

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 513 634 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.2006 Patentblatt 2006/18

(21) Anmeldenummer: **03735588.0**

(22) Anmeldetag: **10.06.2003**

(51) Int Cl.:
B22D 11/124 (2006.01) **C23F 15/00 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/006041

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/106074 (24.12.2003 Gazette 2003/52)

(54) VERFAHREN ZUR VERRINGERUNG DER KORROSIONSITÄT VON KÜHL- ODER PROZESSWASSER

METHOD FOR REDUCING THE CORROSIVITY OF COOLING OR PROCESS WATER

PROCEDE PERMETTANT DE REDUIRE LA CORROSIVITE D'UNE EAU DE REFROIDISSEMENT OU DE TRAITEMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **17.06.2002 DE 10227040**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.2005 Patentblatt 2005/11

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **HATER, Wolfgang
41564 Kaarst (DE)**

• **KIEDROWICZ, Ulrich
46286 Dorsten (DE)**
• **GRELEWITZ, Gerd
47495 Rheinberg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-81/00579 **DE-A- 10 064 412**
DE-A- 19 512 918 **US-A- 6 024 892**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0110, Nr. 13
(C-397), 14. Januar 1987 (1987-01-14) & JP 61
190084 A (YANMAR DIESEL ENGINE CO LTD), 23.
August 1986 (1986-08-23)**

EP 1 513 634 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Verringerung der Korrosion in Kühl- und Prozesswässern, bei denen es zu einem Eintrag von Säuren in das System kommen kann, z. B. in Stranggussanlagen der Stahlindustrie. In diesem Fall führt der von Fluoridabbrand des Gießpulvers herrührende Eintrag von Siliciumtetrafluorid und HF in den Spritzzonen zu einem Abfall des pH-Wertes im Spritzwasser und zur Korrosion von Anlagenteilen.

[0002] Nach dem Stand der Technik werden zur Anhebung des pH-Wertes in diesen Wässern starke Lauge, vor allem Natronlauge, in das Spritzwasser dosiert. Wegen der starken Schwankungen der Betriebsbedingungen kommt es jedoch häufig zu einer starken Erhöhung des pH-Wertes im Kühlwasser, so dass starke Ablagerungen von Calciumcarbonat im System die Folge sind.

[0003] Der Erfindung lag die Aufgabe zu Grunde, ein effektives Verfahren zur Verringerung der Korrosion zur Verfügung zu stellen, ohne die Nachteile der bekannten Verfahren aufzuweisen. Insbesondere sollte ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das hinsichtlich einer pH-Anhebung wenig kritisch ist, und gleichzeitig einen schnellen Anpassung an wechselnde Betriebsbedingungen erlaubt.

[0004] In der nicht vorveröffentlichten DE 100 64 412 A1 wird ein Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Calciumfluorid in einem Kühl- oder Prozesswasser beschrieben, bei dem man dem Prozesswasser mindestens ein wasserlösliches Salz zugibt, das mindestens eines der folgenden Ionen enthält: Magnesiumkationen, Kationen dreiwertiger Metalle, Anionen von Oligo- oder Polyphosphat. Bevorzugte Kationen dreiwertiger Metalle sind hierbei Aluminium und Eisen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zusätzlich zu der Dosierung des wasserlöslichen Salzes und ggf. eines Scale-Inhibitors dem Wasser eine Puffersubstanz zugegeben, um den Abfall des pH-Wertes durch den Eintrag von Fluorid in das Wasser zu vermeiden. Bevorzugt sind hierbei anorganische Puffer-Systeme, insbesondere Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliborat, Alkaliorthophosphat und Alkalipolyphosphat.

[0005] Demgegenüber betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verringerung der Korrosivität von Kühl- oder Prozesswasser, bei dem es aufgrund eines Eintrags von Säuren zu einer Absenkung des pH-Werts kommt, wobei man zu dem Kühl- oder Prozesswasser mindestens ein wasserlösliches Salz mit puffernder Wirkung zudosiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühl- oder Prozesswasser entweder

- a) in einem Kreislauf geführt wird, der ein Reservoir, ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich umfasst, und der Eintrag von Säure im Arbeitsbereich erfolgt, wobei die Menge des Kühl- oder Prozesswassers im Reservoir und im Leitungssystem mindestens 5 mal so groß ist wie die Menge des Kühl-

oder Prozesswassers im Arbeitsbereich,
oder

- b) in einem Durchlaufsystem geführt wird, das ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich umfasst, und man entweder
- c) das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von der Menge an Kühl- oder Prozesswasser zudosiert, die innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls den Arbeitsbereich durchfließt, oder
- d) kontinuierlich oder diskontinuierlich den Wert mindestens einer Leitgröße im Kühl- oder Prozesswasser misst und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von dem Wert der Leitgröße zudosiert.

[0006] Unter "wasserlöslich" wird hierbei verstanden, dass sich mindestens 1 g des Salzes bei 20 °C in 1 l Wasser lösen. Das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung setzt man vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung ein, da diese einfach über Dosierpumpen dosiert werden kann.

[0007] In der Praxis trifft man häufig Einrichtungen, bei denen das Kühl- oder Prozesswasser in einem Kreislauf geführt wird, der ein Reservoir, ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich umfasst, und der Eintrag von Säure im Arbeitsbereich erfolgt, wobei die Menge des Kühl- oder Prozesswassers im Reservoir und im Leitungssystem mindestens 5 mal so groß, vorzugsweise mindestens 10 mal so groß und insbesondere mindestens 20 mal so groß ist wie die Menge des Kühl- oder Prozesswassers im Arbeitsbereich. Das Verfahren ist für eine derartige Einrichtung besonders geeignet.

[0008] Das Verfahren kann jedoch auch in der Weise ausgeführt werden, daß das Kühl- oder Prozeßwasser in einem Durchlaufsystem geführt wird, das ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich umfaßt. In dieser Ausführungsform wird das Kühl- oder Prozeßwasser also nicht im Kreis geführt, sondern nach einmaligem Gebrauch abgeleitet.

[0009] Unter "Arbeitsbereich" wird dabei derjenige Bereich der Einrichtung verstanden, in dem das Kühl- oder Prozeßwasser seine technisch vorgesehene Wirkung entfaltet. Dies kann beispielsweise derjenige Bereich sein, in dem das Kühl- oder Prozeßwasser mit der Umgebungsluft oder mit anderen Substraten Wärme oder Stoffe austauscht. Beispielsweise kann es sich um eine Küleinrichtung handeln, in der das Kühl- oder Prozeßwasser durch direkten oder indirekten Kontakt mit einem zu kühlenden Medium aus diesem Wärme aufnimmt. Ein Beispiel hierfür ist die Verdampfungszone eines Kühlturms. Es kann sich hierbei jedoch auch um einen Bereich handeln, in dem das Kühl- oder Prozeßwasser in Kontakt mit warmen Substratoberflächen gebracht wird, um diese zu kühlen. Dies ist beispielsweise bei Stranggussanlagen der Stahlindustrie der Fall, wo das Kühl- oder Prozeßwasser auf abzukühlende Metalloberflächen aufgespritzt wird.

[0010] Im Arbeitsbereich kommt das Kühl- oder Prozeßwasser in der Regel nicht nur in Kontakt mit dem vorgesehenen Substrat, sondern auch mit der Umgebungsluft. Daher nimmt das Kühl- oder Prozeßwasser in diesem Bereich entweder direkt von der Substratoberfläche oder aus der Umgebungsluft Fremdstoffe auf. Diese können gasförmiger, fester oder flüssiger Natur sein. Durch diese Stoffaufnahme verändert sich die chemische Zusammensetzung des Kühl- oder Prozeßwassers. Im einleitend dargelegten Beispiel kommt es durch Eintrag sauer wirkender Substanzen zu einem Abfall des pH-Wertes im Kühl- oder Prozeßwasser. Hierdurch wird dessen Korrosivität gegenüber den Materialien der Einrichtung und ggf. auch gegenüber dem Substrat auf unerwünschte Weise erhöht.

[0011] Erfindungsgemäß wirkt man dem Abfall des pH-Wertes dadurch entgegen, daß man dem Kühl- oder Prozeßwasser ein wasserlösliches Salz mit puffernder Wirkung zudosiert. Zweckmäßigerverweise erfolgt dies nicht im Reservoir selbst, sondern im oder kurz vor dem Arbeitsbereich. Daher ist es bevorzugt, daß man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in das Leitungssystem an einer Stelle zudosiert, die in Strömungsrichtung des Kühl- oder Prozeßwassers gesehen vor dem Arbeitsbereich liegt. Demnach ist es nicht erforderlich, durch Zugabe des Salzes mit puffernder Wirkung die chemische Zusammensetzung des gesamten Kühl- oder Prozeßwassers, dessen Hauptmenge sich im Reservoir befindet, zu ändern. Man ändert vielmehr nur die Zusammensetzung desjenigen Teils des Kühl- oder Prozeßwassers, der anschließend im Arbeitsbereich in einen Stoffaustausch mit der Umgebung tritt.

[0012] Im einfachsten Fall dosiert man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung, basierend auf Erfahrungswerten, mengenproportional zu derjenigen Wassermenge, die den Arbeitsbereich durchfließt. Beispielsweise kann man pro m³ Kühl- oder Prozeßwasser, der den Arbeitsbereich durchfließt, eine durch Erfahrung ermittelte Menge an Salz mit puffernder Wirkung zudosieren. Demnach besteht eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von der Menge an Kühl- oder Prozeßwasser zudosiert, die innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls den Arbeitsbereich durchfließt.

[0013] Alternativ oder ergänzend hierzu kann man die Dosiermenge des Salzes mit puffernder Wirkung von dem aktuell ermittelten Bedarf abhängig machen. Dies kann für die gesamte Zugabe des Salzes mit puffernder Wirkung gelten. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man eine Grundmenge an Salz mit puffernder Wirkung mengenproportional zudosiert und zusätzlich eine Feindosierung anhand des aktuell ermittelten Bedarfs durchführt. Für die Dosierung entsprechend dem aktuell ermittelten Bedarf geht man so vor, daß man kontinuierlich oder diskontinuierlich den Wert mindestens einer Leitgröße im Kühl- oder Prozeßwasser mißt und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit

von dem Wert der Leitgröße zudosiert.

[0014] Dabei kann man prinzipiell auf 2 unterschiedliche Weisen verfahren: Man kann entweder eine obere oder eine untere Wertgrenze für die Leitgröße definieren und bei Unter- bzw. Überschreiten dieses Grenzwerts so lange wasserlösliches Salz zudosieren, bis der Grenzwert wieder über- bzw. unterschritten wird. Oder man legt einen Sollwert für die Leitgröße fest, bestimmt die Abweichung des gemessenen Wertes von diesem Sollwert und dosiert eine Menge an Salz mit puffernder Wirkung, die proportional ist zur Differenz zwischen dem Sollwert und dem aktuellen Wert der Leitgröße. Der Proportionalitätsfaktor hängt beispielsweise von dem Volumen des zu behandelnden Wasserstroms ab und kann aus diesem berechnet oder vorzugsweise experimentell ermittelt werden.

[0015] Zweckmäßigerweise mißt man den Wert der Leitgröße entweder im Arbeitsbereich selbst, in einer im Arbeitsbereich entnommenen Probe des Kühl- oder Prozeßwassers oder in demjenigen Teil des Leitungssystems, das sich in Fließrichtung des Kühl- oder Prozeßwassers hinter dem Arbeitsbereich befindet. Im Arbeitsbereich kann man dadurch eine Probe nehmen, daß man entweder einen Teil des Kühl- oder Prozeßwassers ableitet und nach Messung der Leitgröße verwirft oder wieder in den Arbeitsbereich oder in das Leitungssystem zurückführt.

[0016] Die Leitgröße kann beispielsweise ausgewählt sein aus dem pH-Wert, der Fluoridionen-Konzentration und der Säurekapazität des Kühl- oder Prozeßwassers.

[0017] Wählt man als Leitgröße den pH-Wert aus, so dosiert man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung dann zu, wenn der pH-Wert einen vorgegebenen Schwellenwert unterschreitet. Dieser je nach Materialeigenschaften der Einrichtung und/oder des Substrats festzulegende Schwellenwert kann beispielsweise im Bereich von 4 bis 7, insbesondere von 5 bis 6 liegen. Man gibt also bei Unterschreiten des Schwellenwerts entweder so lange Salz mit puffernder Wirkung zu, bis der Schwellenwert wieder überschritten wird, oder man gibt eine Menge an Salz mit puffernder Wirkung zu, die von der Differenz zwischen Schwellenwert und tatsächlich gemessenem pH-Wert abhängt.

[0018] Für denjenigen Fall, daß in das Kühl- oder Prozeßwasser Säure als HF oder als eine fluorhaltige Verbindung eingetragen wird, die in Wasser HF bildet, kann man als Leitgröße die Fluoridionen-Konzentration auswählen. Wie einleitend erwähnt, ist dies beispielsweise bei Stranggußanlagen der Stahlindustrie der Fall. Der Säureeintrag ist dann proportional zur Erhöhung der Fluoridionen-Konzentration. In diesem Fall kann man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung zudosieren, wenn die Fluoridionen-Konzentration einen vorgegebenen Schwellenwert überschreitet, der beispielsweise im Bereich von 40 bis 300 mg/l, insbesondere im Bereich von 60 bis 200 mg/l liegen kann. In diesem Fall bietet sich insbesondere die Ausführungsform an, daß man die Abweichung der Fluoridionen-Konzentration

von dem vorgegebenen Schwellenwert ermittelt und das Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von der Höhe dieser Abweichung zudosiert.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform wählt man als Leitgröße die Säurekapazität des Kühl- oder Prozeßwassers aus. Diese ist definiert durch diejenige Menge (in Millimol) an starker einbasischer Säure, die man zu einem Liter des Wassers zugeben muß, um dessen pH-Wert auf 4,3 abzusenken. Sie wird ausgedrückt in Millimol Säurezugabe pro Liter Wasser. Man dosiert das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung zu, wenn die Säurekapazität einen vorgegebenen Schwellenwert unterschreitet. Dieser kann beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 1 Millimol/l, insbesondere von 0,3 bis 0,7 Millimol/l liegen. Auch hierbei kann man entweder so lange Salz mit puffernder Wirkung zugeben, bis die Säurekapazität den Schwellenwert wieder überschreitet. Oder man bestimmt die Abweichung der tatsächlichen Säurekapazität vom Schwellenwert und gibt eine Menge an Salz mit puffernder Wirkung zu, die zu der Abweichung proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor wird vorzugsweise wieder empirisch bestimmt.

[0020] Als Salz mit puffernder Wirkung kann man jedes beliebige wasserlösliche (gemäß Definition weiter oben) Salz auswählen, von dem bekannt ist, das es eine puffernde Wirkung hat. Beispielsweise kann das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung ausgewählt sein aus Hydrogencarbonaten, Carbonaten, Boraten, Ortho- und Polyphosphaten. Vorzugsweise wählt man solche Salze, die ausgewählt sind aus Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen, aus Kosten- und Umweltgründen vorzugsweise aus Natriumsalzen. Demgemäß sind als Salze mit puffernder Wirkung insbesondere Alkali- oder Ammoniumsalze, speziell die Natriumsalze, mit Hydrogencarbonat-, Carbonat-, Borat-, Ortho- oder Polyphosphationen bevorzugt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Verringerung der Korrosivität von Kühl- oder Prozeßwasser von Stranggußanlagen der Stahlindustrie geeignet.

[0022] Beim Eintrag von Fluoridionen in Kühl- oder Prozeßwasser, wie es insbesondere in dem genannten Anwendungsfall in der Stahlindustrie vorkommt, kann es neben den Korrosionserscheinungen auch zu einer Abscheidung von Calciumfluorid kommen. Dies ist unerwünscht, da hierdurch Leitungen, Ventile und Düsen verstopft werden können. Aus der DE 100 64 412 ist ein Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Calciumfluorid in Kühl- oder Prozeßwasser bekannt. Dieses bekannte Verfahren kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verringerung der Korrosivität kombiniert werden. Demnach besteht eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, daß man zusätzlich die Abscheidung von Calciumfluorid in dem Kühl- oder Prozeßwasser verhindert, indem man dem Kühl- oder Prozeßwasser zusätzlich mindestens ein weiteres wasserlösliches Salz zugibt, das mindestens eines der folgenden Ionen enthält: Magnesiumkationen, Kationen drei-

wertiger Metalle, Anionen von Oligo- oder Polyphosphat. Insbesondere gibt man ein wasserlösliches Salz mit Magnesiumkationen zu. Nähere Angaben zu speziellen Ausführungsformen und bevorzugten Zugabemengen sind der genannten DE 100 64 412 zu entnehmen, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0023] Es versteht sich von selbst, daß man dem Kühl- oder Prozeßwasser weitere Additive zugeben kann, die für dieses Einsatzgebiet bekannt sind. Beispiele hierfür sind Scale-Inhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Dispergatoren. Beispiele derartiger Additive sind Polymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, die zusätzlich Phosphon- oder Phosphinsäuregruppen tragen können. Weiterhin sind Polyaminosäuren wie beispielsweise Polyasparaginsäure bekannt. Weiterhin sind für diesen Zweck nicht polymere, zur Bildung von Chelatkomplexen befähigte Moleküle bzw. Ionen wie beispielsweise Aminoalkylenphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, geminale Diphosphonsäuren bekannt. Ausgewählte Beispiele sind in der bereits genannten DE 100 64 412 enthalten.

Beispiel:

[0024] Der pH-Wert wird im Spritzwasser einer Stranggußanlage kontinuierlich mittels einer pH-Elektrode gemessen, und bei Unterschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes wird die Dosierpumpe für die wasserlöslichen, puffernden Salze gestartet. Bei Überschreitung des Schwellwertes wird die Dosierung wieder gestoppt. Der Schwellenwert liegt hier üblicherweise im pH-Bereich zwischen 4 und 7, bevorzugt im pH-Bereich von 5 bis 6.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der Korrosivität von Kühl- oder Prozeßwasser, bei dem es aufgrund eines Eintrags von Säuren zu einer Absenkung des pH-Werts kommt, wobei man zu dem Kühl- oder Prozeßwasser mindestens ein wasserlösliches Salz mit puffernder Wirkung zudosiert, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühl- oder Prozeßwasser entweder

a) in einem Kreislauf geführt wird, der ein Reservoir, ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich umfasst, und der Eintrag von Säure im Arbeitsbereich erfolgt, wobei die Menge des Kühl- oder Prozeßwassers im Reservoir und im Leitungssystem mindestens 5 mal so groß ist wie die Menge des Kühl- oder Prozeßwassers im Arbeitsbereich,
oder

b) in einem Durchlaufsystem geführt wird, das ein Leitungssystem und einen Arbeitsbereich

- umfasst,
und man entweder
c) das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von der Menge an Kühl- oder Prozesswasser zudosiert, die innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls den Arbeitsbereich durchfließt,
oder
d) kontinuierlich oder diskontinuierlich den Wert mindestens einer Leitgröße im Kühl- oder Prozesswasser misst und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in Abhängigkeit von dem Wert der Leitgröße zudosiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung in das Leitungssystem an einer Stelle zudosiert, die in Strömungsrichtung gesehen in oder vor dem Arbeitsbereich liegt.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gemäß Variante d) arbeitet und den Wert der Leitgröße entweder im Arbeitsbereich selbst, in einer im Arbeitsbereich entnommenen Probe des Kühl- oder Prozesswassers oder in demjenigen Teil des Leitungssystems misst, das sich in Fließrichtung hinter dem Arbeitsbereich befindet.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gemäß Variante d) arbeitet und die Leitgröße auswählt aus dem pH-Wert, der Fluoridionen-Konzentration und der Säurekapazität des Kühl- oder Prozesswassers.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man gemäß Variante d) arbeitet und als Leitgröße den pH-Wert auswählt und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung zudosiert, wenn der pH-Wert einen vorgegebenen Schwellenwert im Bereich von 4 bis 7, insbesondere von 5 bis 6, unterschreitet.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nach Variante d) arbeitet und für den Fall, dass in das Kühl- oder Prozesswasser als Säure HF oder eine fluorhaltige Verbindung eingetragen wird, die in Wasser HF bildet, als Leitgröße die Fluoridionen-Konzentration auswählt und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung zudosiert, wenn die Fluoridionen-Konzentration einen vorgegebenen Schwellenwert im Bereich von 40 bis 300 mg/l, insbesondere 60 bis 200 mg/l, überschreitet.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man
- 5
- nach Variante d) arbeitet und als Leitgröße die Säurekapazität des Kühl- oder Prozesswassers auswählt und das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung zudosiert, wenn die Säurekapazität einen vorgegebenen Schwellenwert im Bereich von 0,1 bis 1 mmol/l, insbesondere 0,3 bis 0,7 mmol/l, unterschreitet.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung ausgewählt ist aus Hydrogencarbonaten, Carbonaten, Boraten, Ortho- und Polyphosphaten.
- 10
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Salz mit puffernder Wirkung ausgewählt ist aus Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen.
- 15
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Kühl- oder Prozesswasser um Kühl- oder Prozesswasser von Stranggussanlagen der Stahlindustrie handelt.
- 20
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zusätzlich die Abscheidung von Calciumfluorid in dem Kühl- oder Prozesswasser verhindert, indem man dem Kühl- oder Prozesswasser zusätzlich mindestens ein weiteres wasserlösliches Salz zugibt, das mindestens eines der folgenden Ionen enthält: Magnesiumkationen, Kationen dreiwertiger Metalle, Anionen von Oligo- oder Polyphosphat.
- 25
- 30
- 35

Claims

- 40 1. A process for reducing the corrosiveness of cooling or process water, in which the pH is reduced by the addition of acids, at least one water-soluble salt with a buffering effect being added to the cooling or process water, **characterized in that** the cooling or process water is passed either
- 45
- a) through a circuit comprising a reservoir, a pipe system and a working region and acid is added in the working region, the quantity of cooling or process water in the reservoir and in the pipe system being at least 5 times as great as the quantity of cooling or process water in the working region,
- 50
- or
- b) through a continuous system comprising a pipe system and a working region
- 55
- and either
- c) the water-soluble salt with a buffering effect

- is added in dependence upon the quantity of cooling or process water which flows through the working region in a predetermined time or
- d) the value of at least one control factor in the cooling or process water is measured continuously or discontinuously and the water-soluble salt with a buffering effect is added in dependence upon the value of the control factor.
2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the water-soluble salt with a buffering effect is added to the pipe system at a point lying in or before the working region in the flow direction.
3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, **characterized in that** variant d) is adopted and the value of the control factor is measured either in the working region itself, in a sample of the cooling or process water taken in the working region or **in that** part of the pipe system which is situated after the working region in the flow direction.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, **characterized in that** variant d) is adopted and the control factor is selected from the pH, the fluoride ion concentration and the acid capacity of the cooling or process water.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** variant d) is adopted, the pH is selected as the control factor and the water-soluble salt with a buffering effect is added if the pH falls below a predetermined threshold value of 4 to 7 and, more particularly, 5 to 6.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** variant d) is adopted and, in cases where HF or a fluorine-containing compound which forms HF in water is introduced into the cooling or process water, the fluoride ion concentration is selected as the control factor and the water-soluble salt with a buffering effect is added if the fluoride ion concentration exceeds a predetermined threshold value of 40 to 300 mg/l and, more particularly, 60 to 200 mg/l.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** variant d) is adopted, the acid capacity of the cooling or process water is selected as the control factor and the water-soluble salt with a buffering effect is added if the acid capacity falls below a predetermined threshold value of 0.1 to 1 mmol/l and more particularly 0.3 to 0.7 mmol/l.
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, **characterized in that** the water-soluble salt with a buffering effect is selected from hydrogen carbonates, carbonates, borates, ortho- and polyphosphates.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, **characterized in that** the water-soluble salt with a buffering effect is selected from alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts.
10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 9, **characterized in that** the process or cooling water is cooling or process water of steel extrusion plants.
11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 10, **characterized in that**, in addition, the deposition of calcium fluoride in the cooling or process water is prevented by additionally adding to the cooling or process water at least one other water-soluble salt which contains at least one of the following ions: magnesium cations, cations of trivalent metals, anions of oligo- or polyphosphate.

Revendications

1. Procédé pour diminuer la corrosivité d'eau de refroidissement ou de procédé, dans laquelle le pH est diminué en raison d'une introduction d'acides, dans lequel on ajoute en dosant à l'eau de refroidissement ou de procédé au moins un sel soluble dans l'eau à effet tampon, **caractérisé en ce que** l'eau de refroidissement ou de procédé est soit
- a) guidée dans un circuit, qui comprend un réservoir, un système de conduites et une zone de travail et l'introduction de l'acide est réalisée dans la zone de travail, la quantité d'eau de refroidissement ou de procédé dans le réservoir et dans le système de conduites étant au moins 5 fois plus grande que la quantité d'eau de refroidissement ou de procédé dans la zone de travail,
- soit
- b) est guidée dans un système continu, qui comprend un système de conduites et une zone de travail
- et soit
- c) on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon en fonction de la quantité d'eau de refroidissement ou de procédé qui s'écoule endéans un intervalle de temps prédéfini dans la zone de travail
- soit
- d) on mesure en continu ou en discontinu la valeur d'au moins une grandeur de référence dans l'eau de refroidissement ou de procédé et on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon en fonction de la valeur de la grandeur

- de référence.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon dans le système de conduites en un endroit qui est situé, dans le sens du flux, dans ou en amont de la zone de travail.**
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 ou les deux, **caractérisé en ce qu'on travaille selon la variante d) et qu'on mesure la valeur de la grandeur de référence soit dans la zone de travail elle-même, dans un échantillon d'eau de refroidissement ou de procédé prélevé dans la zone de travail soit dans une partie du système de conduites qui se trouve, dans le sens du flux, en aval de la zone de travail.**
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on travaille selon la variante d) et on choisit la grandeur de référence parmi le pH, la concentration en ions fluorure et la capacité d'acide de l'eau de refroidissement ou de procédé.**
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on travaille selon la variante d) et on choisit comme grandeur de référence le pH et on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon lorsque le pH passe sous une valeur seuil prédéfinie dans la plage de 4 à 7, en particulier de 5 à 6.**
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on travaille selon la variante d) et, dans le cas où l'acide introduit dans l'eau de refroidissement ou de procédé est du HF ou un composé fluoré, qui forme du HF dans l'eau, on choisit comme grandeur de référence la concentration en ions fluorure et on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon lorsque la concentration en ions fluorure dépasse une valeur seuil prédéfinie dans la plage de 40 à 300 mg/l, en particulier de 60 à 200 mg/l.**
7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on travaille selon la variante d) et on choisit comme grandeur de référence la capacité d'acide de l'eau de refroidissement ou de procédé et on ajoute en dosant le sel soluble dans l'eau à effet tampon lorsque la capacité d'acide passe sous une valeur seuil prédéfinie dans la plage de 0,1 à 1 mmole/l, en particulier de 0,3 à 0,7 mmole/l.**
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que le sel soluble dans l'eau à effet tampon est choisi parmi les hydrogénocarbonates, les carbonates, les borates, les orthophosphates et les polyphosphates.**
9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que le sel soluble dans l'eau à effet tampon est choisi parmi les sels de métal alcalin, alcalino-terreux et d'ammonium.**
10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il s'agit, pour l'eau de refroidissement ou de procédé, d'eau de refroidissement ou de procédé d'installations de coulée continue de l'industrie de l'acier.**
11. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on empêche en outre la précipitation du fluorure de calcium de l'eau de refroidissement ou de procédé en outre au moins un autre sel soluble dans l'eau qui contient au moins un des ions suivants : cations de magnésium, cations des métaux trivalents, anions d'oligophosphates ou de polyphosphates.**

25

30

35

40

45

50

55