

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Anmeldenummer: GM 359/2009
(22) Anmeldetag: 10.06.2009
(24) Beginn der Schutzdauer: 15.09.2009
(45) Ausgabetag: 15.11.2009

(51) Int. Cl.⁸: .

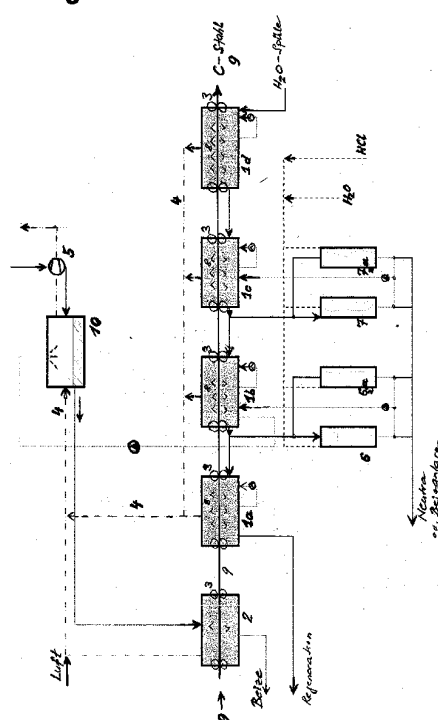
(73) Gebrauchsmusterinhaber:
JIRENEC KARL ING.
A-2344 MARIA ENZERSDORF (AT)
KLADNIG WOLFGANG DIPL.ING. DR.
A-1190 WIEN (AT)

(72) Erfinder:
JIRENEC KARL ING.
MARIA ENZERSDORF (AT)
KLADNIG WOLFGANG DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR ERZIELUNG HOCHREINER BANDOBERFLÄCHEN VON WARMBAND-GEBEIZTEM C-STÄHLEN UND VON EDELSTÄHLEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachreinigung von gebeizten Metallbändern, sowohl solcher aus Chlorwasserstoffbeizen (HCl_1) wie in Verwendung bei C-Stählen, als auch solchen aus Edelstahlbeizen, wo man üblicherweise mit einem Gemisch aus Salpetersäure (HNO_3) und Flußsäure (HF) beizt, wobei im Prinzip unabhängig vom Beizmedium das Stahlband (9) nach dem Beizprozess in einer mehrstufigen Spülanlage (Kaskadenspülung) (1a, 1b, 1c, 1d) vom anhaftenden Beizmedium durch Tauchen oder Aufsprühen von Spülflüssigkeit, insbesondere Wasser gereinigt wird. Die nunmehr gesammelten Spülflüssigkeiten werden über eine eigens angebrachte Sammelleitung in einer weiteren Reinigungsstufe mittels eines Ionentauschers oder eines Ionentauschersystems (6, 6a, 7, 7a) gereinigt, indem die im Spülbad enthaltenen gelösten Verunreinigungen, wie Eisen (Fe), sowie Stahllegierungsbestandteile, wie Ni, Cr, Mn, V, Zn, Ti, Cu, vornehmlich, in unterschiedlichen Mengen selektiv entfernt werden, wonach das gesammelte derart gereinigte Lösungsvolumen wieder in den Spülkreislauf rückgeführt werden kann.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von gebeizten Metallbändern oder metallischem Stückgut, wie Drahtrollen oder sonstige Metallteile (kurz das Beizgut), aus warm gewalzten Stahlwerks-Prozessstufen. Es kann angewendet werden nach dem Beizprozess in üblicherweise mehrstufigen Spülanlagen zur Entfernung von am Beizgut anhaftenden Resten von Beizmedium durch Tauchen oder Aufsprühen von Spülflüssigkeit, üblicherweise reinem Wasser oder auch deionisiertem (enthärtetem) Wasser, aus einem den Spülstufen zugeordneten Sammelbehälter über eine Anordnung von Einströmvorrichtungen, wie Düsen, mittels Pumpen auf das frisch gebeizte Beizgut (oder sonstige gebeizten Teile), wobei aus den einzelnen Spülstufen über einen Nebenstrom aus der Spülflüssigkeit kontinuierlich ein Teil der mit dem Beizgut eingeschleppten Verunreinigungen mittels eines Ionentauschers oder mehrerer Tauschersysteme entfernt wird.

[0002] Die Erfindung gilt grundsätzlich in metallurgischer Hinsicht für Teile aus gesondert zu betrachtenden Beizprozessen für C-Stahl oder Teilen aus C-Stahl als auch für solche aus Edelstahl (rost- und säurebeständiger Stahl), wobei letztere einerseits hoch legierte (üblicherweise mit Mehranteilen an Chrom und Nickel), als auch solche mit Sonderstrukturen, wie ferritische, austenitische und martensitische Stähle zu betrachten wären, welche allesamt speziellen Beizprozessen unterzogen werden, die im gleichen Verfahrensschema auch einer derartigen Nachbehandlung nach dem Beizprozess unterworfen werden, zur Vermeidung anhaftender Rückstände am fertigen Beizgut.

[0003] Beizprozesse müssen notwendigerweise eingesetzt werden zur Entfernung von Zunder, der nach dem Warmwalzprozess am Stahlband (Warmband) sich durch Luftoxidation ausgebildet hat und zur Rostbildung an der gesamten Stahloberfläche führt. War früher für C-Stähle das Beizen mit Schwefelsäure der meist angewandte Prozess, so konnte dies heute durch die Entwicklungstätigkeit der Beiztechnologie der Ruthner Industriebau in Wien und der Einführung und bisher weltweiten Verbreitung von Salzsäure als Beizmedium ersetzt werden. Nebst wesentlich höherer Beizgeschwindigkeit hat sich die Salzsäure vor allem durch die Erzielung verbesserter Oberflächenqualität ausgezeichnet. Als größte Errungenschaft hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und umweltgerechter Produktionstechnik muss die technisch einwandfreie und verhältnismäßig leichte Rückgewinnung des Beizmediums Salzsäure über einen thermischen Prozess gesehen werden, dem sogenannten Pyrohydrolyse - oder Sprühröstprozess, der mittlerweile in ca. 600 Technologiestandorten weltweit seine Anwendung gefunden hat. Analog wird heute auch dort wo in der Edelstahlbeize mittels Chemikalienlösungen gebeizt wird (Salpeter-/Flusssäure-Gemische als auch Flusssäure alleine oder mittels Fentoxbeizlösungen oder elektrochemischer Zusatzmethoden) das Beizgut nach der Behandlung Oberflächen gereinigt. Auch hier kann die in dieser Anmeldung beschriebene Methode, eben der Nachreinigung der Spülwässer mittels Ionentauscher-behandelter Spülmedien seinen Einsatz finden.

[0004] Die Beiztechnik unterscheidet kontinuierliche Verfahren (sogenannte Kontibeizen) im Gegensatz zu Stückgutbeizen oder Drahtbeizen. Sie unterscheidet ferner horizontale Beizanlagen solchen mit vertikaler Konstruktionsweise, wie z.B. bei Drahtbeizen fallweise gehandhabt. Beizanlagen werden üblicherweise mehrstufig gebaut. Die Beizsäure (das Beizmedium) fließt in den modernen mehrstufigen Beizanlagen entgegen der Laufrichtung des Beizgutes (also z.B. das Stahlband) von einer Beizstufe in die andere Beizstufe. Dabei verringert sich die Konzentration an Beizmedium im Gegenzug kontinuierlich, d.h. es handelt sich hier um einen Gegenstromprozess mit höchster Konzentration an Beizmedium in der letzten Beizstufe, zur Erzielung ausgeglichener Oberflächenqualität am Beizgut. Moderne Kontibeizanlagen werden drei- bis fünfstufig ausgeführt. Demnach erfolgt die Auffrischung mittels Beizsäure in der letzten Beizstufe und die Entnahme der Beizsäure in der ersten Beizstufe (Gegenstromprinzip). Im wesentlichen gilt diese Prozessführung für sämtliche Beizprozesse, also sowohl bei C-Stählen als auch bei Edelstählen.

[0005] Über Beiztechnologien wird in zahlreichen Patentschriften im Detail berichtet, zur Litera-

turübersicht über sämtliche Beizprozesse sei die folgende Literaturangabe empfohlen: Rafael Rituper: „Beizen von Metallen“, Eugen Leuze Verlag, D-7969 Saulgau/Württemberg, Auflage 1993, 512 Seiten.

[0006] Als Beizprozess ist somit die Technik der Auflösung von Beizzunder zu sehen. Als Beizzunder betrachtet man Mischungen aus verschiedenen Eisen-Sauerstoff-Strukturen welche in schichtförmigem Aufbau an der Metalloberfläche nach dem Warmbehandlungsprozess via Sauerstoffoxidation am heißen Metall sich ausbilden und die man unterscheidet in:

[0007] Hämatit (Fe_2O_3) - Eisenoxid - an der äußeren Oberfläche

[0008] Magnetit (Fe_3O_4) oder Eisen (II-III) Mischoxid ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) innerhalb der Mitte der Oxidstrukturen und

[0009] Wüstit (FeO) oder Eisensuboxid - im inneren Kern, d.h. am nächsten zur metallischen Oberfläche - dem Eisen.

[0010] Als Mechanismus der Verunreinigungsbildung während des Beizprozesses an den Oberflächen des frisch gebeizten Beizgutes aus Eisenwerkstoff muss der Transport von zweiwertig und dreiwertig gelöstem Eisen, Fe^{2+} und Fe^{3+} an der Metalloberfläche, entstanden aus dem Beizprozess selbst gesehen werden, wie folgt (Gleichungen 1,2,3):

[0011] Gleichung 1: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} = 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

[0012] Gleichung 2: $\text{FeO} + 2 \text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

[0013] Gleichung 3: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2 \text{FeCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$

[0014] Demnach ist zu erkennen, dass durch den Säureangriff (Beispiel HCl) aus den unterschiedlichen Oxidstrukturen sowohl Eisen (II) als auch Eisen (III) in Lösung gegangen sind. Übliche Säurekonzentration beim Beizprozess von C-Stahl ist 18 Gew % HCl Lösung.

[0015] Reste solcher Elemente, also Fe^{2+} und Fe^{3+} in Form hydrolysierter chloridischer Salze sind in unterschiedlichen Mengen, je nach Abquetschbedingungen am Stahlband, angehaftet geblieben und bleiben am Band noch immer bei dessen Auslauf aus der letzten Beizstufe haften. Um diese mit dem Band ausgeschleppten Beizsäurereste von der Bandoberfläche zu entfernen wird das Stahlband in einer nachgeschalteten mehrstufigen Spülanlage vom ausgeschleppten Beizmedium gereinigt. Dies erfolgt als Stand der Technik in einer Gegenstromspülung, wobei um einen optimalen Reinigungseffekt zu erzielen, die Spülung in mehreren Stufen (Kaskaden) durchgeführt wird. Das für die Reinigung der Bandoberfläche erforderliche Spülwasser (Kondensat oder IAT-Wasser) (=deionisiertes Wasser) fließt im Gegenstrom gesehen in die letzte Spülstufe zuerst, dann entgegen der Bandlaufrichtung von einer Spülstufe in die andere. Die Entnahme von nunmehr verunreinigtem Spülwasser erfolgt damit in der ersten Spülstufe, dort herrscht demnach die höchste Konzentrationsbelastung an Verunreinigungen aus dem Beizbetrieb.

[0016] Mehrstufige Spülanlagen werden meistens als Tauch-, Spül- und Druckspülanlagen ausgeführt, wobei das Spülmittel, also Wasser, unter Druck bzw. Hochdruck auf die Bandoberfläche aufgesprüht wird. Der Vorteil einer DüsenSpülung liegt darin, dass das Spülmittel gleichmäßig auf die Bandoberfläche aufgebracht wird und die Bandoberfläche optimal benetzt wird. Damit ist nebst einer besseren Reinigung auch ein besserer Spülwirkungsgrad erreicht.

[0017] Insgesamt muss betont werden, dass speziell bei herkömmlichen Spülanlagen der Wasserverbrauch ein beträchtlicher ist und dass natürlich Maßnahmen getroffen werden müssen durch optimale Gestaltung der Behälter unter Aufbringung an Spülmittel den Verbrauch niedrig zu halten.

[0018] Das mit dem Beizgut (dem Band oder den zu beizenden Teilen) aus der letzten Beizstufe eingeschleppte Beizmedium wird in die Gegenstromspülanlage eingetragen und im Gegenstrom zur Bandlaufrichtung von Stufe zu Stufe mit Spülwasser behandelt. Als Hauptverunreinigungen sind bei C-Stählen Fe(II)- und Fe(III)-Chloride zu sehen, sowie HCl aus dem Beizmedium. Bei Edelstahlbeizen sind es HNO_3 und/oder HF, ferner Fe(II) und Fe(III), sowie bis zu ho-

hen Prozentanteilen die Haupt- und Nebenlegierungsanteile Cr, Ni, Mn, V, Ti, Al, Zn, Cu, sowie auch noch weitere Elemente in geringsten Mengen.

[0019] Mit zunehmender Spülung werden diese Anteile ausgetragen und der pH der Waschlösung steigt einsprechend von Werten um pH 6 bis zu Werten auf pH 7.

[0020] Durch die Verringerung der freien Säurekonzentration (also z.B. HCl) im Spülwasser kommt es ab einem kritischen pH-Wert (Grenz pH, d.h. um pH 7) zur Hydrolyse des im Waschwasser gelösten Fe(II) und Fe(III). Dabei spielen sich folgende chemische Reaktionen ab (Gleichungen 4,5):

[0021] Gleichung 4: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$

[0022] Gleichung 5: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$

[0023] Daneben spielen sich durch den Einfluss des Luftsauerstoffes folgende Reaktionen ab (Gleichungen 6,7):

[0024] Gleichung 6: $2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

[0025] Gleichung 7: $2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$

[0026] Die Chemie der Hydrolyse von Eisen Ionen ergibt nun:

[0027] den Fällbereich für Fe-II: im pH - Bereich: 5,8 bis 8,2

[0028] den Fällbereich für Fe-III: im pH - Bereich: 2,2 bis 7,0

[0029] Der Fällbereich hängt weiters von der Temperatur, der Verweilzeit und auch von Art und Gehalt an Fremdionen ab.

[0030] In stärker saurem Bereich, also in den Spülstufen 1,2,3,4 (s.Fig.1) wird demnach die Bildung an Fe-II bevorzugt sein, die Bildung an Fe-III Ionen somit nicht so stark ausgebildet sein, da durch die elektrochemische Wirkung an der blanken Stahloberfläche gemäß Gleichung 8:

[0031] Gleichung 8: $\text{Fe}^0 + 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- = 3 \text{Fe}^{2+}$

[0032] Fe-III zu Fe-II rückgebildet wird.

[0033] Der kritische Bereich für die Hydrolyse der Fe-III-ionen findet in der letzten Spülstufe statt, bedingt durch den vermehrten Zutritt an Luftsauerstoff (es wird durch eine Art Wasserstrahlpumpeneffekt Luft mitgerissen welche z.T an der Bandoberfläche haftet) womit gemäß Gleichungen 6 und 7 nunmehr vermehrt es zur Fe-III-ion-Bildung und dessen Hydrolyse kommt, was sich an typisch auftretenden Verfärbungen des Bandes unter Bildung komplexer Oxidationsprodukte der Art $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ und Ausbildung verschiedener Verfärbungen an der Oberfläche kommt.

[0034] Üblicherweise müssen derart frisch gebeizte Oberflächen durch eine nachgeschaltete Ölung vor weiterem schädlichen Einfluss des Luftsauerstoffes geölt werden, wie z.B. bei der Kontibeize von Coils üblich.

[0035] Das gegenständliche, hier dargestellte Verfahren bietet nun insgesamt eine Lösung dieser allgemein auftretenden Probleme an, eine Hydrolyse, wie oben beschrieben, einfach zu vermeiden.

[0036] Diese Aufgabe wird durch die gegenständliche Erfindung dadurch gelöst, dass der in der Spülflüssigkeit leicht zu hydrolysierende gelöste Eisenanteil mittels eines Ionenaustauschers, insbesondere in den kritischen Spülstufen kontinuierlich ausgeschieden wird, unter Eliminierung des Eisenanteils aus dem Spülwasser und Vermeidung von Verfärbungen an der Bandoberfläche des fertig gebeizten Bandes.

[0037] Die im Austauscher enthaltenen Harze sind solche, welche einerseits geeignet sind im schwach sauren Milieu zu bestehen und dies auch im Langzeitbetrieb, ferner scheiden sie nebst dem Eisen natürlich auch andere Schwermetallionen, wie Ni, Co, Cr, usw. ab, ferner im

Mischbettbetrieb auch solche, die den amphoteren Elementen zugezählt werden, wie Mn, Al, Ti, usw., zur Erzielung einer einwandfreien Oberflächenqualität.

[0038] In technologischer Hinsicht wird dem Spülwasser ein Teilstrom entnommen, der kontinuierlich über den Kationentauscher (oder das System an Ionentauschern) geleitet wird. Die derart gereinigte Spülflüssigkeit, nunmehr frei von gelöstem Eisen, aber auch von weiteren Legierungsbestandteilen, fließt wieder in die letzte und vorletzte Spülstufe zurück. Zusätzlich kann in dieses regenerierte Spülmedium auch zusätzlich Frischwasser zugeleitet werden, vor allem zum Auffüllen des durch Verdunstung verloren gegangenen Wasseranteils.

[0039] Die spezifische Anordnung an Austauschern wird von Fall zu Fall noch zu erwägen sein, vor allem was die Tauscherkapazität betrifft, in Abhängigkeit vom Anteil an Belastung (Ionenanteil) im jeweiligen Spülwasser, sowie was die Erwartung an zu erwartender Lebensdauer des Harzes betrifft. So kann auch durchaus mit zwei parallel geschalteten Anlagen, jeweils eine im Stand-by-Betrieb gefahren werden, die andere im Betrieb, um immer eine frische Harzoberfläche für den einwandfreien Betrieb gewährleistet zu haben (s. Fig. 1).

[0040] Ähnlich gelagert ist die Tendenz zur Eisenhydroxidbildung gemäß den oben dargestellten Mechanismen auch bei der Beize von Edelstahloberflächen (hoch legierte, vornehmlich Cr, Ni enthaltende Stähle) zu sehen, dies trotz unterschiedlicher Mechanismen der Beizvorgänge selbst.

[0041] Als gängige Edelstahlbeizen fungieren solche bestehend aus Flusssäure (HF)-und Salpetersäure (HNO₃)-Gemischen, mit Konzentrationen von 8 - 10 Gew% HNO₃ und 4-5 Gew% HF. Der Chemismus des Edelstahlbeizens ist komplex und in all seinen Details noch nicht völlig erforscht. Wesentlich im Prozessablauf ist einerseits die Lösung von Walzzunder, der hier allerdings unterschiedlichen Aufbau als bei C-Stählen aufweist, unter einerseits Herauslösen der dabei gebildeten Oberflächenoxide, vornehmlich des Fe₂O₃ zu gelöstem Fe(NO₃)₃, andererseits dem direkten Oberflächenangriff an das metallische Eisen, gemäß:

[0042] Gleichung 9: $\text{Fe}^0 + 6 \text{H}^+ + 6(\text{NO}_3)^- = \text{Fe}^{3+} + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NO}_3)^-$

[0043] Die Wirkung der Flusssäure ist hinsichtlich ihrer komplexierenden Eigenschaft gegenüber Metallen und Schwermetallen unter Ausbildung von FeF₃, sowie den Hauptlegierungsbestandteilen, CrF₃, NiF₃ zu verstehen. Eine Vielzahl an komplexen Gleichgewichtsvorgängen, also der Ausbildung von Nitrat-Metallkomplexen, Fluorid-Metallkomplexen, sowie Hydrolyse-Komplexen ergibt letztlich durch Hydrolyse die Ausbildung der jeweiligen Metallhydroxyde, also Hydroxyde von Fe, Cr, Ni unterschiedlicher Zusammensetzung. Letztere werden im Spülprozess, ähnlich wie oben am Beispiel der C-Stahlbeize beschrieben, mit steigendem pH Wert zur Seite der Hydrolyseprodukte hin verschoben, wie in Gleichung 10 dargestellt:

[0044] Gleichungen 10: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ sauerer Bereich

[0045] und dann: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}^+$ Neutralbereich

[0046] Die Entfernung der metallhaltigen Lösungen aus den Spülwässern soll auch hier durch die Wirkung von Ionentauschern geschehen, vorausgesetzt solchen die im besagten Medium HF, HNO₃ auch hinsichtlich des Harzes stabil sind.

[0047] Somit sollen in der gegenständlichen Erfindung die Grundlagen der Anordnung von Ionentauschern zur Entfernung von Metallen und Schwermetallen aus Spülwässern jeweils technologisch in Analogie, C-Stahlbeize und Edelstahlbeize, betrachtet werden. Dies auch auslegungstechnisch gesehen in der jeweilig richtigen Auswahl des Harzes und den jeweilig geeigneten Dimensionierungen der Harzbette gemäß dem Durchsatz an Beizgut, also der Jahrestonnage und den speziellen Beizbedingungen, wie Art an Ionen und deren Konzentrationen. Im Folgenden soll am Beispiel einer C-Stahl Beize der Prozess der gegenständlichen Erfindung dargestellt werden, weil dies industriell gesehen auch die wirtschaftlich bedeutendste Anwendung darstellt:

[0048] Die Aufgabe der gegenständlichen Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Ziel die Nachteile welche bei der Nachbehandlung von gebeizten Metallbändern

(oder auch Metallteilen ganz allgemein) auftreten, zu vermeiden. Insbesondere soll die Bildung von Oxidationsprodukten welche durch Hydrolyse von Eisensalzen (Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen im Spülwasser) entstehen, sowie die entsprechenden Hydrolysereaktionen der Stahllegierungs-Nebenbestandteile, welche allesamt zu Ablagerungen auf der Metalloberfläche führen, mittels Entfernung mit Ionentauschern vermieden werden.

[0049] Der Prozess einer kontinuierlichen Spülung, nachgeschaltet nach einer C-Stahl Coil-Flachbeizanlage, soll in Fig. 1 ausgeführt und dargestellt werden:

[0050] Darin zu erkennen ist eine horizontale Anordnung von 4 Spülstufen, alle mit Abdeckung versehen, durch welche das kontinuierlich laufende Stahlband (9) hindurch gezogen wird (1a, 1b, 1c, 1d). Jeweils beim Eintritt und beim Austritt einer solchen Spülstufe wird mittels Abquetschwalzen (3) aus mit säureresistentem Gummi beschichteten Stahlrollen die Stahlbandoberfläche von anhaftenden Anteilen der Spülflüssigkeit (Wasser mit Anteilen an HCl und gelöstem Eisen) befreit. Vorgeschaltet diesen Spülstufen ist noch eine Auslaufwanne des Stahlbandes aus der Beize, ebenfalls versehen mit Abquetschwalzen, wo eine letzte Behandlung der frisch gebeizten Stahlbandoberfläche mit verdünnter Salzsäure erfolgt, zum Vermeiden des Übertritts von gelösten Eisen-Anteilen in die Spülstufen. Die über den Spülbehältern befindliche Luft wird mittels Absaugung (Absaugleitung 4 mit Absaugventilator 5) vor deren Austritt ins Freie von anhaftenden Anteilen an Salzsäure im Kondensattank (10) befreit. Das gesammelte Kondensat wird wiederum in den Behälter (2) rückgeführt. Das Spülmedium, IAT-(=deionisiertes) Wasser, wird dem gebeizten Stahlband über Spritzdüsen aufgesprüht, die sich innerhalb der Stufen 1a, 1b, 1c, 1d befinden. Für das Abscheiden der gelösten Metallanteile wird eine bestimmte Teilmenge des Spülwasservolumens kontinuierlich aus den Spülstufen über die Kationen-Austauscher (6) (7) geleitet und dabei vom Eisen und den Legierungsneben-elementen befreit. Die so gereinigte Spülflüssigkeit welche praktisch Fe-frei ist fließt wieder zurück in den Spülprozess. Ein Merkmal der Erfindung besteht darin, dass das beim Regenerieren des Ionentauschers mittels Salzsäure anfallende saure Eluat, welches das ausgeschiedene Fe wiederum als Chlorid führt, in die Beizanlage (eventuell nach Aufkonzentrierung) wiederum rückgeführt werden kann und somit auch eine Maßnahme zur Vermeidung von HCl-Verlusten darstellt (Beizsäureverschleppung). Auch wird mit derartiger Rückführung von Regeneratlösung auch ein Teil des durch Verdunstung entwichenen HCl Anteils, welcher über eine Gaswaschanlage aufgefangen werden kann, ebenfalls mit dessen Rückführung in den Beizprozess der entstandene HCl- und H_2O -Verlust wettgemacht. Damit soll eine Art von geschlossenem Kreislauf zur Erhöhung der Betriebseffizienz und zur Kosteneinsparung führen.

[0051] Die Kationentauscher arbeiten im Stand-by-Betrieb, wobei jeweils eine Tauscheranlage (6 und 7) arbeitet und die andere (6a und 7a) gleichzeitig regeneriert wird und umgekehrt.

[0052] Ein weiteres Merkmal der Erfindung besteht darin, dass das Band (das Beizgut, ganz allgemein) vor dem Eintritt in die Spülanlage einer Säurevorbehandlung (2 in Fig.1) mit reiner Frischsäure (ohne Eisengehalt) unterzogen wird. Diese Frischsäure muss entsprechend der Beizleistung laufend dem Beizprozess zugesetzt werden zur Einhaltung konstanter Betriebsbedingungen. Die dabei entstehende Eisenmenge beträgt zwischen 30 - 60 g/l. Unter diesen Bedingungen tritt das frisch gebeizte Metallgut in die erste Spülstufe (1a) ein. Durch diese Vorbehandlung wird das Säure/Fe-Verhältnis (HCl/Fe) in der Spülflüssigkeit zu Gunsten der Säure verschoben. Damit wird auch in den folgenden Stufen der Fe-Gehalt abgesenkt, wodurch eine Erhöhung der Wirksamkeit dieser Spülstufen eintritt.

[0053] Der gesamte Prozess kann somit auch als ein geschlossener Kreislauf betrachtet werden und bestimmt damit auch die Umweltverträglichkeit und die Nachhaltigkeit des Gesamtkonzeptes, abgesehen von ökonomischen Vorteilen, also Einsparung an Salzsäure, an Wasser, und rein theoretisch könnten auch die anfallenden Anteile an gelöstem und abgespültem Eisen wieder einer Verwertung rückgeführt werden.

[0054] Als zu berechnendes Ausführungsbeispiel soll nun die Behandlung von C-Stahl Typ ST-2 Stahlband der VA Stahl mit einer Jahresbeizleistung von angenommenen 400.000 t Walzleistung betrachtet werden. Diese sollen nun zum Beizen und Oberflächenreinigen weiter zu

behandeln sein:

[0055] Die Stahlband-Dicke soll 2,5 mm betragen und die Bandbreite 1600 mm. Als Betriebszeit wird ein 3-Schichtbetrieb mit theoretischer Jahresbetriebszeit von 8760 Stunden in Betracht gezogen.

[0056] Bei einer Annahme von 10% Stillstandszeiten (Wartung- und Reparaturarbeiten) ergibt sich eine realistische Betriebszeit von 7884 Stunden p.a. Vorgesehen soll eine 3-stufige Beizanlage sein, mit geschlossenem Kreislauf.

[0057] Unter theoretischer Berücksichtigung des Zunderanteiles und der Löseeffizienz in der HCl-Beize ergibt sich ein theoretischer Beizverlust von 0,365 Gew% Fe, bezogen auf die Bandoberfläche. Die mittlere Bandgeschwindigkeit berechnet sich unter Berücksichtigung verschiedener Geschwindigkeits-bestimmender Parameter wie Zunderablösegeschwindigkeit, Turbulenzen, Beiztemperaturen, und ergibt einen Wert von ca. 30 m/min (0,5 m/sec) an Band-Durchlauf-Geschwindigkeit, welcher durchaus üblich ist. Dieser Wert bedingt nun die Auslegung der Dimensionierung der Beizeanlagen.

[0058] Aus der Berechnung der Ausschleppung, sowie der durch die spezifische Reaktion-senthalpie entstehenden Oberflächenerwärmung während des Beizvorganges errechnet sich ein Beizverlust von 10 kg HCl/h und ein Verdunstungsverlust von 830 kg H₂O/h. Ferner errechnet sich für diese Beizanlage ein gesamter Beizverlust von rund 200 g Fe/h.

[0059] Die Bandreinigung soll nun anhand der in Fig.1 dargestellten Anlage einer Spritzspüle weiter betrachtet werden. Unter Berücksichtigung aller Parameter wie Waschwasser- und HCl-Verluste über die Abluftanlage, Rückführung an Wasser und HCl in den geschlossenen Kreislauf aus dem Luftwäscher lassen sich Wirkungsgrade in den einzelnen Spülstufen errechnen. Die daraus erfolgte Bilanzierung der Stoffströme, vornehmlich des Eisen- und HCl-Anteils ist in Fig.2 dargestellt. Diese zeigt im Diagramm den Zusammenhang der Abnahme der Eisen und Salzsäureanteile in den einzelnen Spülstufen, hier gerechnet über 5 Spülstufen mit IAT-Wasser (Deionisat), aber ohne Kationenaustauschereinsatz.

[0060] Fig.3 wiederum zeigt die Abnahme der Eisenkonzentrationen jetzt mit dem Einsatz von Kationenaustauschern, jeweils in der Spülstufe 2 und in der Spülstufe 3. Die Eisenkonzentration verringert sich nunmehr um rund 1 Potenzfaktor. Die dabei auftretenden Stoffströme der Umwälzung aus den Spülstufen (2 und 3) in die jeweiligen IAT-Anlagen betragen rund 600 l/h. Die Anlagen werden periodisch mit verdünnter Salzsäurelösung regeneriert, mit einer Regenerat-leistung von 250 l/h.

[0061] Die beispielhaft dargestellte Säurebeize und Spüle mit 5 Spülstufen wurde explizit im Rechenbeispiel gewählt, während im Beschreibungsteil von 4 Stufen die Rede ist. Ganz allgemein soll dieser Erfindungsgedanke auch auf eine unbestimmte Anzahl an Spülstufen angewendet werden können, wobei die Anzahl von 4 oder 5 Stufen die technologisch meist übliche ist. Wichtig sei der Hinweis auf die Reinigung der ionenbelasteten Spülwässer mittels Ionentauschern, welche jeweils in der vorletzten (n-1) oder vor-vorletzten Spülstufe (n-2) zur Anwendung kommen sollen.

BESCHREIBUNG DER FIGUREN:

Fig. 1:

Spüle einer C-Stahl Conti-Beizanlage: Spülwannen (1a, 1b, 1c, 1d), letzte Beizwanne (2), Abquetschrollen (3), Abluftleitung (4), Absaugventilator (5), Ionentauscher (6, 6a, 7, 7a), Sprühdüsen (8), C-Stahl-Endlosband (9), Kondensattank (10).

Fig. 2:

(1) HCl-Gehalt [g/l] in den einzelnen Spülstufen

(2) Fe-Gehalt [g/l] in den einzelnen Spülstufen

Fig. 3:

(1) HCl-Gehalt [g/l] in den einzelnen Spülstufen

(2) Fe-Gehalt [g/l] in den einzelnen Spülstufen (ohne IAT)

(3) Fe-Gehalt [g/l] in den einzelnen Spülstufen (mit IAT)

Ansprüche

1. Verfahren zur Nachreinigung von gebeizten Stahlteilen die aus dem Beizprozess kommend einer Spüle mit Spülmittel ausgesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass Kationentauscher im Bereich der Spülanlagen überschüssige Eisenanteile aus dem Spülmedium eliminieren und damit unerwünschte Hydrolysevorgänge an der Stahloberfläche ausgelöst durch gelöste Fe(II)- und Fe(III)-Anteile verhindert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachbehandlung für den Bereich der C-Stahlbeize und ebenso für alle Arten von Edelstahlbeizen anwendbar ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kationentauscher nach deren Beladung mit Eisen durch nachträgliches Regenerieren mit Salzsäure wieder gebrauchsfähig gemacht werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass auch weitere Legierungsbestandteile, wie Ni, Cr, Mn, V, Zn, Ti, Cu, Mo, aus C-Stählen aber auch aus Edelstählen durch die Wirkung der Ionentauscher eliminiert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülmittel im Kreislauf geführt wird und es zu keinen Materialverlusten kommt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die verdampften Säureanteile aus dem Spülprozess zusammen mit dem Wasserdampf in einer geeigneten Vorrichtung kondensiert und aufgefangen werden und derart gesammelt in einer eigenen Vorstufe zum Vorreinigen des Beizgutes vor dem Eintritt in die Spülstufen herangezogen werden.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

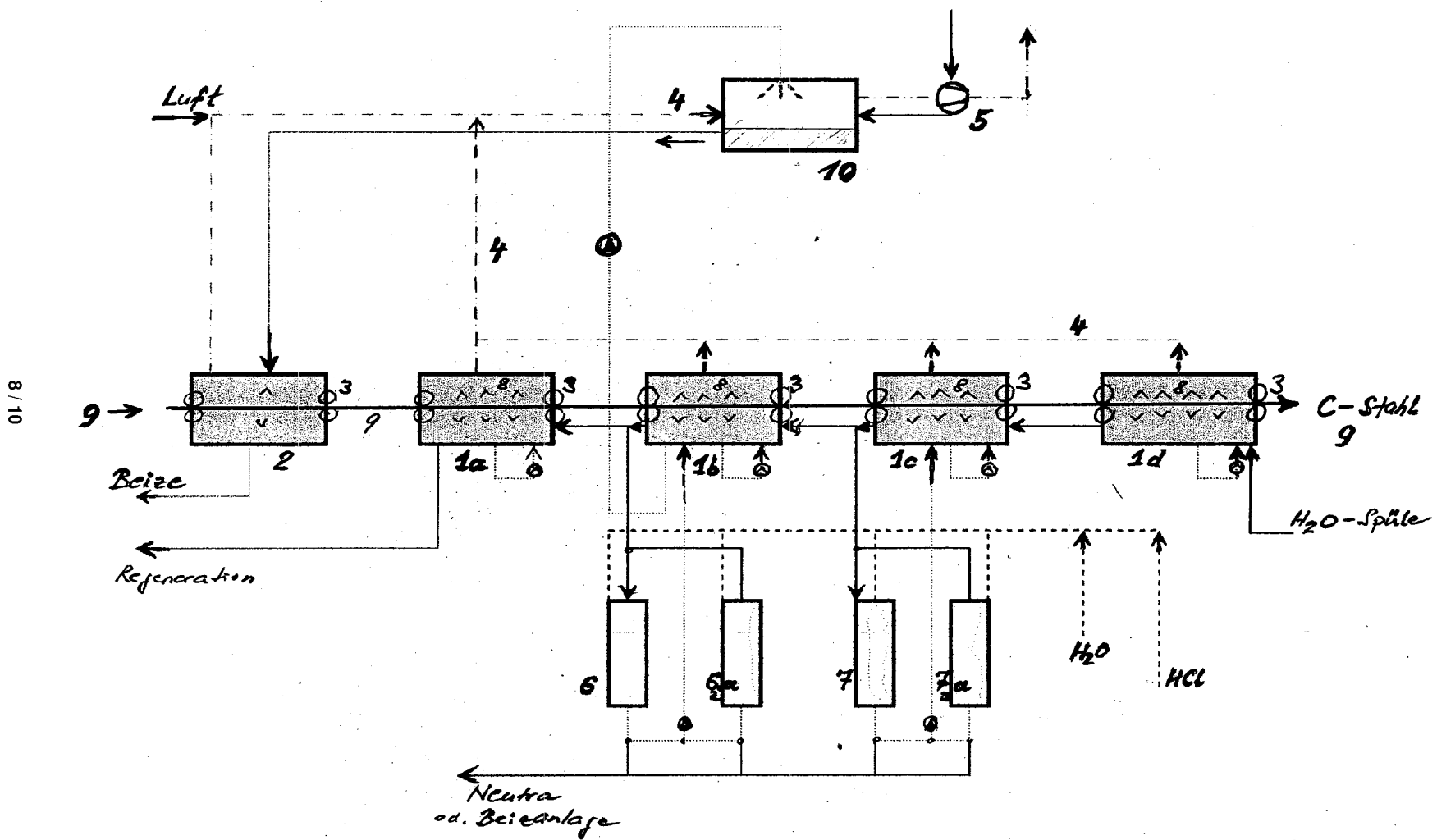


Fig. 2: HCl und Fe-Konzentration in den Spülstufen mit Säurewaschstufe ohne IAT in Spülstufe 2 und 3

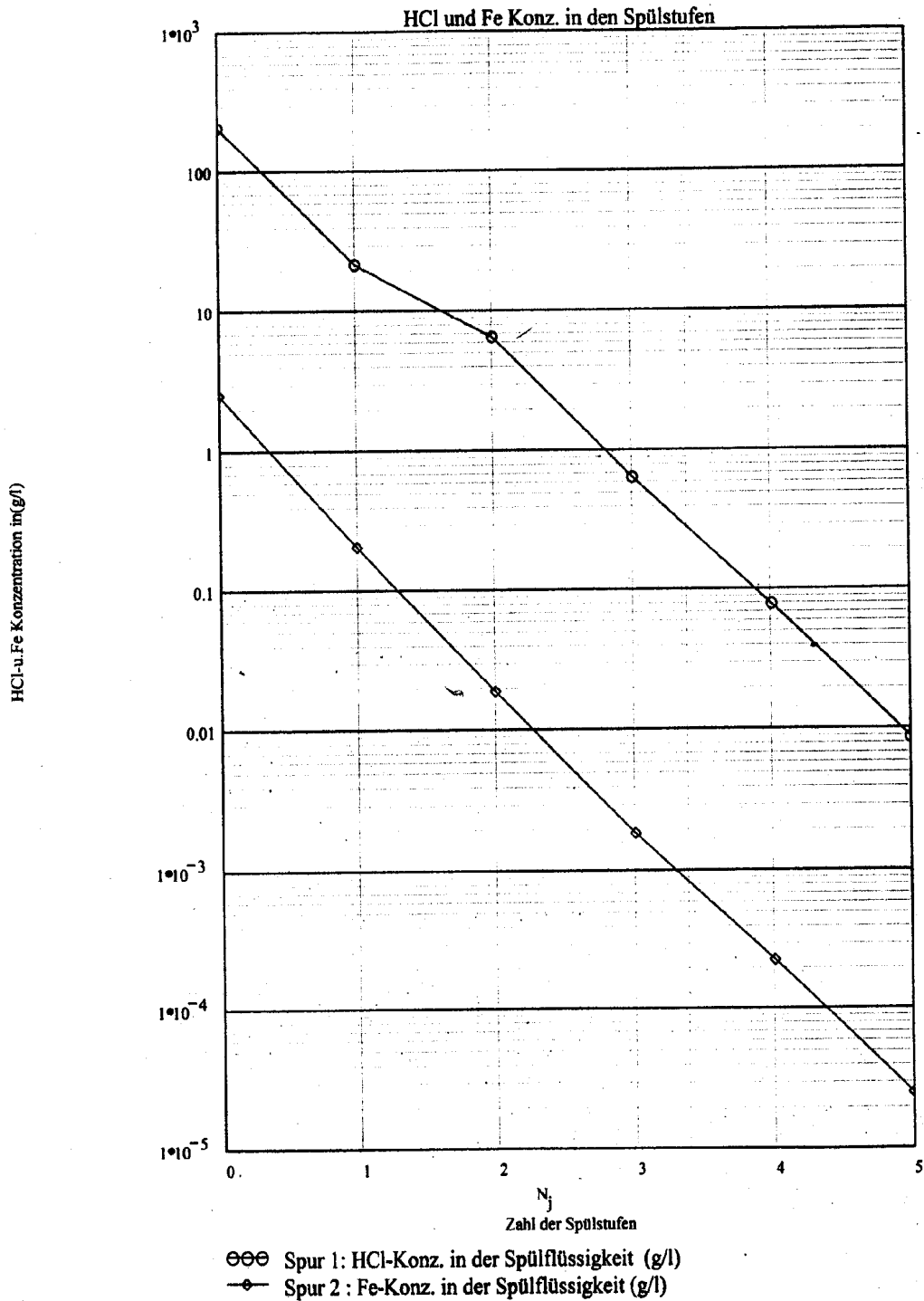


Fig. 3: Fe^{3+} oder Fe^{2+} -Ionen- und HCl-Konzentration in den Spülstufen mit und ohne IAT-Fe-Ausscheidung in Stufe 2 und 3

