

Schlämme der eisenverarbeitenden Industrien

L. Oberrosler

Das Thema „Schlämme der eisenverarbeitenden Industrie“ ist sehr umfangreich. Ich werde mich bemühen, das Problem in meiner mir zugestandenen Zeit so zu bringen, daß Sie einen wesentlichen Überblick über die Verschiedenartigkeit der Schlämme, deren Entstehung und Aufbereitung bekommen. Da Sie während der ganzen Vortragsreihe nur von Schlämmen hören, bitte ich Sie, zu entschuldigen, falls irgendwelche Wiederholungen vorkommen. Allgemein möchte ich mich darauf beschränken, speziell über Schlämme zu berichten, die während der Erzeugung der Oberflächenbearbeitung und Entzunderung der Eisenwerkstoffe auftreten können.

Beim Warmwalzen wird der Zunder von dem zu walzenden Material mit Preßluft-Wassergemisch bei höherem Druck zum Teil abgespritzt. Die normalen C-Stähle haben meist einen lockeren Zunder FeO , bei Edelstahl Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Dieser Zunder ist wesentlich dichter, außerdem können noch Mischspinelle vorkommen, die durch Cr-Ni oder Mo gebildet werden. Die Zunderbildung ist bei Edelstahl im allgemeinen sehr kompliziert. Dieser abgespritzte Zunder wird mit verschiedenen Methoden zurückgehalten. Entscheidend für die Aufbereitung ist auch die Zundergröße, die von cm bis μ reichen kann.

Zundergruben Unter den Gerüsten, die zum Teil noch mit Zunderfangbehältern ausgestattet sind. Der Oberteil der Behälter ist gelocht, so daß das Wasser ablaufen kann. Im Behälter selbst bleibt der größte Teil des Zunders. Von Zeit zu Zeit werden die Behälter entleert. Der Überlauf aus den Behältern läuft meist noch in Absetzbecken, wo sich die Feianteile absetzen.

Schlammkanal Ebenfalls unter dem Walzgerüst angeordnet, je nach Kapazität ca. $1\frac{1}{2}$ —2 m tief. Der Überlauf kann wieder in ein Absetzbecken einlaufen. Der Kanal wird ein oder mehrere Male im Jahr gereinigt.

Zunderbrunnen Je nach Größe des Walzwerkes kann der Brunnen bis 5 m \varnothing und 16 m tief sein, mit Überläufen ausgestattet. Der Reinigungseffekt ca. 40—50 μ

Mehrere Absetzbecken die hintereinander geschaltet sind, wobei der Ein- und der Auslauf wegen der Wirbelscheinung besonders

angeordnet ist. Herr Prof. Stundl hat sich besonders mit diesem Problem beschäftigt.

Zyklone: sind sehr günstig, aber die Anschaffungskosten sehr groß. Bei einer Anfangsvermischung von ca. 4000 mg/l ist der Reinigungseffekt ca 20 μ . Bei Multizyklonen kann man bis 10 μ kommen.

Hochbehälter: Eine neuartige Anlage, die in Deutschland steht. Das Zunder-Wassergemisch wird mit abtriebsfesten Pumpen in einen Hochbehälter gepumpt, dort sitzt der Zunder ab und kann von Zeit zu Zeit in Waggonen abgelassen werden. Vorerst ist der Kläreffekt genügend, falls es notwendig sein soll, können Filteranlagen eingebaut werden.

Ein ähnliches Abzundern wie bei der Walzstrecke geschieht auch bei den verschiedenen Wärmebehandlungen. Nach einer Erhitzung von ca. 1000° C wird das Glühgut im Wasserbad abgeschreckt. Je nach Material löst sich mehr oder weniger Zunder ab, der größte Teil bleibt auch hier im Abschreckbehälter zurück, ebenso kann ein Absetzbecken nachgereiht sein.

In der eisenverarbeitenden Industrie wird auch sehr viel geschliffen, sei es naß oder trocken. Die Trockenstäube werden meist mit Hilfe von Zyklonen oder ähnlichen Vorrichtungen abgeschieden. Meist werden Walz- oder Gußzwischenprodukte geschliffen. Im Schleifwasser ist sowohl keramisches Material von der Schleifscheibe als auch der Abschleiß vom Werkstoff. Die Reinigung geschieht mit Hilfe kleiner Absetzbecken, denen auch Magnetabscheider vorgeschaltet werden können.

Sandstrahlschlämme Bei Naßstrahlen mit Preßluft-Wassergemisch entstehen Schlämme, die sich aus dem abgestrahlten Zunder und aus dem Verschleiß des Strahlmittels zusammensetzen. Als Strahlmittel wird meist Sand oder Stahlkies verwendet. Die Reinigung erfolgt ähnlich wie bei der Zunderaufbereitung. Falls trocken gestrahlt wird, werden Schleuderräder und Staubabscheider verwendet. Es genügt nicht immer die mechanische Entzunderung, sondern es muß auch nachgebeizt werden. Alle bis jetzt aufgezeigten Schlämme sind im allgemeinen nicht sehr schwierig aufzubereiten, falls nicht zu hohe Ansprüche an die Klärung gestellt werden. Die Schlämme werden mit den verschiedensten Verfahren mehr oder weniger wirkungsvoll zurückgehalten. Der anfallende Zunder bzw. Schlamm kann zum Teil im Stw eine Verwendung finden oder er kommt auf die Halde, wo er unschädlich ist.

Wesentlich anders ist es mit dem Beizschlamm.

Beizschlamm Er ist weitaus am schwierigsten zu behandeln. Man ist daher bestrebt, solche Verfahren zu entwickeln, bei denen der Schlamm gar nicht anfällt.

Bleche, Rohre, Stabstahl, Draht, Halb- und Fertigprodukt müssen zum Großteil wegen der Weiterverarbeitung, als auch wegen der Korrosionsbeständigkeit entzundert oder gereinigt werden. Dies erfolgt einerseits mechanisch durch Strahlanlagen oder durch die altherkömmlichen Verfahren der Mineralsäurebeizung.

Die modernen Verfahren, die zum Teil in den letzten Jahren entwickelt wurden, so z. B. die Spaltbeize, Salzbadbeize und die verschiedenen elektrolytischen Beizverfahren, ergänzen dieses umfangreiche Gebiet. Ich erlaube mir, ganz kurz, nur übersichtsmäßig die einzelnen Verfahren zu erläutern.

Beim Beizen mit Mineralsäuren werden folgende Säuren verwendet: Am gebräuchlichsten sind Schwefelsäure und Salzsäure, bei Edelstahlbeizereien kommen meist noch Salpetersäure und Flußsäure, in Einzelfällen auch Phosphorsäure dazu. In den Beiztrögen, die meist aus keramischem Material oder Kunststoffen bestehen, wird das Beizgut eingehängt. Entweder wird das Beizgut oder die Beizsäure bewegt. Eine Schaukelbeizanlage sehen Sie im Bild.

Trommelbeizen: Für Band und Draht. Während des Beizens werden die Bunde auf- und zugewickelt, dadurch raschere Beizwirkung (ähnlich wie Zunderbrechstich, Zunderlockerung) für kleinere Kapazitäten.

Turmbeizen: Die Blechführung ist vertikal. Die Beizung erfolgt in einem Turm. Es ist ein geschlossener Säurekreislauf. Die Beizflüssigkeit und das Spülwasser werden vollständig regeneriert. Es fällt nur FeO in getrockneter Form an. Dies ist ein kontinuierlicher Beizvorgang und geschlossener Säurekreislauf. Für größere Kapazitäten. (zwei Ruthner-Anlagen.)

Der Zunder wird chemisch aufgelöst oder abgesprengt, je nachdem, welche Säure verwendet wird. Dabei wird die Säure verbraucht, und das Bad reichert sich mit Eisen und anderen Schwermetallen an. Die abgebrauchten Beizbäder (Abbeizen) können in diesem Zustand nicht in den Vorfluter abgelassen werden. Die Aufbereitung der Abbeizen bzw. deren Verfahren wird später erläutert.

Spaltbeize: Entzunderung durch Spaltung der Oxyde (nach Herdickerhof). Im Vakuum bei ca. 1000° C entweicht aus dem Zunder der Sauerstoff, und eine walzfähige Oberfläche bleibt zurück. Dieses Verfahren ist nicht überall einsetzbar.

Salzbadbeize: Ätznatron und Natriumhydrid werden einzeln oder in einem bestimmten Mischungsverhältnis bei ca. 500° C im

Schmelzfluß gehalten. Das Beizgut wird in diese Bäder eingehängt. Es gibt Verfahren, bei denen das Beizgut zusätzlich noch mit niedriggespanntem Gleichstrom geladen wird und dadurch ein noch günstigerer Beizerfolg erzielt wird. (Kolene-Verfahren.)

Elektrolytische Beizanlagen Das Material wird horizontal durch das Bad gezogen. Als Elektrolyt dient zumeist Schwefelsäure. Das Beizmaterial kommt mit keinen elektrischen Kontakten in Berührung. Anschließend kann es noch chemisch passiviert werden und läuft über Spülbecken, Wasch- und Bürstmaschinen und Trockenanlagen aus. Bei diesem Verfahren ist das Schlammproblem sehr gering.

Ein ähnliches Verfahren ist das Beizen mit Neutralelektrolyten. Als Elektrolyt wird keine Säure mehr verwendet, sondern neutrale Salze in wässriger Lösung. Neben anderen wesentlichen beiztechnischen Vorteilen, speziell für uns, kein Abwasser- und Schlammproblem.

Dieses sind Verfahren der Firma Ruthner.

Aufbereitungsanlagen für Abbeizen der Mineralsäuren: Es sind Verfahren, bei denen das Schlammproblem günstig beeinflusst wird.

Schwefelsäurebeizabwässer: Reaktionsmechanismus: $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Die Beizwässer werden entweder zu Eisensulfat-Heptahydrat oder zu Eisensulfat-Monohydrat aufgearbeitet. Es gibt schon eine Menge Anlagen, die auf Hepta arbeiten, aber wenige für Mono. Der Grund hiefür ist, daß bei Mono-Anlagen mit höheren Temperaturen gearbeitet wird, wo die Säurebeständigkeit der Werkstoffe besonders schwierig wird. Das Hepta hat wenig Verwendungsmöglichkeiten. Will man aber ein Eisenoxyd unter Wiedergewinnung von Schwefelsäure herstellen, so braucht man allein um die sieben Kristallwasser wegzubringen, schon fast 90% der Wärmeenergie. Um solche Anlagen wirtschaftlich zu betreiben, muß die Beizleistung bzw. der Beizdurchsatz dementsprechend groß sein. Als Beispiel eine englische Großanlage:

Anfall ca. 5,5 m³/h, Abfallbeize nur ca. 5% Schwefelsäure und ca. 20% Eisensulfat. Dazu kommen 55 m³ Spülwasser mit 0,5% Schwefelsäure und ca. 0,1% Eisensulfat. Das Ganze wurde mit ca. 20%iger Kalkmilch neutralisiert, dies ergibt etwa 11 t/h Schlammfall. Der Hauptteil dieser Abwässer sind die Spülwässer. Diese wurden in einem Reaktionsbecken, wie schon erwähnt, mit Kalkmilch neutralisiert und in einer Rundkläranlage geklärt. Der Schlamm wurde mit Tankern zur Halde gefahren. Die geklärten Abwässer wurden zeitweise auch als Betriebswässer verwendet, doch gab es dabei durch Kalziumsulfatab-

scheidungen Schwierigkeiten. Der Schlammanfall wurde immer größer, so daß man Überlegungen bezüglich einer Regenerieranlage anstellte. Es kam schließlich zum Bau einer Nordac-Anlage. Prinzipiell besteht die Anlage aus dem Vorverdampfer, Hauptverdampfer, Kristaller und Zentrifuge. Aus dem Sammelbehälter wird die Abfallsäure in den Vorverdampfer gepumpt, wobei sie auf ca. 12% konzentriert wird. Pro Stunde wird ca. 1 t Wasser verdampft. Hier wird die Abwärme aus dem Hauptverdampfer ausgenützt. Die Absäure läuft über die Außenseite von Bleirohren, die das Dampf-Verbrennungsgasgemisch ableiten. Jetzt gelangt die Flüssigkeit in den Hauptverdampfer, der mit zwei Tauchbrennern mit Koksofengas geheizt wird. Die verdampfte Wassermenge beträgt ca. 2 t/h. Die konzentrierte Schwefelsäure beträgt bereits 40—50%, in der Eisensulfat zum Teil auskristallisiert ist. Pneumatisch wird dieses Gemisch in die Kristaller gebracht. Die klare Säure wird über Kühler abgezogen und das Monohydrat mittels Zentrifuge getrocknet. Die auftretenden Dämpfe werden alle im Gegenstromverfahren gewaschen. Das ausgeschiedene Mono soll nur noch 1—3% Restsäure und 6% Feuchtigkeit haben. Es wird an Schwefelsäurefabriken verkauft, das Eisenoxyd geht an das Werk zurück und wird im Hochofen eingesetzt.

Werkstoff der Zentrifuge: 18 Ni, 18 Cr, 3,7 Mo und 3,4 Cu.

Kristaller: Bleiauskleidung. Hauptverdampfer: außen unlegierter Stahl und Gummierung, innen säurefeste Steinauskleidung. Vorverdampfer: gummierter Stahl. Diese Anlage ist seit ca. 1½ Jahren in Betrieb. Verschiedenes wurde laut Berichten schon abgeändert.

Eine weitere Aufbereitungsanlage für Schwefelsäure wäre der Zyklonkristaller der Firma Ruthner.

Zyklonkristaller: Prinzip: Eisensulfat Hepta wird mit sinkender Temperatur aus der Beizsäure ausgeschieden. Die Beizsäure wird in den Zyklonkristaller gepumpt, fein verteilt, von unter her strömt Luft durch. Die abgekühlte Beize kommt in den Kühlbehälter und wird weiter abgekühlt. Die Zentrifuge trennt die Säure von dem auskristallisierten Eisensulfat. Hier ist der Schlamm zwar weg, doch entsteht das Eisensulfat, wofür vorerst noch keine Verwendungsmöglichkeit besteht. Die Anlage eignet sich für Leistungen von 500—1000 t/Monat.

Totale Regeneration der H_2SO_4 -Abbeizen: Ein Verfahren, das ebenfalls von der Firma Ruthner entwickelt wurde. Das Prinzip: Eisensulfat wird mit HCl-Gas in H_2SO_4 und Eisenchlorid umgewandelt. Bei einem thermischen Prozeß wird das Eisenchlorid in FeO und HCl-Gas zerlegt. Das FeO kann wieder verwendet werden, für den

Hochofen oder für die Farberzeugung. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens: man braucht keine Schwefelsäurefabrik mehr für die Aufbereitung des Eisensulfats.

Ein weiteres Verfahren der Regeneration von H_2SO_4 -Ablaugen wurde nach Paulek, Deutschland, entwickelt. Die Beizablauge, die Rest- H_2SO_4 und FeSO_4 enthält, wird in Autoklaven bei ca. 240°C und 5 atü unter ständigem Rühren erhitzt. Die Oxydation des Ferro- zu Ferrisulfat und die Hydrolyse unter Bildung der H_2SO_4 und Fe_2O_3 läuft in ca. zwei Stunden ab¹.

HCl-Abbeizen werden entweder mit Hilfe der Neutralisation oder durch Regeneration aufbereitet.

Totale Regeneration der HCl, eine Entwicklung der Fa. Ruthner:

Prinzip: $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, der umgekehrte Vorgang ist die Regeneration. Die wichtigsten Teile dieser Anlage: Pumpen und Filter dienen zur Reinigung und Förderung der Abbeize. Absorption: Anreicherung der Beizsäure mit HCl-Gas (das bei der Röstung entsteht) damit FeCl_2 leichter kristallisiert. Kristallisation im Rührkristaller unter Kühlung, vollständige Kristallisation des FeCl_2 . Abtrennung der Fe-Chloride: mit Hilfe der Zentrifuge. Mutterlauge kommt ins Beizbad zurück und FeCl_2 in den Röstofen. Das FeCl_2 wird mit Wasserdampf und Luft-Sauerstoff in FeO und HCl-Gas zerlegt. Das HCl-Gas wird bei der Sättigung der Beizsäure wieder gebraucht.

Beize neu: 180 g HCl/l, Abbeize: 110 g Eisen/l, 25 g HCl.

Die Anlage besteht hauptsächlich aus Kunststoffen, sie kann erst bei einem Durchsatz von 5 t/h und mehr wirtschaftlich betrieben werden. Auch hier ist das Abwasser- und Schlammproblem gelöst.

Für HNO_3 und H_2F_2 sind derzeit keine anderen Möglichkeiten als die Neutralisation bekannt.

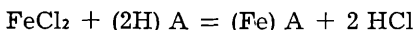
Ein äußerst schwieriges Problem ist auch die Aufbereitung der Spülwässer, da der mengenmäßige Anfall enorm ist. Das Beizgut ist von einem Beizfilm behaftet, so daß die Spülwässer leicht sauer sind und Schwermetalle enthalten. Die Aufbereitung dieser Wässer ist sehr kostspielig und schwierig. Eine Standneutralisation ist kaum in der Lage, diesen Anfall zu bewältigen, eher noch eine Durchlaufneutralisation. In beiden Fällen ist der Schlamm und der große Platzbedarf ein Problem.

¹ Eine sehr interessante Anlage, die allerdings meines Wissens erst in Erprobung ist, stammt von Siemens & Halske. Eine Schwefelsäureaufbereitung auf elektrochemischer Basis.

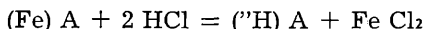
Die Firma Ruthner hat ein Verfahren für Spülwasseraufbereitung aus Beizereibetrieben entwickelt, deren Grundlage folgende ist: Der zum Aufheizen meist verwendete Sattedampf wird hier primär zum Eindampfen der Spülwässer verwendet, der entstehende Dampf dient zum Aufheizen der Bäder. Die Hauptmenge geht über einen Wärmeaustauscher und fließt als gereinigtes Wasser wieder zur Spülung zurück. Somit wäre auch hier das Abwasser- und Schlammproblem gelöst. Laut Angabe der Firma sind die Anlagekosten und Betriebskosten die gleichen wie bei einer Neutralisationsanlage. Ich erlaube mir, an dieser Stelle der Firma Ruthner herzlich für die Überlassung der Schemazeichnung zu danken.

Ein weiteres Verfahren der Spülwasseraufbereitung: Ein großes Eisenwerk in Deutschland beizt nur mit HCl. Die Abfallsäure wird von einer chemischen Industrie abgenommen. Die Spülwässer müssen gereinigt werden. Anfall/h ca. 10 m³ mit 1,5 g Fe pro l und 2,8 g HCl/l. Die Abwässer wurden mit Kalkmilch neutralisiert, der abgesetzte Schlamm mit Preßluft auf die Halde gepumpt. (98% Wasser und 2% Feststoff.) Die Schlammengen wurden immer mehr, und die Lagermöglichkeiten reichten nicht mehr aus. Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten: 1. Eindicken und trocknen des Schlammes, daß dieser technisch verwertbar ist, 2. den Spülwässern Fe und andere Schwermetallsalze entziehen und nachher neutralisieren. Dadurch entsteht kein Schlamm. Da keine Abwärme vorhanden war, entschloß man sich für das zweite Verfahren. Die Entfernung der Schwermetalle wurde mit Ionenaustauscher durchgeführt.

Das Ionenaustauscherverfahren ist ein sehr modernes. Diese bestehen aus festen Stoffen, während aktive Gruppen aus einem Elektrolyten Plus- oder Minusionen aufnehmen und im Austausch eine äquivalente Menge anderer Ionen gleicher Ladung an den Elektrolyten abgeben können. Ein sehr starker Kationenaustauscher kann also Metallionen gegen H₂ austauschen.



Dieser Vorgang ist umkehrbar. Wenn der Austauscher beladen ist, wird er mit einer starken Säure regeneriert.



Der Verlust der Austauschermasse ist ca. 5% im Jahr. Je nachdem ob Kationen oder Anionen ausgetauscht werden, spricht man von Kationen- oder Anionenaustauscher. Die Austauschermasse besteht aus Harzen: Die freie Säure kann mit Kalkmilch neutralisiert werden oder durch

einen nachgeschalteten Anionenaustauscher gebunden werden. Die Kosten für eine derartige Anlage bei ca. 250 m³ Tagesdurchsatz sind ca. 350.000 DM. Regenerieranlagen sind erst ab 1000 t/Monat wirtschaftlich. Die Kosten (Investition) für 1000 t/Monat sind ca. 100.000 DM, für 10.000 t/Monat 300.000 DM und für 50.000 t/Monat 600.000 DM.

Wie ich schon erwähnte, ist die Standneutralisation für Abbeizen zur Zeit wohl noch am häufigsten eingesetzt und somit auch das Problem des Beizschlammes sehr umfangreich. Die Neutralisation ist speziell bei Edelstahlwerken die einzige Möglichkeit der Aufbereitung. Wie schon gesagt, wird in diesen Werken mit Mischsäure und auch mit Salpeter und Flußsäure gearbeitet. Eine Standneutralisation kann so aussehen (Bild). Je nach Beizleistung und Säurearten wird ein oder mehrere Sammelbehälter als auch Neutralisationsgruben verwendet. Z. B. bei einer Beizleistung von ca. 3000 t/Monat sind zwei Sammelbehälter mit ca. 300 m³ Fassungsraum und zwei Neutralisationsgruben mit ca. 200 m³ in Verwendung. Die Abbeizen enthalten je nach verwendeter Säure Eisen und Schwermetallsalze in gelöster Form sowie freie Säureanteile, Beizschlamm und abgesprengte Zunderanteile. Die freie Säure kann ca. 5—10% und die gelösten Metallsalze ca. 100 g und mehr pro Liter betragen. Zum Neutralisieren eignet sich unserer Erfahrung nach Kalkmilch am besten. Von der Sammelgrube wird die Abbeize mit Pumpen in die Neutralisationsgrube gefördert und gleichzeitig mit Kalkmilch, die eingesprüht wird, versetzt. Während dieses Vorganges wird mit Luft durchgewirbelt. Dadurch wird gleichzeitig durchgemischt und das Fe₂ zu Fe₃ oxydiert. Bei einem pH von 8,6 ist das gesamte Fe ausgefällt. Je nachdem, mit welcher Säure neutralisiert wird, entsteht CaSO₄ wu. CaC₁₂ wl. Ca (NO₃) 2 wl. CaF₂ wu. und Fe (/OH) 3 wu., jedenfalls lösliche und unlösliche Produkte, wie z. B. CaSO₄ (Gips) und Fe und Schwermetallhydroxyde, die die Schlammmasse bilden. Wenn man 1 kg Fe₃ aus H₂SO₄-Abbeizen ausfällen müßte, entsteht ca. 2 kg FeOH₃ + 3,5 kg Gips. Anders ausgedrückt, 1 m³ Abbeize (5% H₂SO₄ + 500 g Heptahydrat) ergibt 1200 kg Schlamm bei Kalkmilchneutralisation oder 400 kg Schlamm bei NaOH. Man könnte durch die Wahl eines anderen Neutralisationsmittels, wie Sie sehen, wesentlich weniger Schlamm bekommen, aber dadurch würde die Versalzung des Vorfluters enorm zunehmen. Es kämen hierfür NaCO₃ und NaOH in Frage. Falls ein Betrieb H₂F₂ verwendet, bleibt nur Kalk, da die Natron-Salze der H₂F₂ wasserlöslich sind.

Nach dem Neutralisieren muß der Schlamm absitzen. Die entstehenden Hydroxydflocken sind sehr klein, daher die Absetzzeit sehr lang.

Um Absetzzeit und Raum einzusparen, wurden daher Versuche mit verschiedenen Flockungshilfsmitteln durchgeführt. Sedipur (BASF) fest oder flüssig, Separan von USA (Dow Chemical) Prestol von Stockhausen, Deutschland, Twee 81 (USA), Aeroflock 3000 (USA) und Cuarte (USA).

Nicht entsprochen hat Twee 81, entsprochen haben alle übrigen, am besten Sedipur und Separan. Nach diesen Testversuchen zeigte sich im Normalbetrieb, daß Sedipur und Separan ausgezeichnete Absetzergebnisse zeitigen. Flockengröße ca. 1 cm. Letzten Endes hat aber der Preis entschieden: Sedipur kostet ca. 80 S/kg und Separan 150 S/kg. Unserer Erfahrung nach ist der Verbrauch des Flockungsmittels ca. 150—250 g je 100 m³ neutralisierte Abbeize. Der Bedarf richtet sich je nach Konzentration der Schwermetallsalze. Die Absetzzeiten sind normal ca. 4—5 Stunden mit und 36 Stunden und länger ohne Flockungsmittel. Man kann natürlich auch länger absitzen lassen, doch ist die Menge der geklärten Abwässer so gering, daß sie in keinem Verhältnis zur Absetzzeit steht. Die geklärte Flüssigkeit kann, wenn richtig gearbeitet wurde, nur noch 1—5 mg Eisen enthalten und wird mit speziellen Pumpen und schwimmenden Saugern in den Vorfluter gepumpt. Hier könnte man meiner Meinung nach ein Schlammeßgerät einbauen, um das Verfahren noch sicherer zu machen. In USA/Los Angeles ist ein Meßgerät auf radioaktiver Grundlage in Verwendung. „Der durch den Schlamm geschwächte Gammastrahl wird gemessen.“ Die Genauigkeit ist nicht bekannt. Der Schlamm wird anschließend mit derselben Pumpe in Transportgefäße gepumpt.

Erlauben Sie mir, kurz einige Worte über die Flockung und deren Ausnützung zu sagen, dies hängt ja unmittelbar selbst mit dem Schlammproblem zusammen. Zur Molekularkoagulation kommt es bei hinreichend großer Anfangskonzentration und nur auf kurze Zeit. Für die Klärung von Abwässern ist die Strömungskoagulation von wesentlicher Bedeutung. Hier erfolgt die Bildung durch das Ausfallen der großen Teilchen. Sind diese einmal ausgefallen, so können die noch eventuell vorhandenen Kleinteilchen nicht mehr koagulieren. Um die Strömungskoagulation vollständig ausnützen zu können, müßte ein Flockungsbecken dem Klärbecken vorgeschaltet werden. Die Versuche von H. Felkel (Deutschland), der mit folgender Versuchsanleitung arbeitete: Ein Flockungsbecken in der Gestalt eines Kreiskegels, in der Mitte einen Schlammsumpf. Einströmen der Abwässer an der Sohle des Beckens, beim Überlauf sind noch radial verlaufende Leithölzer angeordnet, dadurch hydraulische Bewegungsvorgänge ohne zusätzliches Rührwerk oder Luft. Nach einem

dementsprechenden Aufenthalt im Flockungsbecken wird das geflockte Abwasser mit einer Geschwindigkeit von max. 0,3—0,4 m/sec. in das Absetzbecken geleitet. Bei größerer Geschwindigkeit zerschlagen die Flocken, es würde dann keine Flockung mehr stattfinden können. Es ist zu überlegen, ob eine derartige Anlage nicht bei Beizabwässern Erfolg hätte.

Durchlaufneutralisation: Vor allem für Spülwässer gut geeignet, da die Konzentration nicht so hoch ist. Von einem Sammelbecken Überlauf in ein Reaktionsbecken, hier fließt aus einer automatischen Anlage Kalkmilch zu. Die Neutralisation wird mit einem pH-Meßgerät gesteuert. Es können auch Abbeizen neutralisiert werden, falls der Anfall nicht zu hoch ist. Es gibt aber doch gewisse Schwierigkeiten. (Luftverbrauch ist bei Durchlaufneutralisation wesentlich geringer.) Auch bei der Durchlaufneutralisation ist ein Absetzbecken nachgeschaltet, der Überlauf fließt in einen Ablaufschacht, in den noch eine pH-Elektrode eingebaut ist, erst dann laufen die Abwässer in den Vorfluter. Zum Abschluß noch einige kurze Worte über den Schlamm:

Schlamm eindickung und Schlamm entwässerung: Je mehr Schlamm anfällt, um so mehr muß man sich damit beschäftigen. Das Transport- und das Platzproblem und somit auch die Kosten können damit entscheidend beeinflußt werden. Schon das richtige Absetzen des Schlammes ist eine einfache Art der Eindickung. Bestimmte Waschwässer können im Acczelator oder auch im Zyklator von feinen Schlämmen gereinigt werden (Gasabwässer). Der Beizschlamm hat ca. 96% Wasser, für die Entwässerung können Vakuumfilter, die bis ca. 60% Restfeuchtigkeit als auch Filterpressen, die speziell bei Schwefelsäureschlamm günstig sind, weil CaSO_4 -Kristalle eingemengt sind, sowie Zentrifugen, die auf ca. 80% Restfeuchtigkeit kommen, verwendet werden. Bei Zentrifugen ist allerdings kein kontinuierliches Arbeiten möglich. Nach einer USA-Angabe fallen ca. 15 \$/t Trockenschlamm Kosten an. Allgemein sind jedenfalls Schlamm eindickung und Schlamm entwässerung anlage- und kostenmäßig schwierig und kostspielig. Der getrocknete Schlamm könnte für den Hochofen eingesetzt werden, muß aber mindestens 30% Eisen und darf nur noch 40% Wasser enthalten. Eine thermische Behandlung ist zur Zeit technisch und kostenmäßig nicht möglich. In England werden Versuche unternommen, die eine Schlamm entwässerung mittels Gefrierverfahrens erreichen wollen. Der Schlamm wird erst eingedickt und anschließend fest zugefroren und dann aufgetaut, dadurch wird der Schlamm granulös und sitzt sehr

gut ab. Täglich werden in dieser Anlage ca. 22 t eingedickter Schlamm verarbeitet. Die Kosten sind ca. 600 S täglich. In Deutschland werden Versuche zwecks Verbrennung des Beizschlammes in einem Verbrennungsofen durchgeführt. Luftverschmutzung! Außer diesen Schwierigkeiten kommt noch dazu, daß der Schlamm nicht überall gelagert werden kann. Genauere Einsatz- und Wirkungsweisen dieser Schlammmentwässerungsanlagen wurden ja bestimmt schon vorgetragen.

Schlammtransport: Wie Sie aus meinen Ausführungen ersehen, können große Mengen, speziell Beizschlamm, anfallen. Da der Schlamm neutral ist, ist die Frage des Materials für die Transportgefäße nicht sehr schwierig. Man kann Kipper, Zisternen und Mulden verwenden. Es fallen hauptsächlich nur Transportkosten ins Gewicht, und diese sind nicht unerheblich. Bei einem Beizbetrieb von ca. 3000 t/Mo. ca. 20.000 S. Wo Schlamm ist, müssen auch dementsprechende Pumpen sein. Pumpen mit Fußventil sind unserer Meinung nach wegen des häufigen Ausfalls nicht geeignet.

Schlamm Lagerung: Nicht dort, wo Grundwasserströme sind und nicht im Überschwemmungsgebiet. Am günstigsten nach unserer Meinung sind die Schlammteiche. Siehe Bild. Das Austrocknen geht sehr langsam vor sich. Die Löslichkeit bzw. die Auswaschbarkeit im Zusammenhang mit der Lagerung des Schlammes wurde ja von Hr. Prof. Stundl schon besprochen. Auch von SBS Dr. Schramek und Hr. Gölles, denen ich an dieser Stelle herzlich danke, wurden Löslichkeitsuntersuchungen, die sich an die Arbeiten von Prof. Stundl anlehnten, gemacht. Eisen wird nur dann herausgelöst, wenn nicht bis pH 8,4 neutralisiert wird.

Chemische Zusammensetzung des Schlammes, ein Durchschnittswert: Fe 17%, Ni 2,4%, Mn 0,4% und Cr. 2,8%. Ca 18%, SO₄ 9%.

Die Analysen schwanken auf Grund der verschiedenen Materialien, die gebeizt werden, und der Säure, die verwendet wird.

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden mit destilliertem Wasser und mit einem bei 105° C getrockneten Schlamm durchgeführt. Beim Durchlauf des ersten Liters löste sich am meisten heraus.

Wir achteten speziell auf das Eisen, es lösten sich nur einige Milligramm, wenn genügend neutralisiert wurde. Beim Durchlauf des zweiten Liters waren es nur noch Spuren.

Ca, SO₄, Cl₂ und berechnete NO₃- und NH- und CO₃-Ionen wurden schon beim ersten Liter zum Großteil ausgewaschen.

Tabelle 1. Schlamm Nr. 200 — 164 g Trockensubstanz, sechsmal mit je 1 l H₂O dest. ausgewaschen.

Liter	pH	Fe ges.	Calcium		Sulfat		Chlorid		Ges.- Rück- stand mg/l	Nitrat ber.	
		mg/l	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l	mg/l	mval/l		mval/l	mg/l
1.	11,2	5,5	8.420	421	201	4,19	4.800	135,5	30.300	281,31	17.450
2.	11,5	0,5	2.300	115	45	0,94	1.320	37,2	8.130	76,86	4.760
3.	11,5	0,5	1.150	57,5	19	0,40	630	17,8	4.065	39,3	2.440
4.	11,5	0,4	883	44,1	17	0,35	460	13,0	3.070	30,75	1.905
5.	11,5	0,3	720	36,0	14	0,29	365	10,3	2.580	25,41	1.575
6.	11,4	0,3	652	32,6	14	0,29	330	9,3	2.250	23,01	1.426

Interessant ist vielleicht noch, daß bei den Auswaschversuchen der pH-Wert anstieg. Erklärbar durch eine eventuelle Pufferwirkung der Hydroxyde. Nähere Details wurden bereits von Hr. Prof. Stundl gegeben.

Sicherlich gibt es noch andere Schlämme, die da und dort in der Eisenindustrie auftreten, doch glaube ich, die wichtigsten erwähnt zu haben. Das Problem der Schlämme ist genauso, wenn nicht schwieriger, wie das des Abwassers selbst. Die Industrie ist sich ihrer Aufgabe bezüglich der Reinhaltung bewußt und bemüht sich auch ihrerseits, Anlagen zu errichten oder zu verbessern.

Anschrift des Verfassers: Dipl.-Ing. Leo Oberrosler, Golling 216, Salzburg.

D I S K U S S I O N
zum Vortrag Dipl.-Ing. Oberrosler

L e n g y e l :

Es gibt schon Meßgeräte zur Steuerung von Pumpen, die mit einer Strahlungsquelle und einem Strahlungsmesser arbeiten. In der Zuckerfabrik Dürnkrot ist ein solches Gerät von Philips in Verwendung, ebenso bei der AEG Austria.

T h o m a s :

In der Schweiz ist die chemische Großindustrie bereit, Abfallbeizen zurückzunehmen und mit Cl_2 zu FeCl_3 aufzuoxydieren; die Lösung ist dann als Fällungsmittel geeignet und kostet nur etwa ein Viertel des technisch käuflichen FeCl_3 .

O b e r r o s l e r :

Das ist eine sehr glückliche Lösung in der Schweiz. Bei uns in Österreich ist das nicht so. Wir müssen pro kg z. B. S 0,20 zahlen, damit die Lackindustrie die Beize nimmt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1963

Band/Volume: [1963](#)

Autor(en)/Author(s): Oberrosler L.

Artikel/Article: [Schlämme der eisenverarbeitenden Industrien 198-210](#)