

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 707 668 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.1996 Patentblatt 1996/52

(51) Int Cl.⁶: **C23G 3/02**, C23G 1/00,
C23G 1/02, C23G 1/08

(21) Anmeldenummer: **94924237.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/02205

(22) Anmeldetag: **05.07.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/02080 (19.01.1995 Gazette 1995/04)

(54) VERFAHREN ZUR NACHBEHANDLUNG VON GEBEIZTEN STAHLPRODUKTEN, INSBESONDERE VON GEBEIZTEM C-STAHL-WARMBAND

PROCESS FOR THE SUBSEQUENT TREATMENT OF PICKLED STEEL PRODUCTS, IN
PARTICULAR FOR PICKLED CARBON STEEL HOT STRIPS

PROCEDE DE TRAITEMENT POSTERIEUR DE PRODUITS EN ACIER DECAPE, NOTAMMENT
DE FEUILLARDS LAMINES A CHAUD EN ACIER ORDINAIRE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR LU SE

(74) Vertreter: **Schweinzer, Friedrich**
Stattegger Strasse 18
8045 Graz (AT)

(30) Priorität: **08.07.1993 AT 1345/93**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 938 214 **US-A- 4 361 444**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(73) Patentinhaber:
Andritz-Patentverwaltungs-Gesellschaft m.b.H.
A-8045 Graz (AT)

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 137 (C-0821) 5. April 1991 & JP,A,03 020 486 (KOBELITE LTD) 29. Januar 1991
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 446 (C-1098) 17. August 1993 & JP,A,05 098 466 (EBARA YUJIRAITO KK) 20. April 1993
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 331 (C-321) 25. Dezember 1985 & JP,A,60 159 124 (NIPPON KOKAN KK) 20. August 1985

(72) Erfinder:

- **KARNER, Wilhelm**
A-3032 Eichgraben (AT)
- **JIRENEC, Karl**
A-2344 Maria-Enzersdorf (AT)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 707 668 B1

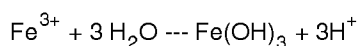
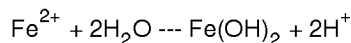
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von gebeiztem C-Stahl-Warmband durch Aufbringen von Wasser in Durchlaufspülanlagen.

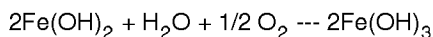
Es ist bekannt, daß zur Entfernung von Zunder Stahlmaterial in Säuren gebeizt wird. Als Beizmedium wird in den meisten modernen Beizanlagen Salzsäure eingesetzt. Nach dem Beizprozeß muß die Oberfläche des Materials, z.B. die Oberfläche eines Warmbandes, von den Resten der anhaftenden Beizsäure befreit werden. Dies erfolgt in der Regel in Durchlaufspülanlagen, wie beispielsweise einer mehrstufigen Gegenstromspülanlage, welche in den meisten Fällen als Druckspritzeanlage ausgebildet ist.

Die mit dem Band aus der letzten Beizstufe ausgeschleppte Beizsäure wird in die Spülanlage eingetragen und im Gegenstrom zur Banddurchlaufrichtung von Sektion zu Sektion mit Spülwasser behandelt. Dadurch kommt es zu einer definierten Konzentrationsabstufung an Salzsäure und Eisenionen in den einzelnen Spülsektionen. Im Spülwasser befinden sich im wesentlichen folgende Stoffe: Fe(II)-, Cl- und H⁺-Ionen. Durch die H⁺-Ionenkonzentration ist der Säuregehalt des Spülwassers festgelegt. Dieser Säuregehalt wird zweckmäßiger als pH-Wert angegeben, welcher als negativer dekadischer Logarithmus der H⁺-Ionenkonzentration definiert ist.

Durch eine Verringerung der Säurekonzentration im Spülwasser (z.B. durch fortschreitende Verdünnung) steigt der pH-Wert der Spülflüssigkeit an. Ab einem bestimmten kritischen pH-Wert kommt es zu einer Hydrolyse der im Spülwasser befindlichen Eisenionen, d.h. es laufen folgende gekoppelte Reaktionen ab:



Das zweiwertige Eisenhydroxid Fe(OH)₂ wird durch Luftsauerstoff sehr leicht zum dreiwertigen Eisenhydroxid Fe(OH)₃, oxidiert:



Der Ablauf dieser Hydrolysereaktionen ist vom pH-Wert und stark von der Temperatur abhängig. Abgesehen von diesen physikalisch-chemischen Einflußgrößen sind die Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen zeitabhängig. Erfahrungsgemäß liegt der kritische Zeitwert des Auftretens von Hydrolysereaktionen bei ca 30 Sekunden.

Unter normalen Betriebsbedingungen in einer der Beizanlage nachgeschalteten Spülanlage liegt die Verweilzeit des Bandes weit unterhalb der kritischen Zeit,

ab der die Hydrolysereaktionen einsetzen können. Somit ist die Abscheidung von Hydrolyseprodukten auf der Bandoberfläche nicht möglich.

Tritt aber bedingt durch eine Betriebsstörung im Beizbetrieb ein Bandstillstand auf, so ist, wenn die Dauer dieser Störung den kritischen Zeitwert der Hydrolysereaktionen erheblich überschreitet, eine Abscheidung von Hydrolyseprodukten auf der Bandoberfläche unvermeidlich. Diese Abscheidung findet vornehmlich in den letzten beiden Spülsektionen der Spülanlage statt, in denen durch fortschreitende Verdünnung der pH-Wert bereits am meisten angestiegen ist. Die Abscheidung von Hydrolyseprodukten auf der Materialoberfläche, auch Hydrolyseflecken genannt, verringern die Qualität des erhaltenen Produkts. In vielen Fällen ist stark von Hydrolyseprodukten verunreinigtes Material für eine Weiterverwendung nicht geeignet. Die Verbesserung der Nachbehandlung von gebeizten Stahlprodukten in Hinblick auf günstige hydrolysehemmende Bedingungen ist daher ein für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes wichtiges technisches Problem.

Um Hydrolysereaktionen in Spülanlagen nach Beizanlagen für Stahlprodukte zu vermeiden, sind mehrere Verfahrensweisen bekannt:

In einer Methode zur Vermeidung der Hydrolysereaktionen wird die Spülflüssigkeit gekühlt. Durch die Kühlung wird aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Hydrolysereaktionen eine geringfügige Anhebung der kritischen Hydrolysezeit erreicht.

Erfahrungsgemäß beträgt der Faktor für die Anhebung der kritischen Hydrolysezeit ca 2, d.h. nach ca 60 Sekunden Bandstillstand kommt es zur Ausbildung von Hydrolyseprodukten. Da jedoch eine Betriebsstörung meistens wesentlich länger als 60 Sekunden dauert, ist mit dieser Methode keine wesentliche Verringerung der Bildung von Hydrolyseflecken zu erreichen.

In einer weiteren Methode zur Vermeidung der Hydrolysereaktionen werden der Spülflüssigkeit Chemikalien zugesetzt, die die Hydrolysereaktionen inhibieren. Mit dem Zusatz von Chemikalien erreicht man einen wesentlich besseren Effekt als mit der Kühlung des Spülwassers, allerdings verursachen die Zusätze bei der Aufbereitung der Spülwässer in Neutralisationsanlagen Probleme, wie z.B. die Erhöhung des CSB-Wertes im Abwasser.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, unter Umgehung der Nachteile der oben genannten Methoden bei der Nachbehandlung von gebeizten Stahlprodukten, insbesondere von gebeiztem C-Stahl-Warmband, in Durchlaufspülanlagen die Bildung von Hydrolyseprodukten auf der Oberfläche der Produkte zu vermeiden und dadurch die Qualität der Oberfläche zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß in zumindest eine Spülsektion der Spülanlage Kohlenoxid (CO₂) eingeblasen wird. Es konnte auch hier festgestellt werden, daß durch das Einblasen von Kohlendioxid in die Spülsektionen bei einem Bandstill-

stand die Bildung von Hydrolyseflecken auf der Oberfläche von gebeizten Stahlprodukten völlig verhindert werden konnte. Durch das Einblasen von Kohlendioxid entstehen im Spülwasser Carbonat-(CO_3^{2-}) und Hydrogencarbonationen (HCO_3^-), welche zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes der Hydrolysereaktion in Richtung der Ausgangsprodukte hin führen. Zusätzlich bewirkt das Einblasen von Kohlendioxid natürlich ebenfalls eine Reduktion des Sauerstoffgehaltes, wodurch die Oxidation von Fe(II)-Ionen gehemmt wird.

In vorteilhafter Weise wird die Aufgabe weiters dadurch gelöst, daß ein Gemisch von Inertgas, z.B. Stickstoff oder Edelgas, und Kohlendioxid eingeblasen wird. Durch die Kombination der sauerstoffverdrängenden Wirkung der eingeblasenen Gase sowie der chemischen Wirkung von Kohlendioxid wird die Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens noch erhöht.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird vorteilhafterweise das Inertgas und/oder Kohlendioxid in die letzte Spülsektion der Spülanlage, vorzugsweise in die letzten zwei Spülsektionen, eingeblasen. In der letzten bzw. den beiden letzten Spülsektionen ist die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung von Hydrolyseprodukten aufgrund des durch die fortschreitende Verdünnung bereits angestiegenen pH-Wertes des Spülwassers am wahrscheinlichsten und daher das Einblasen von Inertgas und/oder Kohlendioxid an diesen Stellen zur Vermeidung von Hydrolyseflecken sowie zu einer daraus resultierenden Verbesserung der Qualität der Oberfläche des Produktes besonders günstig.

In vorteilhafter Weise wird die Aufgabe weiters dadurch gelöst, daß das Inertgas und/oder Kohlendioxid kontinuierlich zugeführt wird. Durch eine kontinuierliche Zufuhr des zum Einblasen in die Spülsektionen eingesetzten Gases, währenddessen das gebeizte Stahlprodukt die Spülanlage durchläuft, ist eine dauerhafte Vermeidung der Abscheidung von Hydrolyseprodukten und damit eine Verbesserung der Oberflächenqualität gewährleistet.

Alternativ dazu kann aber auch vorgesehen sein, daß das Inertgas und/oder Kohlendioxid diskontinuierlich zugeführt wird. Bei einer diskontinuierlichen Zuführung wird das eingesetzte Gas erst bei einem z.B. durch eine Betriebsstörung bedingten Bandstillstand zugeführt und damit die Abscheidung von Hydrolyseprodukten verhindert. Im Vergleich zu einer kontinuierlichen Zuführung kann damit die Menge des eingesetzten Gases verringert werden. Die Auswahl einer der beiden Methoden zur Zuführung des eingesetzten Gases kann auch von der Beschaffenheit sowie von der Infrastruktur der Anlage bestimmt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird das eingesetzte Gas oberhalb der Spülflüssigkeit eingeblasen. Durch ein Aufblasen des Gases von oben ist eine gleichmäßige Verteilung des Gases in den Spülsektionen, welche für eine sichere Vermeidung der Abscheidung von Hydrolyseprodukten notwendig ist, sichergestellt.

In einer anderen vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird das eingesetzte Gas in die Spülflüssigkeit eingeblasen. Durch diese Maßnahme wird eine im Vergleich zum Einblasen von oben noch verstärkte Verteilung und Durchmischung des Gases in den Spülsektionen erreicht. Darüberhinaus erreicht man damit auch eine verbesserte Verdrängung des in der Spülflüssigkeit gelösten Sauerstoffes bzw. chemische Unterbindung der Hydrolysereaktionen gleichmäßig im gesamten Flüssigkeitsvolumen der Spülflüssigkeit.

Die Erfindung soll nun in der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert werden. Dabei zeigt die Fig. 1 schematisch eine Anlage mit Gaseinblasung in die letzten zwei Behälter der Spülsektion und Fig. 2 zeigt beispielhaft und schematisch eine Anlage mit Gasumwälzung.

Die vier aufeinanderfolgenden Spülstufen sind in beiden Figuren in der Reihenfolge wie sie vom gebeizten Band 5 durchlaufen werden mit den Bezugszeichen 1,2,3 und 4 bezeichnet. Vor, zwischen und nach den vier Spülbehältern 1,2,3 und 4 sind Paare von Abquetschwalzen 6 angeordnet. Das Spülwasser wird in jedem der vier Spülbehälter 1,2,3 und 4 mittels je einer Umwälzpumpe 7 umgewälzt, wobei es über Spritzrohre 8 auf das Stahlband 5 aufgebracht wird.

Um nun bei einer Störung in der Anlage mit Stillstand des Bandes 5 die letzten beiden Spülbehälter 3 und 4 mit Inertgas, Kohlendioxid oder einer Mischung davon fluten zu können, ist ein Abgasventilator 9 bei der vorletzten Spülstufe 3 vorgesehen, der die über der Spülflüssigkeit befindliche Luft über eine Leitung 12 absaugt. Über Leitungen 10 wird das Inertgas, das Kohlendioxid oder die Mischung dieser beiden Gase zu den Behältern 3 und 4 zugeführt und in die Spülbehälter 3 und 4 über die Einbringungsöffnungen 19,20 eingeblasen. Vorzugsweise ist eine Verbindungsleitung 11 zwischen den beiden Behältern 3 und 4 vorgesehen.

Die Einbringungsöffnungen 19 befinden sich oberhalb des Flüssigkeitsniveaus der Spülflüssigkeit in dem jeweiligen Spülbehälter 1,2,3 oder 4 und sind vorzugsweise, ebenso wie der Abgasventilator 9 und die Leitungen 10, derart dimensioniert, daß der Behälter in kürzester Zeit, vorzugsweise innerhalb maximal 20 Sekunden, vollständig mit dem eingeblasenen Gas gefüllt werden kann. Unter vollständiger Füllung wird dabei eine Füllung mit dem Gas bis auf einen Restgehalt von etwa 1 Vol% Sauerstoff verstanden.

Unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Spülflüssigkeit im jeweiligen Behälter 1,2,3 oder 4 gelegene Einbringungsöffnungen 20 für das eingeblasene Gas sind besonders vorteilhaft für die Einbringung von Kohlendioxid, das sich in der Spülflüssigkeit zum Teil lösen kann und damit auch die Hydrolysereaktion auf chemischem Weg unterbindet.

Das Spülwasser wird vorzugsweise dem letzten Spülbehälter 4 über eine Leitung 13 zugeführt, dann in Form einer Gegenstrom-Kaskaden-Spülanlage über

Verbindungsleitungen 14 von der letzten Spülstufe 4 bis zur ersten Stufe 1 geleitet und von dort über eine Leitung 15 abgezogen.

In Fig. 2 sind gleiche Anlagenteile mit den gleichen Bezugszeichen wie in Fig. 1 bezeichnet. Der Abgasventilator 9 ist nun jedoch bei der ersten Spülstufe 1 vorgesehen und über die Leitungen 10 sowie die Einbringungsöffnungen 19, 20 wird jedem Spülbehälter 1,2,3 und 4 Inertgas, Kohlendioxid oder eine Mischung davon zugeführt.

Bei jedem Spülbehälter 1,2,3 und 4 ist ein Umwälzgebläse 16 und eine Umwälzleitung 17 für die darin befindliche Atmosphäre vorgesehen. Die einzelnen Spülbehälter 1,2,3 und 4 sind wiederum über die Leitungen 11 verbunden.

Über Leitungen 18 sind die externen Umwälzleitungen für das Spülwasser der letzten drei Spülbehälter 2,3 und 4 miteinander verbunden.

Ausführungsbeispiele:

Frisch gebeizte C-Stahl-Warmbänder der Qualität St 37-2 wurden mit einem HCl-haltigen Spülwasser in Normalatmosphäre (Luft) durch Besprühen behandelt, wobei die Gesamt-HCl-Konzentration 0,2 g/l bzw. 0,02 g/l betrug. Die Temperatur der Spülflüssigkeit betrug zwischen 60 und 80° C.

Nach einer Behandlungsdauer von ca 30 Sekunden traten bereits erste Hydrolyseflecken auf der Bandoberfläche (Ausbildung von sichtbaren Hydrolyseprodukten) auf. Mit zunehmender Behandlungsdauer verstärkte sich dieser Effekt, d.h. das Entstehen der Hydrolyseprodukte nimmt stark zu. Die Bandoberfläche verfärbt sich über hellbraun zu dunkelbraun.

Die Versuche wurden anschließend mit dem gleichen Material und unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wobei aber durch das Einblasen von Stickstoff in den Spülbehälter darin eine inerte Atmosphäre geschaffen wurde. Selbst bei extrem langen Behandlungszeiten von 10 Minuten konnte keinerlei Verfärbung der Bandoberfläche festgestellt werden, sie behält ihren metallisch hellgrauen Glanz.

Derselbe vorteilhafte Effekt wie im vorigen Versuch ergab sich auch bei einer Einblasung von Argon in den Spülbehälter unter sonst gleichen Voraussetzungen und Bedingungen. Ein zusätzlicher Vorteil bei Argon ist darin zu sehen, daß dessen Dichte größer ist als jene von Luft oder Stickstoff, so daß ein Eindringen von Falschluff in den Spülbehälter aufgrund dieses Dichteunterschiedes vermieden oder zumindest minimiert werden kann.

In einem weiteren Versuch wurde unter den selben Voraussetzungen und Bedingungen wie bei den vorherigen Versuchen Kohlendioxid eingeblasen, wobei sich der selbe vorteilhafte Effekt ergab.

Auch bei einer Einblasung eines Kohlendioxid - Edelgas - Gemisches, wobei die Versuchsbedingungen und Parameter wie bei den zuvor beschriebenen Versu-

chen gewählt waren, konnte die Bildung von Hydrolyseflecken auf der Oberfläche verhindert werden.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachbehandlung von gebeizten Stahlprodukten, insbesondere von gebeizten C-Stahl-Warmband, durch Spülen mit Wasser in Durchlaufspülanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß in zumindest eine Spülsektion (1,2,3 oder 4) der Spülanlage Kohlendioxid eingeblasen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Inertgas, z.B. Stickstoff oder Edelgas, und Kohlendioxid eingeblasen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid in die letzte Spülsektion (4) der Spülanlage eingeblasen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid in die letzten zwei Spülsektionen (3,4) eingeblasen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid kontinuierlich zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid diskontinuierlich zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid oberhalb der Spülflüssigkeit eingeblasen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid oder Gemisch aus Inertgas und Kohlendioxid in die Spülflüssigkeit eingeblasen wird.

Claims

1. Process for post-treatment of pickled steel products, in particular pickled, hot carbon steel strip, by rinsing with water in continuous rinsing plants, characterised by the fact that carbon dioxide is blown into at least one rinsing section (1,2,3, or 4) of the rinsing plant.
2. Process according to claim 1, characterised by the

fact that a mixture of inert gas, for instance nitrogen or rare gas, and carbon dioxide is blown in.

3. Process according to claims 1 or 2, characterised by the fact that carbon dioxide or a mixture of inert gas and carbon dioxide is blown into the last rinsing section (4) of the rinsing plant. 5
4. Process according to claim 3, characterised by the fact that carbon dioxide or mixture of inert gas and carbon dioxide is blown into the last two rinsing sections (3, 4) of the rinsing system. 10
5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterised by the fact that the carbon dioxide or mixture of inert gas and carbon dioxide is continuously fed. 15
6. Process according to one of the claims 1 to 4, characterised by the fact that the carbon dioxide or mixture of inert gas and carbon dioxide is discontinuously fed. 20
7. Process according to one of the claims 1 to 6, characterised by the fact that the carbon dioxide or mixture of inert gas and carbon dioxide is blown in above the rinsing liquid. 25
8. Process according to one of the claims 1 to 6, characterised by the fact that the carbon dioxide or mixture of inert gas and carbon dioxide is blown into the rinsing liquid. 30

Revendications

1. Procédé de post-traitement de produits en acier décapés, surtout de bande chaude en acier au carbone, par le rinçage à l'eau dans des installations de rinçage en continu (1,2,3, ou 4), caractérisé en ce que de l'oxyde de carbone se trouve insufflé dans au moins une des sections de rinçage (1,2,3 ou 4). 35 40
2. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce qu'un mélange de gaz inerte, par exemple de l'azote ou de gaz rare, et de dioxyde de carbone se trouve insufflé. 45
3. Procédé selon revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou bien le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone, se trouve insufflé dans la dernière section de rinçage (4) de l'installation de rinçage. 50
4. Procédé selon revendication 3, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou bien le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone, se trouve insufflé dans les deux dernières sections de rinçage 55

(3, 4) de l'installation de rinçage.

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone se trouve alimenté en continu.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone se trouve alimenté en discontinu.
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone se trouve insufflé au-dessus du liquide de rinçage.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone ou le mélange de gaz inerte et de dioxyde de carbone se trouve insufflé dans le liquide de rinçage.

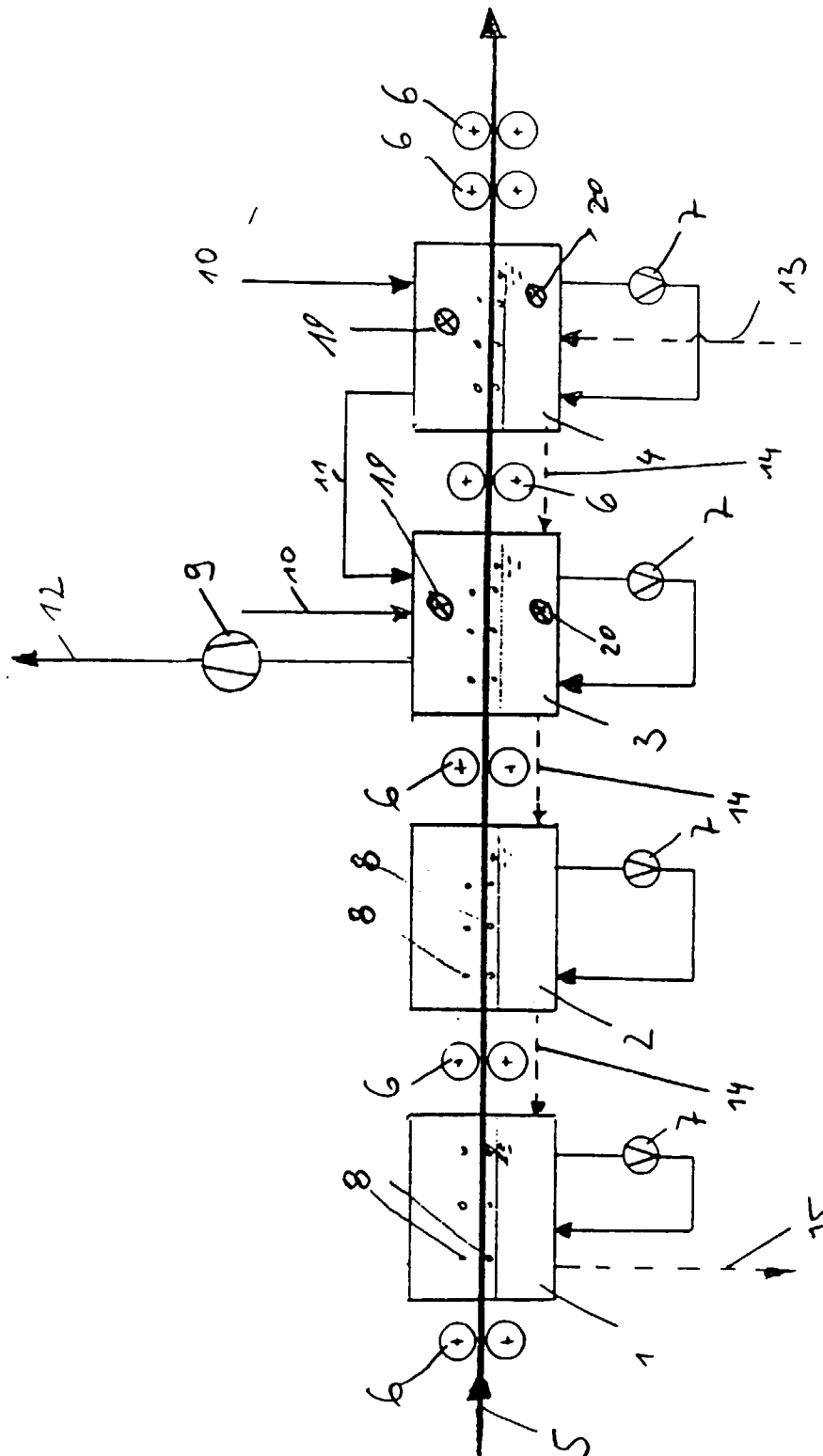


Fig 1

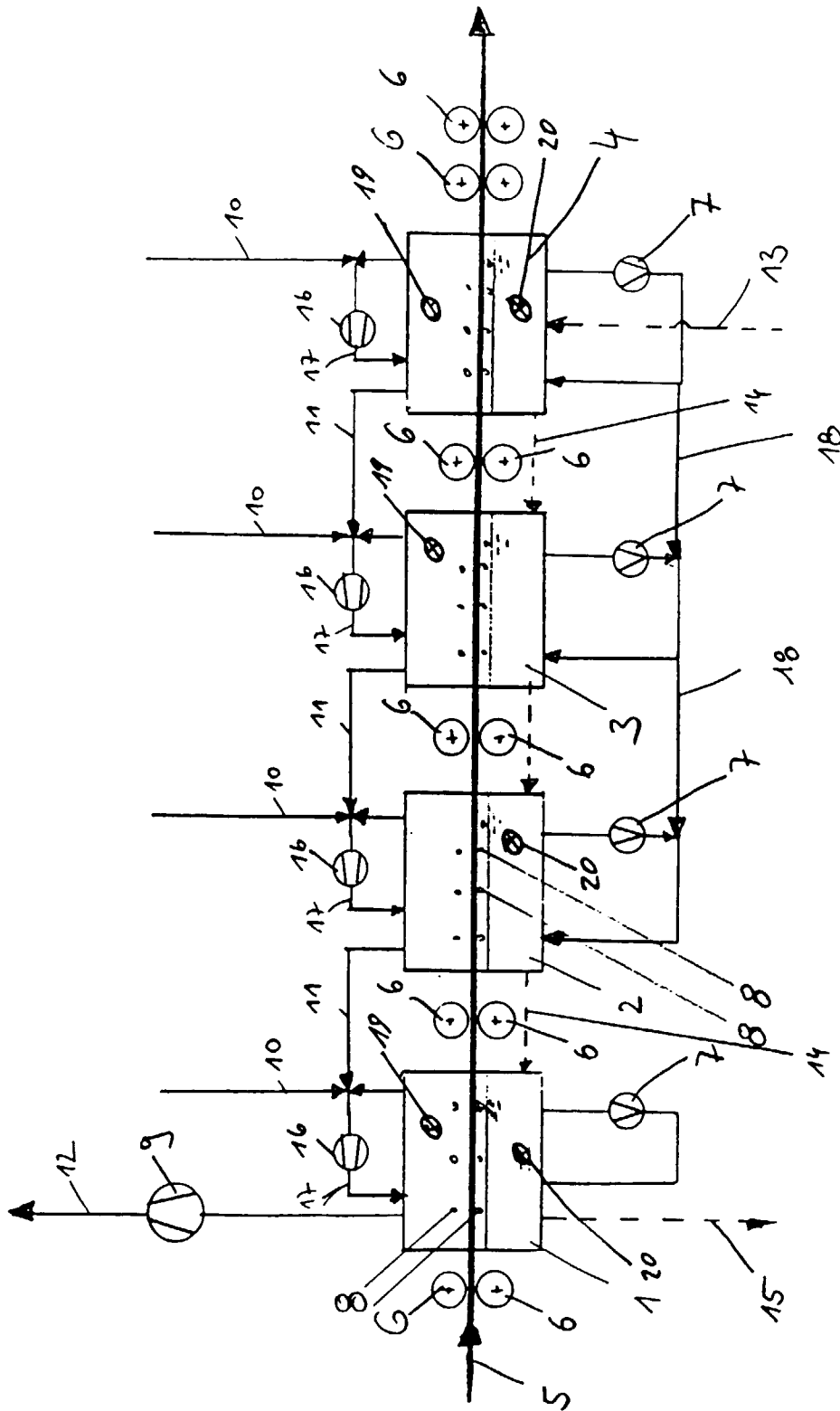


Fig 2