



(11)

EP 3 601 623 B2

(12)

**NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

Après la procédure d'opposition

(45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:  
**26.03.2025 Bulletin 2025/13**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**28.04.2021 Bulletin 2021/17**

(21) Numéro de dépôt: **18715224.4**

(22) Date de dépôt: **22.03.2018**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**C21D 1/56 (2006.01)**      **C21D 8/02 (2006.01)**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**C21D 1/56; C21D 8/0205**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2018/050705**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2018/172713 (27.09.2018 Gazette 2018/39)**

**(54) PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE REFROIDISSEMENT D'UNE BANDE D'ACIER EN DEFILEMENT DANS UNE SECTION DE REFROIDISSEMENT D'UNE LIGNE CONTINUE**

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN EINES IN EINER KONTINUIERLICHEN LINIENKÜHLSTRECKE LAUFENDEN STAHLBANDES

METHOD AND DEVICE FOR COOLING A STEEL STRIP TRAVELLING IN A CONTINUOUS LINE COOLING SECTION

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **22.03.2017 FR 1752352**

(43) Date de publication de la demande:  
**05.02.2020 Bulletin 2020/06**

(73) Titulaire: **Fives Stein  
94700 Maisons Alfort (FR)**

(72) Inventeur: **MAGADOUX, Eric  
94700 Maisons-Alfort (FR)**

(74) Mandataire: **IP Trust  
2, rue de Clichy  
75009 Paris (FR)**

(56) Documents cités:  

<b>WO-A1-2006/112109</b>	<b>WO-A1-2013/136734</b>
<b>WO-A1-2014/059475</b>	<b>FR-A1- 2 355 914</b>
<b>FR-B1- 2 439 825</b>	<b>IT-B1- 1 165 240</b>
<b>JP-A- S63 192 820</b>	<b>LU-A1- 85 333</b>
<b>US-A- 3 729 417</b>	<b>US-A1- 2016 304 984</b>

**Description**

**[0001]** L'invention est relative aux sections de refroidissement humide des lignes continues de recuit ou de galvanisation de bandes d'acier. Par galvanisation, la présente description vise tous les revêtements au trempé, qu'il s'agisse de revêtements de zinc, d'aluminium, d'alliages de zinc et d'aluminium, ou tout autre type de revêtement. Dans ces sections de refroidissement, la bande d'acier peut typiquement entrer à une température comprise entre 500 °C et 1000 °C, par exemple de 800 °C, et peut en ressortir à une température proche de la température ambiante ou à une température intermédiaire.

**[0002]** Selon l'état de l'art, il existe deux types de technologies pour refroidir les bandes d'acier dans les applications de ligne continue : le refroidissement par gaz et le refroidissement humide.

**[0003]** Le refroidissement par gaz, typiquement réalisé par projection sur la bande d'acier d'un mélange de N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à haute vitesse et à haute teneur en hydrogène, permet d'atteindre des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 200 °C/s pour des bandes d'acier d'épaisseur 1 mm. Ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz réducteur, la bande d'acier n'est pas oxydée après être passée dans ce type de refroidissement. Une galvanisation de la bande est alors possible sans aucune étape intermédiaire à caractère chimique, telle qu'un décapage. Cependant, la vitesse de refroidissement étant limitée à 200 °C/s, le refroidissement par gaz ne permet pas de réaliser des aciers à hautes propriétés mécaniques et métallurgiques qui nécessitent des vitesses de refroidissement plus élevées.

**[0004]** Le refroidissement humide avec de l'eau, par projection d'eau ou par projection d'un mélange d'eau et de gaz sur la bande d'acier ou par immersion de la bande d'acier dans un bac d'eau, peut permettre d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de 1000 °C/s pour une bande d'acier d'épaisseur 1 mm. Ces vitesses de refroidissement permettent ainsi de réaliser des aciers à hautes propriétés mécaniques et métallurgiques. Cependant, avoir recours à l'eau comme fluide de refroidissement oxyde la bande et rend impossible l'utilisation de ce type de refroidissement sur une ligne de galvanisation sans une étape de décapage intermédiaire.

**[0005]** La demande internationale WO2015/083047 de la déposante propose l'utilisation d'une solution aux propriétés décapantes ou non oxydantes vis-à-vis du fer et des éléments d'alliage de l'acier pour réaliser le refroidissement, par exemple une solution d'acide formique de pH inférieur à 5, permettant d'obtenir des vitesses de refroidissement de l'ordre de 1000 °C/s pour une bande d'acier d'une épaisseur d'environ 1 mm tout en n'oxydant pas la bande.

**[0006]** Un but de l'invention est de proposer un procédé de refroidissement d'une bande d'acier qui améliore les performances des procédés selon l'état de l'art.

**[0007]** Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de refroidissement d'une plus grande efficacité que les procédés selon l'état de l'art.

**[0008]** Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de refroidissement moins onéreux que les procédés selon l'état de l'art.

**[0009]** Cet objectif est atteint par le procédé de refroidissement d'une bande d'acier de la revendication 1. La présente invention porte également sur un dispositif de refroidissement selon les termes de la revendication 7.

**[0010]** Lorsque la solution à projeter est une solution liquide, la concentration en acide formique de ladite solution est comprise en 0,1 % et 6 % en masse de la solution. Lorsqu'un mélange comprenant un liquide et un gaz est projeté, le liquide dudit mélange présente une concentration en acide formique également comprise entre 0,1 % à 6 % en masse. Le gaz présent dans le mélange à projeter est avantageusement un gaz inerte, par exemple de l'azote, ou de l'azote hydrogéné.

**[0011]** Des tests ont été menés par la déposante sur différents types d'acières, des aciers standards et des aciers alliés avec des éléments d'alliage classiques tels que le manganèse et le silicium, dans le but de déterminer la concentration idéale d'acide formique. Ces tests consistent par exemple à placer un échantillon de 100 mm x 40 mm x 1 mm entre deux pièces de raccordement et à le porter rapidement à une température de 800 °C, sous une atmosphère N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à 5 % de H<sub>2</sub> et un point de rosée de -60 °C, en faisant circuler un courant électrique dans l'échantillon. Une solution d'acide formique est ensuite projetée sur l'échantillon pendant une durée déterminée pour qu'il atteigne une température de 50 °C. Dès l'arrêt de la pulvérisation de la solution acide, l'échantillon est réchauffé jusqu'à une température de 80 °C alors qu'il est balayé par du N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à 5 % de H<sub>2</sub> et un point de rosée de -60 °C. Il a résulté de ces essais qu'une solution d'acide formique de concentration comprise entre 0,1 % et 6 % en masse de la solution est suffisante pour obtenir une bande d'acier pouvant être galvanisée sans nécessiter de traitement chimique intermédiaire. La concentration en acide formique dans la solution liquide est ajustée selon la teneur de l'acier en éléments d'alliage à fort potentiel redox, tels que l'aluminium, le manganèse, ou silicium. Plus elle sera importante, et plus la solution aura une concentration élevée en acide formique.

**[0012]** Avantageusement, la concentration en acide formique est comprise entre 0,1 et 5,5 %, avantageusement entre 0,1 et 5 %, avantageusement entre 0,1 et 4,5 %, avantageusement entre 0,1 et 4 %, avantageusement entre 0,1 et 3,5 %, avantageusement entre 0,1 et 3 %, avantageusement entre 0,1 et 2,5 %, avantageusement entre 0,15 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,2 et 2,5 %, avantageusement entre 0,3 % et 2 %, avantageusement entre 0,35 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,4 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,45 % et 2,5 % en masse de la solution. De manière plus avantageuse, la concentration en acide formique est comprise entre 0,46 % et 2,4 %, avantageusement entre 0,47 % et

2,3 %, avantageusement entre 0,48 % et 2,2 %, avantageusement entre 0,49 % et 2,1 % en masse de la solution. De manière encore plus avantageuse, la concentration en acide formique est comprise entre 0,5 % et 2 % en masse de la solution.

[0013] Avantageusement, il a été constaté que l'utilisation d'une solution d'acide formique de concentration comprise entre 0,5 % et 2 % en masse de la solution permet de traiter des nuances d'acières peu sensibles à l'oxydation, par exemple à faible teneur en manganèse, aluminium ou silicium.

[0014] De manière avantageuse, la solution à projeter à un pH compris entre 1,5 et 3.

[0015] La solution d'acide formique utilisée pour refroidir rapidement la bande, par exemple en 1 à 3 secondes, ne nécessite pas d'effectuer d'autre traitement chimique sur la bande après son refroidissement. Elle ne nécessite pas non plus de rincer la bande avec de l'eau après le refroidissement rapide. Seul un séchage peut être réalisé. Elle est donc particulièrement avantageuse pour les lignes de galvanisation puisque la bande peut être immergée dans le bain de zinc dès la fin du refroidissement humide, après un simple séchage de la bande.

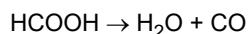
[0016] L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques. Sa composition chimique étant très simple, le risque de créer des dépôts carbonés complexes, adhérents à la bande d'acier, ou sur les parois des équipements, qui empêcheraient la mise en œuvre d'une étape de galvanisation sans autre traitement intermédiaire, est très limité. Des acides plus complexes, par exemple l'acide citrique, peuvent laisser des dépôts carbonés importants sur la bande qui peuvent empêcher une bonne galvanisation.

[0017] Lors du refroidissement de la bande d'acier chaude par la solution, deux réactions chimiques indépendantes se produisent :

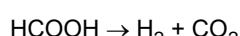
- une décomposition thermique de la solution,
- une réaction chimique entre la bande et la solution et entre la bande et les produits de la décomposition thermique.

[0018] L'acide formique, également appelé acide méthanoïque, de formule chimique HCOOH ou CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et des produits de sa décomposition, possèdent des propriétés très réductrices idéales pour l'application de l'invention.

[0019] En effet, à basse température, l'acide formique se décompose par décarboxylation en eau et monoxyde de carbone selon la réaction :



[0020] A plus haute température, à partir de 150 °C environ, l'acide formique se décompose par déshydratation en dihydrogène et en dioxyde de carbone selon la réaction :



[0021] Une fois projetée, la solution à projeter peut prendre une forme de brouillard, de couteau d'eau, ou d'autres formes.

[0022] Sous forme liquide, la décomposition de l'acide formique se fait principalement par décarboxylation alors qu'elle se fait principalement par déshydratation lorsque l'acide formique est sous forme gazeuse.

[0023] Selon l'invention, la solution aqueuse à projeter est projetée sur la bande d'acier par pulvérisation

[0024] Dans les deux cas, la décomposition de l'acide formique produit des gaz réducteurs, d'une part CO, d'autre part CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

[0025] La solution à projeter est une solution aqueuse. Une solution aqueuse a pour avantage, par rapport à d'autres solutions, de mieux respecter l'environnement, car elle ne produit pas de rejets toxiques ou nocifs au cours de son utilisation. Une solution aqueuse est par ailleurs moins onéreuse que d'autres solutions.

[0026] De préférence, la solution aqueuse à projeter peut être principalement composée d'eau déminéralisée. Ainsi, les dépôts sur la bande d'acier sont encore limités. Cette solution n'entraîne pas de rejets allant à l'encontre de normes environnementales des pays producteurs d'acier et n'entraîne pas non plus un surcoût trop important de la tonne d'acier produit.

[0027] Avantageusement, une partie de la solution produite par la réaction thermochimique de la solution projetée et de la bande d'acier est récupérée dans une unité de recirculation, de préférence dans un bac de recirculation, et la solution à projeter est prélevée dans une unité de projection, de préférence dans un bac de projection, reliée à l'unité de recirculation. Il est ainsi possible de réutiliser la solution projetée, c'est-à-dire de minimiser les coûts d'exploitation.

[0028] À titre d'exemple, pour des productions d'acières usuelles, le débit de solution à utiliser pour refroidir la bande est compris entre 200 et 1000 m<sup>3</sup>/h, et plus généralement d'environ 500 m<sup>3</sup>/h. Seule une petite proportion de la solution projetée est altérée par sa réaction chimique avec la bande d'acier et sa décomposition thermique. Afin de ne pas atteindre des consommations et des coûts de production rédhibitoires, il est donc important de réutiliser, voire de recycler une très grande partie de cette solution. Avantageusement, au moins 50 % de la solution est recyclée. De manière plus

avantageuse encore, au moins 60 %, avantageusement au moins 70 %, avantageusement au moins 80 %, avantageusement au moins 90 % de la solution est recyclée. Dans un mode de réalisation plus avantageux, au moins 91 %, avantageusement au moins 92 %, avantageusement au moins 93 %, avantageusement au moins 94 %, avantageusement au moins 95 %, avantageusement au moins 96 %, avantageusement au moins 97 %, avantageusement au moins 98 %, avantageusement au moins 99 % de la solution est recyclée. Dans un mode de réalisation encore plus avantageux, 100 % de la solution est recyclée.

**[0029]** L'interaction de la solution d'acide formique en phase liquide ou en phase gazeuse, ainsi que celle de ses produits de décomposition en phase liquide ou en phase gazeuse, avec la bande met en œuvre des réactions dont la compréhension n'est pas aisée, notamment par leurs rapidités et leurs niveaux inhabituels de température. La cinétique des interactions entre les éléments en présence est également rendue complexe par une vaporisation de la solution au contact de la bande et le phénomène de Leindenfrost qui en résulte. Il y a ainsi des réactions chimiques entre des phases gazeuses et des phases liquides issues de la solution acide et la bande, dont la contribution à l'effet observé sur la surface de la bande par une approche expérimentale est difficile à quantifier.

**[0030]** Le procédé selon l'invention comprend un contrôle, continu ou périodique, par exemple toutes les heures, de la solution liquide à projeter, par exemple présente dans l'unité de recirculation, lequel contrôle comprend une mesure d'au moins une donnée physico-chimique de ladite solution choisie dans le groupe comprenant le pH, la densité et la concentration en acide formique, ou une combinaison de ces données physico-chimique, et, lorsque cette mesure n'appartient pas à une plage de tolérance prédéterminée, un volume prédéterminé de la solution liquide, par exemple présente dans l'unité de recirculation, est prélevé et un même volume prédéterminé d'une solution d'acide formique est injecté dans l'unité (13) de projection, ledit volume prédéterminé d'une solution d'acide formique injecté présentant une concentration en acide formique telle que la solution liquide à projeter présente, après injection, une concentration en acide formique est comprise entre 0,1 % à 6 % en masse. Avantageusement, la solution liquide à projeter présente, après injection, une concentration en acide formique comprise entre 0,1 et 5,5 %, avantageusement entre 0,1 et 5 %, avantageusement entre 0,1 et 4,5 %, avantageusement entre 0,1 et 4 %, avantageusement entre 0,1 et 3,5 %, avantageusement entre 0,1 et 3 %, avantageusement entre 0,1 et 2,5 %, avantageusement entre 0,15 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,2 et 2,5 %, avantageusement entre 0,3 % et 2 %, avantageusement entre 0,35 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,4 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,45 % et 2,5 % en masse. De manière plus avantageuse, la solution liquide à projeter présente, après injection, une concentration en acide formique comprise entre 0,46 % et 2,4 %, avantageusement entre 0,47 % et 2,3 %, avantageusement entre 0,48 % et 2,2 %, avantageusement entre 0,49 % et 2,1 % en masse. De manière encore plus avantageuse, la solution liquide à projeter présente, après injection, une concentration en acide formique comprise entre 0,5 % et 2 % en masse. Le volume prédéterminé de la solution prélevé dans l'unité de recirculation est déterminé selon l'écart de concentration en acide formique entre la valeur mesurée et la valeur minimale de la plage de tolérance prédéterminée et la concentration en acide formique de la solution injectée de sorte que la concentration en acide formique de la solution projetée présente à nouveau une concentration souhaitée.

**[0031]** Ainsi, une mesure en continu de la performance de la solution d'acide formique permet de vérifier qu'elle se trouve dans la plage de tolérance prédéterminée. La plage de tolérance est par exemple de +/- 10 % de la valeur de consigne, que celle-ci soit par exemple une valeur de concentration en acide formique, une valeur de densité ou une valeur de pH.

**[0032]** La concentration en acide formique et la plage de tolérance peuvent être ajustées en fonction des éléments d'addition de l'acier constituant la bande et notamment sa sensibilité à l'oxydation.

**[0033]** La concentration en acide formique et la plage de tolérance peuvent être ajustées en fonction de la configuration de la ligne, son mode d'exploitation et la nature des aciers traités, selon que ceux-ci favorisent plus ou moins la formation d'oxydes à la surface de la bande.

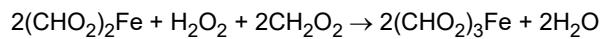
**[0034]** La concentration en acide formique et la plage de tolérance peuvent par exemple être déterminées par des tests réalisés sur des échantillons auxquels on fait subir un cycle thermique représentatif de ceux réalisés sur la ligne.

**[0035]** Le système de recirculation permet de réduire les consommations en acide formique. Toutefois, la solution prélevée est perdue. C'est pourquoi l'invention propose, selon un mode de réalisation particulier, de recycler cette solution prélevée.

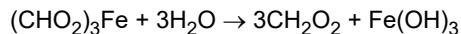
**[0036]** Au contact de l'acier et des oxydes créés par les molécules d'eau, l'acide formique réagit selon la réaction :  

$$2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{FeO} \rightarrow (\text{CHO}_2)_2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$$

**[0037]** La solution prélevée peut alors être traitée par oxydation du  $(\text{CHO}_2)_2\text{Fe}$  avec du peroxyde d'hydrogène, aussi désigné sous le nom d'eau oxygénée dans la présente description, afin d'obtenir la réaction suivante :



**[0038]** Après la formation de formiate ferrique, une seconde réaction peut être réalisée, régénérant l'acide formique et créant des hydroxydes de fer III :



**[0039]** La réaction est ici présentée pour l'oxyde de fer, mais des réactions similaires se produisent avec les oxydes des éléments d'addition.

**[0040]** Selon une particularité de l'invention, la solution prélevée est traitée par oxydation avec de l'eau oxygénée puis filtrée pour en extraire des hydroxydes de fer III et d'autres éléments d'alliage, la solution injectée provenant d'une recirculation de la solution filtrée ou d'une solution neuve. Par solution neuve, la présente description vise une solution présentant une concentration en acide formique comprise entre 0,1 % à 6 en masse de la solution. Avantageusement, la solution neuve présente une concentration en acide formique comprise entre 0,1 et 5,5 %, avantageusement entre 0,1 et 5 %, avantageusement entre 0,1 et 4,5 %, avantageusement entre 0,1 et 4 %, avantageusement entre 0,1 et 3,5 %, avantageusement entre 0,1 et 3 %, avantageusement entre 0,1 et 2,5 %, avantageusement entre 0,15 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,2 et 2,5 %, avantageusement entre 0,3 % et 2 %, avantageusement entre 0,35 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,4 % et 2,5 %, avantageusement entre 0,45 % et 2,5 % en masse de la solution. De manière plus avantageuse, la solution neuve présente une concentration en acide formique comprise entre 0,46 % et 2,4 %, avantageusement entre 0,47 % et 2,3 %, avantageusement entre 0,48 % et 2,2 %, avantageusement entre 0,49 % et 2,1 % en masse de la solution. De manière encore plus avantageuse, la solution neuve présente une concentration en acide formique comprise entre 0,5 % et 2 % en masse de la solution.

**[0041]** Ainsi, la solution prélevée peut être traitée avec de l'eau oxygénée afin d'obtenir un mélange d'acide formique et d'hydroxyde de fer III. Ce mélange peut alors être filtré afin de séparer l'acide formique des hydroxydes de fer III.

**[0042]** L'acide formique traité puis filtré peut être utilisé de nouveau et réinjecté dans le circuit. Cette méthode a pour avantage de permettre de doser précisément la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour réagir avec la quantité d'hydroxyde de fer III présente dans la solution. Cela permet non seulement de contrôler la réaction chimique de façon à ce que toute l'eau oxygénée soit consommée, mais surtout, de mettre en œuvre une réaction qui est quasi instantanée.

**[0043]** La consommation du système est donc principalement de l'eau oxygénée et les seuls rejets, hormis les rejets gazeux, sont les hydroxydes de fer III et d'autres éléments d'alliage des bandes en aciers.

**[0044]** La solution d'acide formique peut être entièrement ou en partie recirculée.

**[0045]** L'oxydation avec de l'eau oxygénée peut permettre de retrouver la concentration souhaitée en acide formique. La filtration peut permettre d'extraire les oxydes métalliques, par exemple par un filtre-presse. Ainsi, les rejets ne comprennent que des hydroxydes de fer III et autres éléments d'alliage métalliques.

**[0046]** Il est possible d'améliorer l'efficacité de cette solution, et ainsi d'améliorer l'aptitude de la bande à être galvanisée, en retirant l'oxygène dissous présent dans cette solution. En effet, l'oxygène dissous présent dans la solution est une source d'oxydation de la bande. En enlevant cette source d'oxydation, l'état de surface de la bande n'en est que meilleur.

**[0047]** Selon une caractéristique avantageuse du procédé selon l'invention, la solution prélevée dans l'unité de recirculation peut être traitée par désoxygénéation avant d'être projetée.

**[0048]** Avantageusement, le niveau d'oxygène dissous restant dans la solution à projeter peut être inférieur à 1 ppm.

**[0049]** L'oxygène dissous peut être retiré de la solution grâce à un système de membranes balayées d'azote d'un côté et en tirant au vide de l'autre. En variante, l'oxygène dissous peut être retiré de la solution grâce à un bullage de celle-ci à l'azote, ou un autre gaz neutre, pour amplifier la désoxygénéation naturelle.

**[0050]** Dans une version avantageuse, le procédé peut en outre comporter une collecte de vapeurs qui résulte de la projection de la solution à projeter sur la bande d'acier, une condensation desdites vapeurs collectées, et une injection de desdites vapeurs condensées dans un circuit de fluide dans lequel est prélevée ladite solution à projeter.

**[0051]** La collecte de vapeur peut être réalisée par un collecteur de vapeurs disposé au-dessus d'une unité de projection de la solution à projeter.

**[0052]** Le gaz résultant de la condensation des vapeurs peut être envoyé vers une cheminée.

**[0053]** La condensation des vapeurs collectées peut être réalisée par une tour de lavage.

**[0054]** Selon un deuxième aspect de l'invention, il est proposé un dispositif de refroidissement agencé pour refroidir une bande d'acier en défilement dans une section de refroidissement d'une ligne continue comprenant des moyens agencés pour mettre en œuvre un procédé de refroidissement, tel que décrit dans les revendications 1 à 6, par pulvérisation sur ladite bande d'acier d'une solution aqueuse, ladite solution aqueuse étant une solution liquide ou un mélange d'une solution liquide et d'un gaz, la concentration en acide formique de ladite solution aqueuse étant comprise en 0,1 % et 6 % en masse, le dispositif comportant un système de membranes agencé pour désoxygénérer ladite solution. Les moyens du dispositif comprennent également un système de membranes agencé pour désoxygénérer la solution, lesdites membranes étant balayées d'azote d'un côté avec un tirage au vide de l'autre.

**[0055]** Les moyens du dispositif selon l'invention peuvent comprendre une enceinte comportant une unité de projection d'une solution à projeter, de préférence des buses, agencées pour projeter un liquide, ou un mélange comprenant un gaz et un liquide, sur la bande d'acier.

**[0056]** Le système à membranes agencé pour retirer de l'oxygène dissous dans la solution à projeter est disposé en

amont de ces buses.

[0057] Les moyens du dispositif peuvent comprendre, en sortie de l'enceinte, dans le sens de défilement de la bande, un ensemble de couteaux de liquide agencé pour supprimer l'essentiel d'un liquide de ruissellement présent sur la bande.

[0058] Les moyens du dispositif peuvent comprendre, en aval de l'ensemble de couteaux de liquide, un ensemble de couteaux de gaz agencé pour supprimer le liquide encore présent sur la bande.

[0059] Les moyens du dispositif peuvent comprendre, en aval de l'enceinte et le cas échéant de l'ensemble de couteaux liquide, et le cas échéant de tout ou partie de l'ensemble de couteaux de gaz, un bac de renvoi agencé pour collecter le liquide de refroidissement projeté par les buses. Le bac de renvoi peut être disposé de sorte à se trouver en dessous du trajet de la bande en sortie d'enceinte.

[0060] Le bac de renvoi peut comprendre un second ensemble de couteaux de gaz agencé pour supprimer le liquide encore présent sur la bande.

[0061] Les moyens du dispositif peuvent comprendre, un bac de recirculation et des moyens de transfert de liquide du bac de renvoi au bac de recirculation.

[0062] Les moyens de transferts du liquide peuvent comprendre un filtre agencé pour éliminer les particules métalliques présentes dans la solution.

[0063] Les moyens du dispositif peuvent comprendre, des circuits d'alimentation comprenant une pompe et un échangeur pour alimenter l'unité de projection.

[0064] Le circuit d'alimentation peut comprendre un circuit de dérivation permettant d'envoyer une partie liquide pompée par la pompe dans le bac de recirculation vers un autre bac.

[0065] Les moyens du dispositif peuvent comprendre des moyens d'actionnement des circuits de dérivation, lesdits moyens étant actionnés lorsqu'il est nécessaire de renouveler une partie du liquide contenu dans la section de refroidissement afin de maintenir les performances de celui-ci dans une plage de fonctionnement prédéterminée.

[0066] Le système de membranes peut être positionné immédiatement en amont de l'unité de projection, la pompe pouvant être placée en amont du système de membranes, auquel cas le circuit de gestion de la solution d'acide formique n'a pas besoin d'être isolé de sources d'oxygène.

[0067] La pompe peut également être placée entre le système à membranes et le système de projection ce qui permet d'abaisser la pression dans les membranes.

[0068] Le système de membranes peut être positionné sur une boucle de recirculation sur le bac de projection ou entre le bac de projection et le bac de recirculation.

[0069] Lorsque le système de membranes est positionné au niveau d'un apport en eau déminéralisée, le reste du circuit de gestion de la solution est de préférence étanche à l'oxygène.

[0070] Tous les bacs peuvent être étanches au gaz et balayés par une atmosphère inerte, préféablement de l'azote.

[0071] Les moyens du dispositif peuvent comprendre un ensemble de traitement dans lequel la solution prélevée peut être traitée avec de l'eau oxygénée.

[0072] L'ensemble de traitement peut comprendre un filtre, par exemple un filtre-presse, dont les déchets peuvent être évacués par des convoyeurs.

[0073] L'ensemble de traitement peut comprendre des moyens d'injection d'une solution en sortie du filtre dans le bac de projection.

[0074] L'invention consiste, mises à part les dispositions exposées ci-dessus, en un certain nombre d'autres dispositions dont il sera plus explicitement question ci-après à propos d'un exemple de réalisation décrit en référence au dessin annexé, mais qui n'est nullement limitatif.

[0075] Sur ce dessin, la Figure 1 est une vue schématique d'un mode de réalisation d'une section de refroidissement selon l'invention. Ce mode de réalisation n'étant nullement limitatif, on pourra notamment réaliser des variantes de l'invention ne comprenant qu'une sélection de caractéristiques décrites par la suite, telles que décrites ou généralisées, isolées des autres caractéristiques décrites, si cette sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique.

[0076] Il est représenté en Figure 1, une section de refroidissement d'une ligne continue de galvanisation comprenant une première partie 2 dans laquelle une bande d'acier 1 en défilement vertical de haut en bas est refroidie par projection d'un liquide selon l'invention. Des buses 3, disposées de part et d'autre de la bande 1, projettent le liquide de refroidissement sur la bande. En amont de ces buses dans un circuit de liquide, un système 4 à membranes permet de retirer l'oxygène dissous dans la solution. En variante, un bullage 31 à l'azote ou un autre gaz neutre est placé dans un bac 13 de projection pour amplifier la désoxygénéation naturelle. Une mesure du taux d'oxygène dissous dans la solution est réalisée dans le bac 13 de projection au moyen d'une sonde 35. En sortie de la partie 2, dans le sens de défilement de la bande, se trouve un ensemble 5 de couteaux de liquide destiné à supprimer l'essentiel du liquide de ruissellement présent sur la bande. L'ensemble 5 de couteaux de liquide est suivi, dans le sens de défilement de la bande, par un ensemble 6 de couteaux de gaz destiné à supprimer le liquide encore présent sur la bande. La bande traverse ensuite un bac 7 de renvoi dans lequel est collecté le liquide de refroidissement projeté par les buses 3 et l'ensemble 5 de couteaux de liquide. Dans ce bac, un second ensemble 8 de couteaux de gaz est destiné à supprimer le liquide encore présent sur la bande. La bande

traverse ensuite une partie 9 équipée de tubes chauffants 10 permettant de supprimer toute trace de liquide sur la bande. En sortie de cette partie 9, la bande traverse un sas 11 de séparation d'atmosphère entre les parties humides 2, 7, 9 et des parties 12 situées en aval dans le sens de défilement de la bande. Dans ce sas de séparation d'atmosphère, une injection et/ou une aspiration de gaz permettent de renforcer la séparation d'atmosphères entre les sections en amont et en aval du sas.

**[0077]** Le liquide projeté sur la bande par les buses 3 et l'ensemble 5 de couteaux de liquide est collecté dans le bac 7 de renvoi puis envoyé vers le bac 13 de projection. A cet effet, le liquide est transféré depuis le bac 7 de renvoi dans un bac 27 de recirculation. Ce bac est équipé de compartiments 32 en cascade pour maintenir un maximum de particules dans les premiers compartiments. Des électro-aimants 33 placés sous le bac 27 et un système de tiroirs 34 permettent de récupérer et d'évacuer les particules métalliques sans devoir vidanger le bac. Le liquide passe ensuite dans un ensemble 28 de filtres externes afin d'éliminer les particules métalliques résiduelles avant d'être renvoyé vers le bac 13 de projection au moyen d'une pompe 30. L'ensemble 28 de filtres externes et la pompe 30 sont doublés afin d'assurer la maintenance de ces équipements sans arrêter l'installation.

**[0078]** Des circuits d'alimentation 14 comprenant une pompe 15 et un échangeur de chaleur 16 permettent d'alimenter les rangées de buses 3 de la partie 2 en liquide de refroidissement à la pression et à la température requises à partir du liquide contenu dans le bac 13 de projection. Les circuits d'alimentation 14 comprennent un circuit 17 de dérivation permettant d'envoyer une partie liquide pompée dans le bac 13 vers un bac 18. En variante, le circuit de dérivation 17 prend sa source dans le bac 27 de recirculation. Le circuit 17 de dérivation est actionné lorsqu'il est nécessaire de renouveler une partie du liquide contenu dans la section de refroidissement afin de maintenir les performances de celui-ci dans la plage de fonctionnement souhaitée.

**[0079]** Un collecteur 19 de vapeurs est placé dans la partie 2 au-dessus des rangées de buses 3. Les vapeurs collectées sont envoyées vers une tour de lavage (scrubber en anglais) humide 20 dans laquelle les vapeurs sont condensées et envoyées vers le bac 18. En sortie de la tour de lavage, le gaz débarrassé de ses vapeurs est envoyé vers une cheminée 21.

**[0080]** Le liquide collecté dans le bac 18 est envoyé dans un ensemble de traitement 22 dans lequel la solution usée d'acide formique est dosée avec de l'eau oxygénée afin d'obtenir un mélange d'acide formique et d'hydroxyde de fer III et d'éléments d'alliage de l'acier. Ce mélange est alors filtré par un filtre-presse (non représenté) afin de séparer l'acide formique des hydroxydes de fer III, ces derniers étant évacués par des convoyeurs 23. L'acide formique régénéré est utilisé de nouveau et réinjecté comme solution neuve au moyen d'un circuit 24 dans un bac 25. Un apport en acide formique neuf est également réalisé dans ce bac 25 au moyen d'un circuit 26.

**[0081]** Le liquide collecté dans le bac 25 peut alors être envoyé dans le bac 13 de projection au moyen d'un circuit 29 comportant une pompe (non numérotée) disposée dans le bac 25.

**[0082]** Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention. De plus, les différentes caractéristiques, formes, variantes et modes de réalisation de l'invention peuvent être associés les uns avec les autres selon diverses combinaisons dans la mesure où ils ne sont pas incompatibles ou exclusifs les uns des autres.

## Revendications

1. Procédé de refroidissement d'une bande d'acier (1) en défilement dans une section de refroidissement (2) d'une ligne continue, comprenant une projection sur ladite bande d'acier d'une solution aqueuse à projeter, ladite solution aqueuse à projeter étant une solution liquide ou un mélange d'une solution liquide et d'un gaz, **caractérisé en ce que** la concentration en acide formique de ladite solution liquide est comprise en 0,1 % et 6 % en masse, **en ce que** la solution à projeter est projetée sur la bande d'acier par pulvérisation, et **en ce que** le procédé de refroidissement comporte en outre un contrôle, continu ou périodique, de la solution liquide à projeter, lequel contrôle comprend une mesure d'au moins une donnée physico-chimique de ladite solution choisie dans le groupe comprenant le pH, la densité et la concentration en acide formique, ou une combinaison de ces données physico-chimique, et, lorsque cette mesure n'appartient pas à une plage de tolérance prédéterminée, un volume prédéterminé de la solution liquide à projeter est prélevé et un même volume prédéterminé d'une solution d'acide formique est injecté dans l'unité (13) de projection, ledit volume prédéterminé d'une solution d'acide formique présentant une concentration en acide formique telle que la solution liquide à projeter présente après injection une concentration en acide formique comprise entre 0,1 % à 6 %.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution liquide a une concentration massique en acide formique comprise entre 0,5 % à 2 %.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la concentration massique en acide formique de la solution liquide

à projeter après injection est comprise entre 0,5 % à 2 %.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, dans lequel la solution prélevée est traitée par oxydation avec de l'eau oxygénée puis filtrée pour en extraire des hydroxydes de fer III et d'autres éléments d'alliage, la solution injectée provenant d'une recirculation de la solution filtrée ou d'une solution neuve.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la solution prélevée dans l'unité (13) de recirculation est traitée par désoxygénéation avant d'être projetée.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant en outre une collecte de vapeurs qui résulte de la projection de la solution à projeter sur la bande d'acier, une condensation desdites vapeurs collectées, et une injection de desdites vapeurs condensées dans un circuit de fluide dans lequel est prélevée ladite solution à projeter.
15. Dispositif de refroidissement agencé pour refroidir une bande d'acier (1) en défilement dans une section de refroidissement (2) d'une ligne continue comprenant des moyens agencés pour mettre en œuvre un procédé de refroidissement selon l'une quelconque des revendications précédentes par projection sur ladite bande d'acier d'une solution aqueuse, ladite solution aqueuse étant une solution liquide ou un mélange d'une solution liquide et d'un gaz, la concentration en acide formique de ladite solution aqueuse étant comprise en 0,1 % et 6 % en masse, le dispositif comportant un système de membranes (4) agencé pour désoxygénérer ladite solution, les membranes sont balayées d'azote d'un côté avec un tirage au vide de l'autre.
- 20.

### Patentansprüche

25. 1. Verfahren zum Kühlen eines Stahlbandes (1), das in einem Kühlabschnitt (2) einer kontinuierlichen Linie durchläuft, umfassend das Aufsprühen einer wässrigen Sprühlösung auf das Stahlband, wobei die wässrige Sprühlösung eine flüssige Lösung oder eine Mischung einer flüssigen Lösung und eines Gases ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Ameisensäurekonzentration der flüssigen Lösung zwischen 0,1 und 6 Masse-% beträgt, dass die Sprühlösung durch Zerstäuben auf das Stahlband aufgesprührt wird und dass der Abkühlvorgang ferner eine kontinuierliche oder regelmäßige Kontrolle der flüssigen Sprühlösung umfasst, wobei die Kontrolle ein Messen mindestens einer physikalisch-chemischen Angabe der Lösung beinhaltet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Wert, Dichte und Ameisensäurekonzentration oder einer Kombination dieser physikalisch-chemischen Angaben, und wenn diese Messung nicht in einen vorgegebenen Toleranzbereich fällt, ein vorgegebenes Volumen der flüssigen Sprühlösung entnommen und das gleiche vorgegebene Volumen einer Ameisensäurelösung in die Sprühseinheit (13) eingespeist wird, wobei das vorgegebene Volumen einer Ameisensäurelösung eine derartige Ameisensäurekonzentration aufweist, dass die flüssige Sprühlösung nach der Einspeisung eine Ameisensäurekonzentration zwischen 0,1 % und 6 % aufweist.
30. 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die flüssige Lösung eine Ameisensäurenmassenkonzentration zwischen 0,5 % und 2 % aufweist.
35. 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Ameisensäuremassenkonzentration der flüssigen Sprühlösung nach der Einspeisung zwischen 0,5 % und 2 % beträgt.
40. 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die entnommene Lösung durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid behandelt und anschließend gefiltert wird, um Eisen-III-Hydroxide und andere Legierungselemente zu extrahieren, wobei die eingespeiste Lösung aus einer Rezirkulation der filtrierten Lösung oder einer neuen Lösung stammt.
45. 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die aus der Rezirkulationseinheit (13) entnommene Lösung vor dem Sprühen einer Desoxygenierungsbehandlung unterzogen wird.
50. 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend ein Auffangen von Dämpfen, die beim Aufsprühen der Sprühlösung auf das Stahlband entstehen, ein Kondensieren der aufgefangenen Dämpfe und eine Einspeisung der kondensierten Dämpfe in einen Fluidkreislauf, dem die Sprühlösung entnommen wird.
55. 7. Kühlvorrichtung, die dazu angeordnet ist, ein Stahlband (1) zu kühlen, das in einem Kühlabschnitt (2) einer kontinuierlichen Linie durchläuft, umfassend Mittel, die dazu angeordnet sind, ein Kühlverfahren nach einem der

vorhergehenden Ansprüche durch Aufsprühen einer wässrigen Lösung auf das Stahlband durchzuführen, wobei die wässrige Lösung eine flüssige Lösung oder ein Gemisch aus einer flüssigen Lösung und einem Gas ist, wobei die Ameisensäurekonzentration der wässrigen Lösung zwischen 0,1 Massen-% und 6 Massen-% liegt, wobei die Vorrichtung ein Membransystem (4) umfasst, das dazu angeordnet ist, die Lösung Sauerstoff zu deoxygenieren, wobei die Membranen auf einer Seite mit Stickstoff gespült werden und auf der anderen Seite ein Vakuum erzeugt wird.

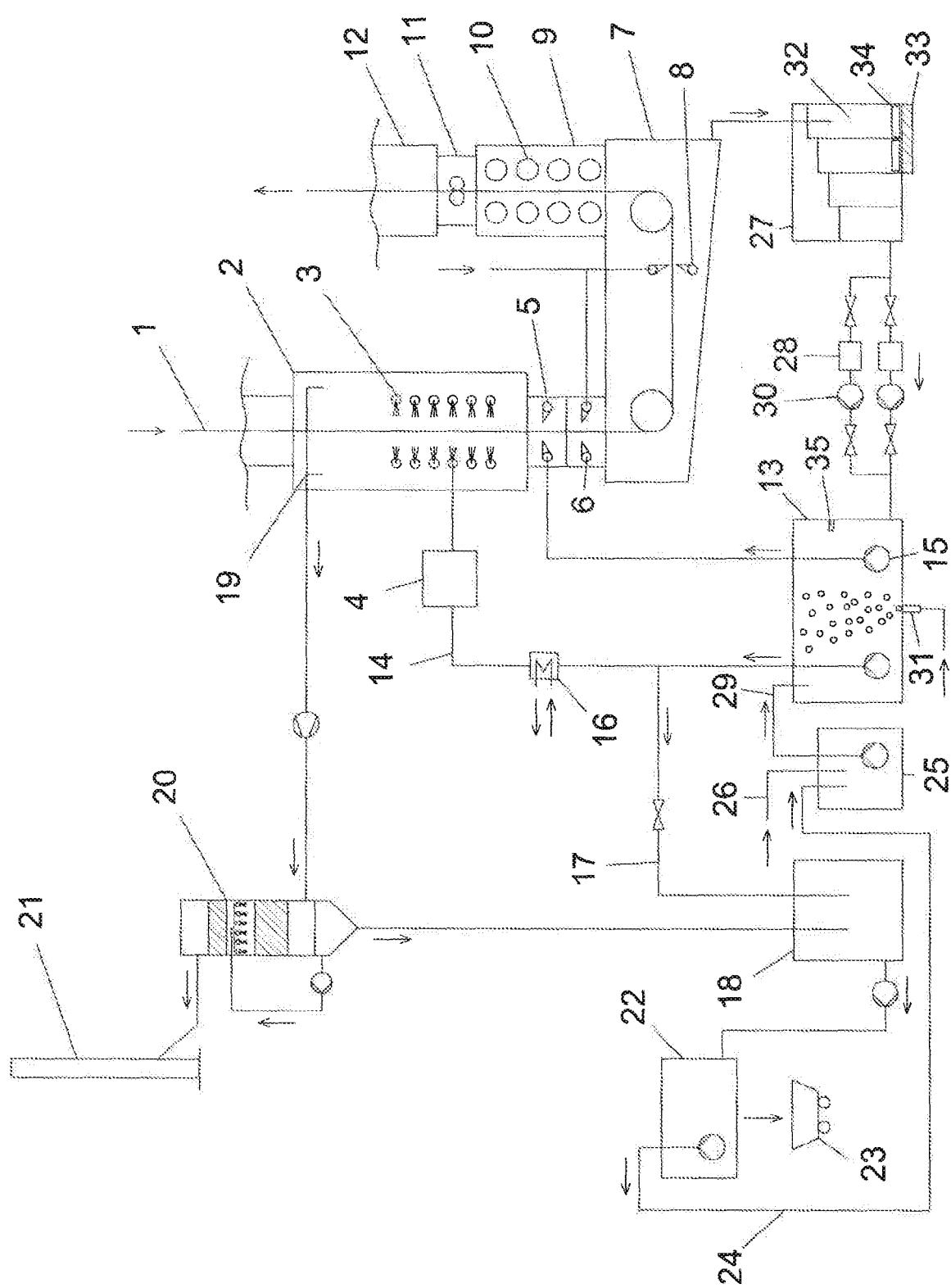
## Claims

1. Method for cooling a steel strip (1) travelling in a cooling section (2) of a continuous line, comprising spraying said steel strip with an aqueous spray solution, said aqueous spray solution being a liquid solution or a mixture of a liquid solution and a gas, **characterised in that** the formic acid concentration of said liquid solution is between 0.1% and 6% by mass, **in that** the spray solution is sprayed onto the steel strip by atomisation, **and in that** the cooling method further comprises continuous or periodic monitoring of the liquid spray solution, wherein the monitoring comprises measuring at least one physico-chemical datum of said solution selected from the group comprising pH, density and formic acid concentration, or a combination of these physico-chemical data, and, if this measurement does not belong to a predetermined tolerance range, a predetermined volume of the liquid spray solution is taken and the same predetermined volume of a formic acid solution is injected into the spraying unit (13), said predetermined volume of a formic acid solution having a formic acid concentration such that the liquid spray solution has, after injection, a formic acid concentration of between 0.1% and 6%.
2. Method according to claim 1, wherein the liquid solution has a formic acid mass concentration of between 0.5% and 2%.
3. Method according to either claim 1 or claim 2, wherein the formic acid mass concentration in the liquid spray solution after injection is between 0.5% and 2%.
4. Method according to claims 1 to 3, wherein the solution taken is treated by oxidation with hydrogen peroxide and then filtered to extract hydroxides of iron III and other alloying elements, the injected solution originating from a recirculation of the filtered solution or a new solution.
5. Method according to any of claims 1 to 4, wherein the solution taken from the recirculation unit (13) is treated by deoxygenation before being sprayed.
6. Method according to any of the preceding claims, further comprising collecting vapours resulting from spraying the spray solution onto the steel strip, condensing said collected vapours, and injecting said condensed vapours into a fluid circuit from which said spray solution is taken.
7. Cooling device arranged to cool a steel strip (1) travelling in a cooling section (2) of a continuous line comprising means arranged to implement a cooling process according to any of the preceding claims by spraying said steel strip with an aqueous solution, said aqueous solution being a liquid solution or a mixture of a liquid solution and a gas, the concentration of formic acid in said aqueous solution being between 0.1% and 6% by mass, the device comprising a system of membranes (4) arranged to deoxygenate said solution, the membranes being flushed with nitrogen and a vacuum being generated on the other side.

50

55

Figure 1



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 2015083047 A [0005]