



Application Note AN-PAN-1019

Online-Analyse von Säuren und Eisen in Beizbädern der Stahlindustrie

In der Galvanik haben Beizverfahren eine besondere Bedeutung, denn Verunreinigungen werden entfernt und gleichzeitig wird die Oberfläche für weitere Bearbeitungsschritte vorbereitet. Zusätzlich wird die Oberfläche durch Bildung einer Schutzschicht passiviert und gegen weitere Korrosion geschützt.

Die Einhaltung bestimmter Grenzwerte für das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und freier Säure/Gesamtsäure ist von entscheidender Bedeutung, um sicherzustellen, dass das chemische Bad in einem optimalen Betriebszustand bleibt. Die richtige Zusammensetzung der Bäder wirkt sich direkt

auf die Qualität der Endprodukte aus. Wenn diese Parameter innerhalb optimaler Bereiche gehalten werden, verbessert sich die Qualität der resultierenden Produkte, und die Produktionskosten werden aufgrund des geringeren Reagenzienverbrauchs gesenkt.

In dieser Process Application Note wird eine Methode zur regelmässigen Online-Überwachung der Säure- und Eisenzusammensetzung in Beizbädern vorgestellt, um einen gleichmässigen Reinigungsprozess mit Hilfe eines Prozessanalysators von Metrohm Process Analytics sicherzustellen.

EINFÜHRUNG

Stahl gehört zu den wichtigsten Rohstoffen und ist Ausgangsprodukt für unzählige Produkte.

Das Feuerverzinken (**Abbildung 1**) ist ein Verfahren, bei dem Stahl (oder Eisen) mit einer Zinkschicht überzogen wird, um ihn vor Korrosion zu schützen [1]. Das Beizverfahren stellt einen eminent wichtigen Teil der Stahlproduktion dar, bei dem Verunreinigungen wie Walzhaut, die durch das Walzen bei hohen Temperaturen entsteht, entfernt werden und bei dem die Oberfläche für weitere Bearbeitungsschritte vorbereitet wird. Gleichzeitig werden störende Anlauffarben entfernt und die Oberfläche durch Bildung einer Schutzschicht passiviert und gegen weitere Korrosion geschützt.

Die verwendeten Beizbäder bestehen aus verdünnten Säuren und können je nach der zu behandelnden Stahlsorte in ihrer Zusammensetzung variieren. In den meisten Fällen werden Salzsäure oder Schwefelsäure (HCl , H_2SO_4) oder Säuremischungen wie HNO_3/HF

oder $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$ verwendet. Während des Beizens werden durch die eingesetzten Säuren Verunreinigungen entfernt und die Oberfläche des Stahls teilweise angelöst. Ein Überbeizen kann dazu führen, dass das Metall angegriffen wird, bei den nachfolgenden Galvanisierungsprozessen ein unerwünschter, rauer, blasiger Belag entsteht und ein gesteigerter Verbrauch der Beiz-Säure zu verzeichnen ist. Gelöstes Eisen, das in Form von Eisenoxid im Metalloxidzunder enthalten ist, beeinflusst den Beizprozess und führt zu einem Anstieg der Eisenoxid-Konzentration. Daher ist es wichtig, dass prozessrelevante Parameter wie die Badzusammensetzung so genau wie möglich kontrolliert und eingehalten werden, um den übermäßigen Verbrauch von Beizchemikalien zu reduzieren und gleichzeitig die Qualität des Produkts konstant zu halten.

GALVANIZING PROCESS

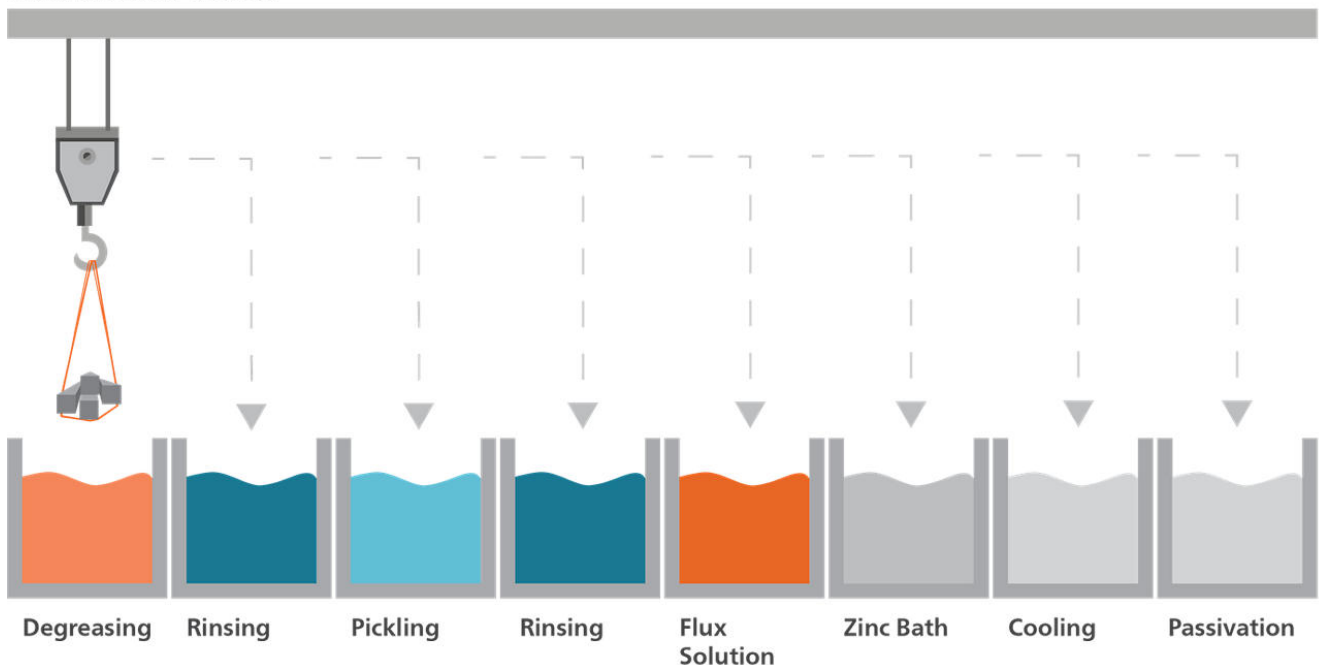


Abbildung 1. Illustration des mehrstufigen Feuerverzinkungsprozesses. Das Beizbad (Pickling Bath) ist in hellblau dargestellt.

Das Beizen ist ein hochkorrosiver Prozess, der bei unzureichender Überwachung des Bades zu einer verminderten Produktqualität führen kann. Eine fortlaufende Online-Kontrolle des freien und gesamten Säure- und Eisengehalts resultiert in einer sparsameren und ökologischeren Nutzung der Beizbäder sowie geringeren Betriebs- und

Entsorgungskosten.

Metrohm Process Analytics bietet einen Multiparameter-Prozessanalysator, der sich für die gleichzeitige Analyse von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und dem Verhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure über einen weiten Konzentrationsbereich eignet - den **2060 TI Process Analyzer** (Abbildung 2).



Abbildung 2. 2060 TI Process Analyzer für die Online-Analyse von kritischen Qualitätsparametern in Beizbädern.

ANWENDUNG

Säure gesamt, einzeln und Eisen (d.h. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF , Fe^{2+} und Fe^{3+}) werden mit genauen Titrationsmethoden analysiert. Die Leistungsüberwachung von Beizbädern ist mit

Prozessanalysatoren von Metrohm möglich, entweder mit dem 2026 HD Titrolzyzer oder dem 2060 TI Process Analyzer, je nachdem, ob Einzel- oder Multiparametermessungen erforderlich sind.

Tabelle 1. Parameter und ihre Konzentrationsbereiche in Beizbädern.

Parameter	Konzentration [g/L]
HCl	15–250
Fe ²⁺	10–200
Fe ³⁺	1–20
HNO ₃	10–250
HF	0–100
H ₂ SO ₄	0–300

BEMERKUNGEN

Ein Abscheider (**Abbildung 3**) kann als robustes Probenvorbereitungssystem verwendet werden, um Feststoffe und Partikel aus der flüssigen Probe vor der Analyse zu entfernen.



Abbildung 3. Abscheider zur Entfernung von Partikeln.

FAZIT

Während der Stahlherstellung wird mittels des Beizprozesses die Stahloberfläche auf die nachfolgenden Veredelungsschritte vorbereitet. Diese Beizbäder enthalten Kombinationen aus folgenden Substanzen HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, H₃PO₄, Fe²⁺ und Fe³⁺. Um eine reproduzierbare Oberflächenbehandlung zu gewährleisten, muss die Badzusammensetzung kontinuierlich überwacht

werden. Dies geschieht am besten online durch Titration mit einem robusten Metrohm Prozessanalysator wie dem 2060 TI Process Analyzer. Durch die Bereitstellung von Echtzeitinformationen an die Leitwarte (z. B. DCS oder SPS) werden Ausfallzeiten reduziert, die Badzusammensetzung optimiert und kostspielige Unternehmensressourcen geschützt.

REFERENZEN

1. What is the HDG Process?. American Galvanizers Association.
<https://galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/hdg-process> (accessed 2023-05-08).

ZUGEHÖRIGE APPLICATION NOTES

AN-PAN-1006 Bestimmung von Zink, Schwefelsäure und Eisen

AN-PAN-1012 Online-Analyse des Nickel-Ionen- und Hypophosphit-Gehalts

AN-PAN-1018 Bestimmung von Säuren, Basen und Aluminium: Galvanische Industrie - Metalloberflächenbehandlung

ANDERE ZUGEHÖRIGE DOKUMENTE

WP-076 Prozessanalytoren als proaktive Lösungen

für die Online-Korrosionsüberwachung

VORTEILE FÜR DIE ONLINE-PROZESSANALYSE

- **Bessere** Reproduzierbarkeit, Produktionsraten und Rentabilität (weniger Abfall).
- **Vollautomatische Diagnose** - automatische Alarmer, wenn die Proben außerhalb der vorgegebenen Konzentrationsparameter liegen.
- **Effizientes Stahlbeizen** auf hohem Qualitätsniveau durch ständige Überwachung der Prozessbäder.
- **Vermeiden Sie unnötige Kosten**, indem Sie den Zeitaufwand für das Erreichen des gewünschten Beizergebnisses reduzieren.



CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



2060 Process Analyzer

Der 2060 Process Analyzer ist ein Online-Analysengerät für die Nass-Chemie, das sich für zahlreiche Anwendungen eignet. Dieser Prozessanalysator bietet ein neues Baukastensystem, das eine zentrale Plattform hat, den sogenannten „Basisschrank“.

Der Basisschrank besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil enthält einen Touchscreen sowie einen Industrie-PC. Im unteren Teil befindet sich der flexible Nassteil, in dem die Hardware für die eigentliche Analyse untergebracht ist. Wenn die Kapazität des Nassteils aus der Grundausstattung nicht ausreicht, um eine analytische Herausforderung zu bewältigen, kann der Basisschrank auf bis zu vier weitere Nassteilschränke erweitert werden. So lässt sich sicherstellen, dass selbst für die anspruchsvollsten Anwendungen genügend Platz vorhanden ist. Die zusätzlichen Schränke lassen sich so konfigurieren, dass jeder Nassteilschrank zwecks Erhöhung der Betriebszeit des Analysengeräts mit einem Reagenzienschrank, der über eine integrierte (kontaktlose) Füllstandserfassung verfügt, kombiniert werden kann.

Der 2060 Process Analyzer bietet verschiedene nasschemische Methoden: Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, Direktmessung und Standardadditionsverfahren.

Zur Erfüllung aller Projektanforderungen (oder all Ihrer Bedürfnisse) sind auch Probenaufbereitungssysteme erhältlich, die eine stabile Analyselösung garantieren. Wir können jedes Probenaufbereitungssystem liefern, unter anderem zum Kühlen oder Heizen, Druckmindern oder Entgasen, Filtrieren und für vieles mehr.