optimalen

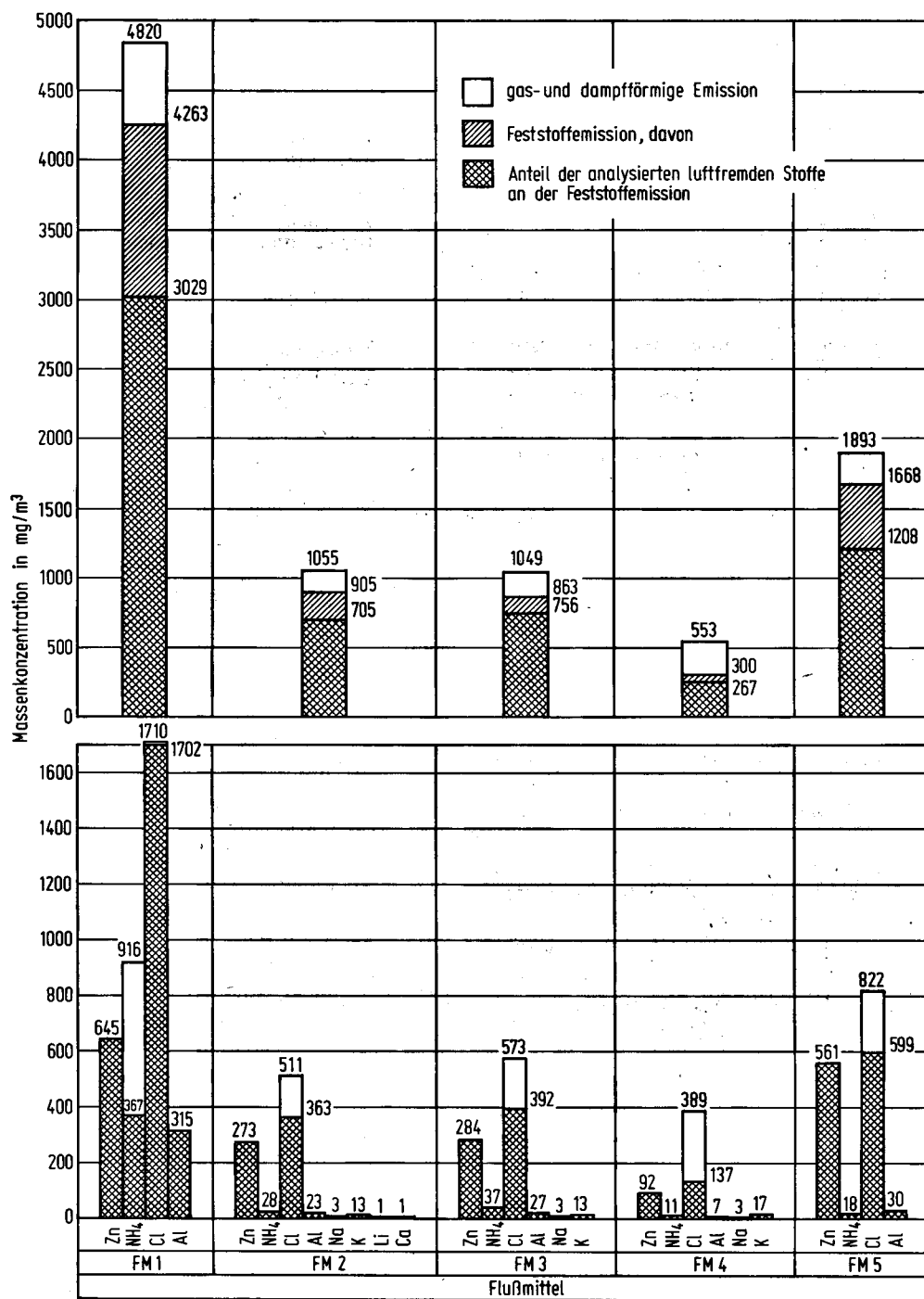


Bild 2. Meßergebnisse beim Einsatz der Flußmittel nach Herstellerangaben

Figure 2. Results measured when the fluxes are used according to the specifications of the manufacturers

Vorbereitung und günstigen Form des Verzinkungsgutes nur unwesentliche Unterschiede in der Schichtdicke festgestellt werden. Das Haftvermögen und der Gefügebau der Zinküberzüge waren bei allen untersuchten Proben gleich. Diese unter besonders sorgfältig eingehaltenen Versuchsbedingungen erzielten Verzinkungsergebnisse können jedoch nicht unmittelbar auf die Praxis übertragen werden. Es muß vielmehr angenommen werden, daß sich im Betrieb infolge ungünstiger Abmessungen, einer nicht so gut möglichen Beizbehandlung und eines in vielen Fällen nötigen langsameren Eintauchens der zu verzinkenden Gegenstände größere Unterschiede ergeben. Dabei ist vor allem damit zu rechnen, daß sich bei Verwendung der weniger aggressiven, raucharmen Flußmittel und von Altbeizen

unverzinkte Fehlstellen bilden. Dies gilt besonders beim Verzinken schwierig gestalteter Teile, für die wahrscheinlich auch weiterhin stärker aggressive Flußmittel mit höherem Ammoniumchloridanteil eingesetzt werden müssen. Außerdem können solche Teile häufig nur sehr langsam getaucht werden, so daß mit einer Reoxidation der Eisenoberfläche beim Tauchen zu rechnen ist, wenn diese nicht ausreichend mit einem wirksamen Flußmittel abgedeckt ist.

* * *

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung durch den Gemeinschaftsausschuß Verzinken (GAV) e. V. durchgeführt; für die Bereitstellung der Mittel, die

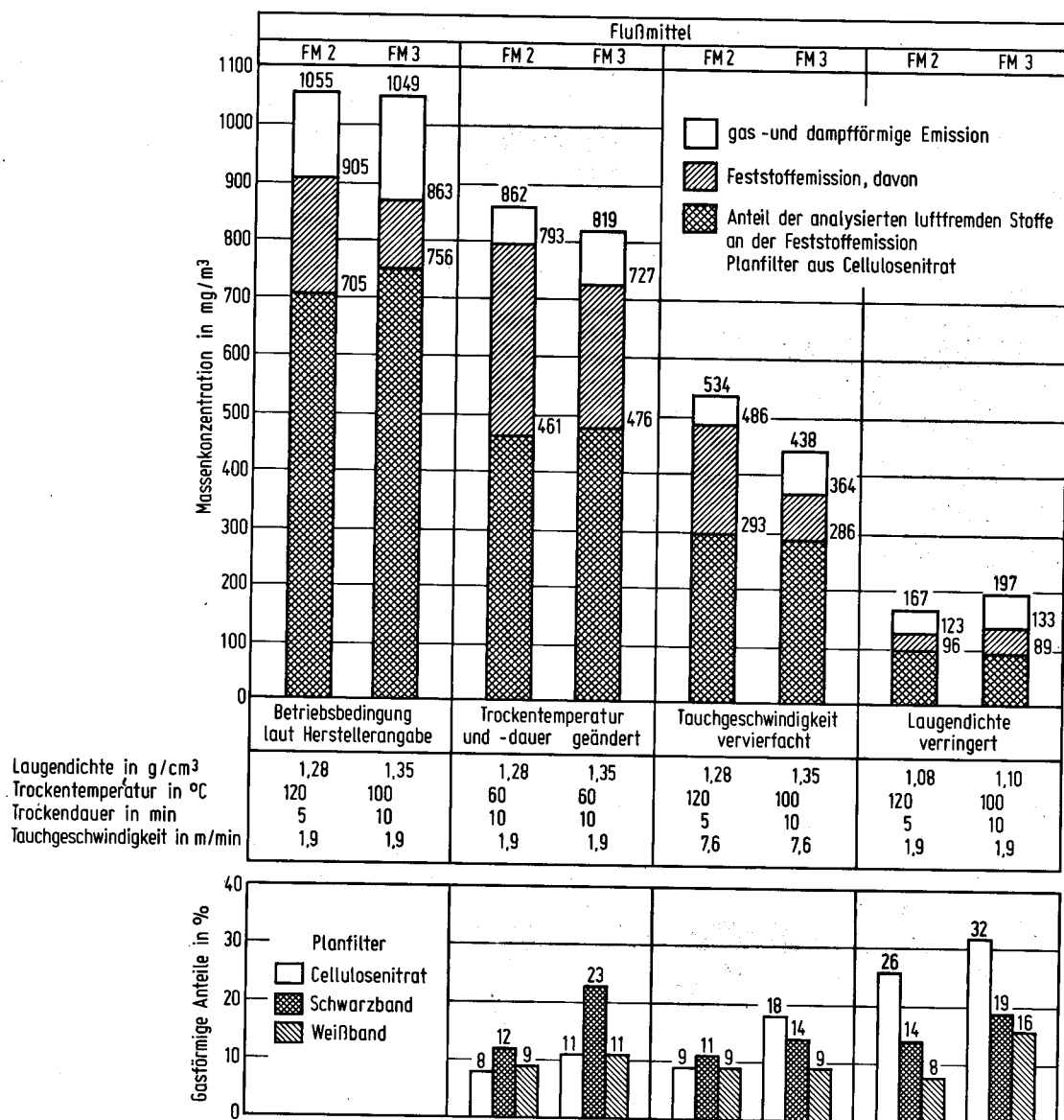


Bild 3. Meßergebnisse beim Einsatz der Flußmittel FM 2 und FM 3 unter geänderten Einsatzbedingungen
Figure 3. Results measured when the fluxes FM 2 and FM 3 are used under modified conditions

fachliche Unterstützung und Anregungen sei den beteiligten Stellen gedankt.

Zusammenfassung

Messungen im Laboratoriumsmaßstab haben ergeben, daß bei Verwendung raucharmer Flußmittel mit niedrigem Ammoniumchloridgehalt deutlich geringere Emissionen auftreten als bei konventionellen Flußmitteln. Die geringsten Fremdstoff-Massenkonzentrationen ergaben sich bei entsprechend den Herstellerangaben eingestellten optimalen Einsatz- und Betriebsbedingungen während des Einsatzes des Flußmittels FM 4. Dieses Flußmittel hat im Vergleich zu den raucharmeren Flußmitteln FM 2 und FM 3 außerdem einen niedrigeren Zinkchloridgehalt, der eine weitere Verminderung der Emissionen bewirkt. Zwischen den beiden raucharmeren Flußmitteln FM 2 und FM 3 traten nur geringfügige Unterschiede auf. Die Emissionen waren annähernd gleich und betrugen etwa ein Viertel derjenigen bei Einsatz des konventionellen Flußmittels FM 1.

Die höchsten Massenkonzentrationen ergaben sich bei Verwendung des in der Praxis am häufigsten eingesetz-

ten Flußmittels FM 1. Auch die hergestellte Altbeize FM 5 führte zu geringeren Emissionskonzentrationen. Dabei sind allerdings nur die während des Verzinkungsvorganges entstehenden Emissionen, jedoch nicht die im Trockenofen verdampfenden Stoffanteile meßtechnisch erfaßt worden.

Die vergleichenden Untersuchungen haben gezeigt, daß die raucharmeren Flußmittel diese Bezeichnung zu Recht tragen und daß die bei der Verwendung dieser Flußmittel entstehenden Emissionen im Vergleich zu den Emissionen der Flußmittel FM 1 und FM 5 deutlich geringer sind.

Summary

Measurements in the laboratory resulted in considerably less emissions when "smokeless" fluxes with low ammonium chloride content are used instead of conventional fluxes. The least emission mass concentrations were obtained, when the flux FM 4 was used under optimum application and operating conditions adjusted according to the specifications of the manufac-

turers. In addition, this flux has a lower zinc chloride content than smokeless fluxes FM 2 and FM 3, allowing a further reduction of the emissions. The two smokeless fluxes FM 2 and FM 3 revealed only slight differences. The emissions were approximately identical and amounted to about 25% of those obtained when the conventional flux FM 1 was used.

The highest mass concentrations were found with the flux FM 1 most frequently used in industrial operation.

Also the waste acid FM 5 led to less emission concentrations. However, only the emissions during the galvanizing process have been measured and not the parts evaporating in the drying oven.

The comparative investigations showed that the smokeless fluxes have this designation for good reasons and that the emissions produced when using these fluxes are considerably less than those with the fluxes FM 1 and FM 5.