

Die Aufbereitung der Beizabwässer in der Stahlindustrie

Ing. Othmar Ruthner

Allgemeines

Bei der Warmverformung von Stahl oder Stahllegierungen bilden sich an der Oberfläche des Walzgutes Eisenoxyde (Zunder), die vor einer Kaltverformung des Walzgutes durch mechanische oder chemische Verfahren beseitigt werden müssen. Da bei den chemischen Verfahren schädliche Abwässer entstehen, hat man in den letzten Jahren versucht, den Zunder durch Sandstrahlen mechanisch zu entfernen. Die dabei erzielten Walzgutoberflächen sind jedoch so unbefriedigend, daß für höhere Anforderungen an die Oberfläche nach wie vor die chemische Behandlung, das „Beizen“, nötig ist.

Als Beizsäuren dienen für niederlegierte und unlegierte Stähle Schwefel- und Salzsäure, oder eventuell deren Gemische. In besonderen Fällen wird ortho-Phosphorsäure verwendet, während für Stahllegierungen Salpeter- und Flußsäure die wesentlichen Komponenten darstellen.

Da zum überwiegenden Teil unlegierte Stähle gebeizt werden, tritt die Aufbereitung dieser Beizabwässer besonders in den Vordergrund.

Die Beizflüssigkeiten bilden bei der Zunderablösung vom Walzgut unter Verbrauch der Säure die entsprechenden Eisen-II-Salze. Da die Konzentration dieser Eisensalze während des Beizprozesses ansteigt, wird die Beizfähigkeit bei einem Gehalt von etwa 110 g Eisen/Liter praktisch aufgehoben, bevor die gesamte Säure verbraucht wurde. In dieser Abbeize befindet sich neben den Eisen-II-Salzen noch unverbrauchte Säure. Da das Ableiten der Beizabwässer in die Flüsse große Schäden verursachte, wurden Wassergesetze geschaffen, welche die Aufbereitung der Beizabwässer fordern.

Den scheinbar einfachsten Weg zur Beseitigung der Abbeizen stellt die Neutralisation mit Atzkalk dar. Hierbei verwandeln sich die Eisensalze sowie die Schwefelsäure in einen gallertigen Niederschlag aus Gips und Eisenhydroxyd. Aus einer Tonne eingesetzter Schwefelsäure entstehen 50–60 m³ Schlamm, die durch langes Lagern auf Trockenbeeten allmählich zu 10–15 m³ stichfestem Schlamm entwässert werden. Die Neutralisation macht aus dem Abwasserproblem lediglich ein Schlammproblem. Abgesehen

von den außerordentlichen Unannehmlichkeiten ist ein Neutralisationsbetrieb unwirtschaftlich. Die Kosten sind ebenso hoch wie die der im Beizbetrieb verbrauchten Schwefelsäure.

Moderne Ionenaustauscher können zur Abscheidung des Eisens aus Abbeizen eingesetzt werden. Zur Rückgewinnung der teuren Phosphorsäure ist dieses Verfahren bereits erprobt. Bezüglich der Abwasserfrage schaffen die Ionenaustauscher keine Erleichterung, weil nach dem Regenerieren mit Schwefelsäure nunmehr die gleiche Eisenmenge vorliegt und ebenfalls aufgearbeitet werden mußte.

Eine bessere Aufbereitung von schwefelsauren Abbeizen, die gleichzeitig die unverbrauchte Säure zurückgewinnen läßt und den Beizprozeß wirtschaftlicher gestaltet, ist die Ausscheidung des Eisens als Eisensulfat-Heptahydrat oder als Eisensulfat-Monohydrat.

Eisensulfat-Heptahydratabscheidung

Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß Eisensulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) durch Abkühlung der Beizflüssigkeit gebildet wird. Die sich hierbei ausscheidenden Eisensalze werden mit Hilfe einer Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt, während das Zentrifugenfiltrat, welches eine eisenarme Restsäure darstellt, in den Beizprozeß rückgeführt wird.

Tieferstehend sei das *Zyklon-Kristallverfahren*, welches auf Eisensulfat-heptahydratbasis arbeitet, näher spezifiziert.

Die *Zyklonkristaller* arbeiten kontinuierlich, d. h. sie entfernen das Eisen kontinuierlich aus dem Beizbad und geben die regenerierte, eisenarme Säure kontinuierlich in die Beizerei zurück. Durch die ständige Aufbereitung der Beizsäure wird sowohl der Eisengehalt als auch der Schwefelsäuregehalt während des Beizprozesses immer konstant gehalten. Dies ist in betriebswirtschaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht von ausschlaggebender Bedeutung.

Durch die dauernd konstante Zusammensetzung der Beizsäure ergeben sich gleichmäßige Beizzeiten. Jedoch nicht nur der Vorteil des gleichmäßigen Betriebes wird dadurch erreicht, auch die Einhaltung kürzerer Beizzeiten wird ermöglicht, da die für den Beizprozeß günstige Zusammensetzung des Bades (15—20 Gew. % H_2SO_4 und 70 g Fe/l) eingestellt werden kann. Die Folge davon ist, daß der Durchsatz in einer vorhandenen Beizanlage wesentlich gesteigert werden kann.

Ein weiterer betriebswirtschaftlich wichtiger Vorteil ist der Gewinn derjenigen Schwefelsäuremenge, die bisher mit der totgebeizten Abbeize

in der Neutralisation vernichtet wurde. Je nach den Betriebsverhältnissen in der Beizerei bedeutet dies eine Ersparnis bis zu 40 Prozent der eingesetzten Schwefelsäure. Im Vergleich dazu ergibt der Betrieb einer Neutralisationsanlage überhaupt keine Ersparnis, sondern verursacht neben dem Säureverlust eine weitere bedeutende finanzielle Belastung der Beizerei durch die Kosten für Chemikalien und Abtransport der Schlämme.

Die Ausscheidung des Eisenvitriols durch Kristallieranlagen ist dadurch möglich, daß die Löslichkeit des Eisensulfats mit sinkender Temperatur abnimmt.

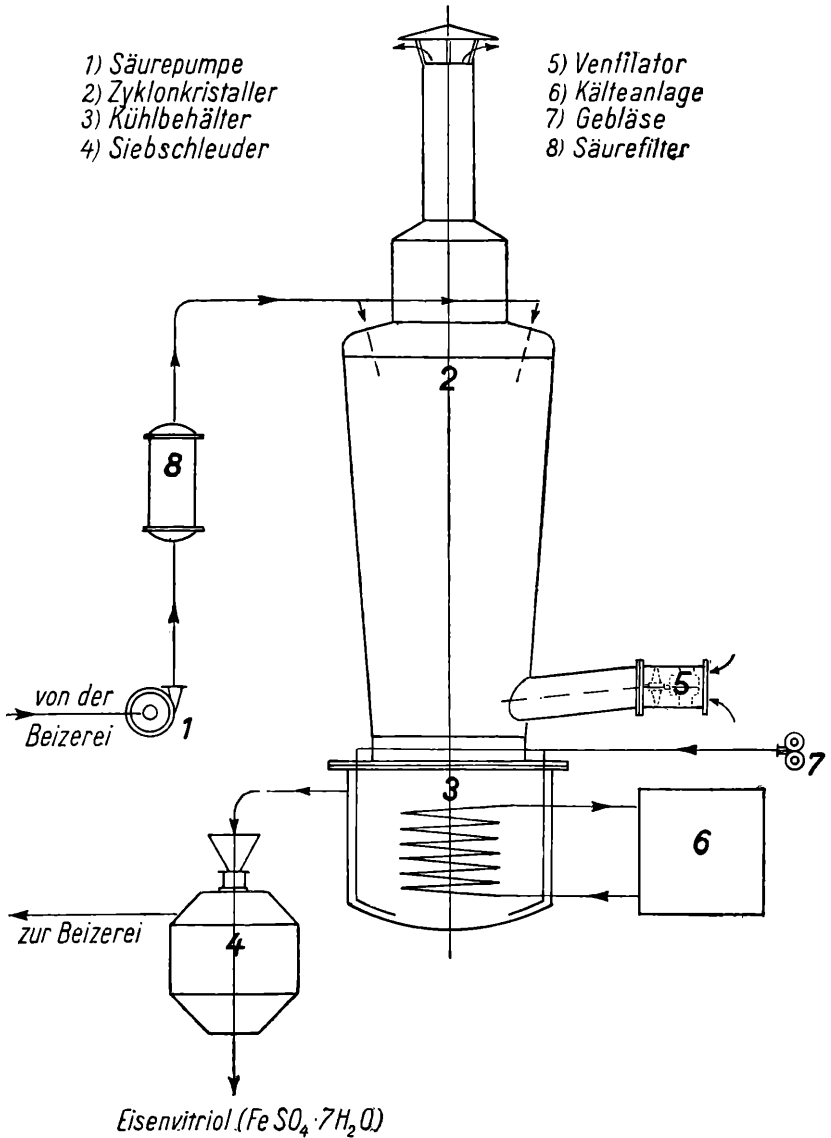
Das Kühlen der Beize in Aufbereitungsanlagen nach den verschiedenen Systemen erfolgt auf mannigfache Weise.

Beim Zyklonkristaller wird der größte Teil der Wärmeabführung durch Luftkühlung bewirkt. Die wirtschaftlichste Kühlung liegt bei geringer Luftfeuchtigkeit vor. Man kann in der kälteren Jahreszeit eine Abkühlung der Beizsäure bis $+10^{\circ}\text{C}$ erreichen. Im Sommer wird die Abkühlung der Beizabwässer mit einer Kältemaschine unterstützt. Diese hält die Säuretemperatur automatisch auf zwischen $+5$ bis 10°C , wobei der Stromaufwand minimal ist.

Bei einem Gehalt von 15—20 Gew. % Schwefelsäure in der Beizflüssigkeit und Abkühlung auf eine Temperatur von $+5$ bis 10°C scheidet sich alles Eisen bis auf 30 g Fe/l als kristallisiertes Eisensulfatheptahydrat ab. Es ist daher möglich, in den Beizbehältern selbst einen konstanten Eisengehalt von 70 g/Liter aufrechtzuerhalten.

Die Funktionsweise einer *Ruthner-Zyklonkristallieranlage* soll nun an Hand des nachstehend aufgeführten Schemas S 108 erläutert werden:

Die Beizsäure wird mittels einer Säurepumpe 1 der Beizanlage entnommen und über ein Filter 8, welches zur Abscheidung von mitgerissenen Feststoffen dient, dem Zyklonkristaller 2 zugeführt. Dieser besteht im wesentlichen aus einem leeren, flach-konischen Turm, in dessen oberen Teil die Beize so versprüht wird, daß Tröpfchen von ganz bestimmter Feinheit entstehen. Diesen herabfallenden Tröpfchen strömt ein mit dem Ventilator 5 erzeugter Luftstrom entgegen. Die große Oberfläche der zerstäubten Beizflüssigkeit begünstigt eine schnelle Verdunstung des Wassers, wobei dieses zusammen mit der durchstreichenden Luft am Kopf des Zyklonkristallers in Dampfform abgeblasen wird. Um mitgerissene feinste Tropfen zurückzuhalten, ist im Oberteil des Zyklonkristallers eine Prallringschicht vorgesehen, aus der das Kondensat wieder in den Zerstäubungsraum zurückfließt. Durch den Ausblaskamin des Kristallers entweicht absolut säurefreie Luft. Die herabfallenden feinsten Tropfen kühlen sich durch Abgabe der Verdunstungswärme sofort ab. Der Grad der Abkühlung ist je nach Lufttemperatur und -feuchtigkeit verschieden. In



Schema S 108 einer Ruthner-Zyklonkristallieranlage

der kälteren Jahreszeit, insbesondere während der Wintermonate, genügt diese Kühlung im Zyklonkristaller allein, um eine gewünschte Temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ zu erreichen und die entsprechende Menge Eisensulfatheptahydrat auszukristallisieren. Mit der Abkühlung durch Wasserverdunstung ist eine geringe Konzentrationserhöhung der restlichen Schwefelsäure verbunden, die außerdem ein weiteres Auskristallisieren von Eisenvitriol zur Folge hat.

Zur Vermeidung von Verkrustungen durch die sich ausscheidenden Eisenvitriolkristalle ist der Mantel des Kristallers aus Gummi gefertigt. Durch die Luftströmung wird der Gummimantel in Flatterbewegung gehalten, die jede Verkrustung verhindert.

Die je nach Jahreszeit mehr oder weniger vorgekühlte Beize fließt in einen unter dem Kristaller aufgestellten Kühlbehälter 3 ab, in dem durch künstliche Kühlung automatisch eine konstante Temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ oder tiefer hergestellt wird. Hierdurch scheidet sich die für den kontinuierlichen Regenerationsbetrieb erforderliche Menge Eisenvitriol aus. Die Kühlung mittels in einer Kälteanlage 6 erzeugten Sole erfolgt indirekt über Kühlschlangen.

Im Kühlbehälter 3 ist zur Vermeidung von Verkrustungen der Kühlschlange durch Eisensulfatheptahydrat eine wirksame Luftrührung vorgesehen. Die Preßluft wird in einem eigenen kleinen Drehkolbengebläse 7 erzeugt und bewirkt, daß die Eisensulfatheptahydratkristalle in Schwebelage gehalten werden und dabei genügend wachsen können. Eine besondere Fördereinrichtung sorgt für den störungsfreien Ablauf des Kristallbreies aus dem Kühlbehälter 3 in die Siebschleuder 4.

Die Siebschleuder ist eine vollautomatisch arbeitende Zentrifuge, die kontinuierlich die regenerierte Säure von den Eisensulfatheptahydratkristallen trennt. Während das Eisenvitriol in Pulverform in den Stapelraum unter der Siebschleuder fällt, fließt die Mutterlauge als eisenarme, regenerierte Säure zur Beizeerei zurück.

Der Platzbedarf für eine Kristallieranlage ist gering. Die Wartung kann, bedingt durch die einfache Funktion, vom Beizepersonal übernommen werden. Die Anlagen können in ihrer Größe der Kapazität der Beizebetriebe angepaßt werden.

Neben all diesen beizetechnischen und betriebswirtschaftlichen Vorteilen wird durch den Betrieb einer *Ruthner-Zyklonkristallieranlage* auch das Abwasserproblem gelöst. Dadurch, daß die Beizsäure regeneriert und wieder rückgeführt wird, gibt es bei zweckmäßigem Bau der Beizeanlagen keine Abwässer und alle Schwierigkeiten durch Abwasserschäden entfallen. Der *Ruthner-Zyklonkristaller* sorgt für die Abtrennung des Eisenvitriols, des

einziges „Abfallprodukt“ im Beizbetrieb. Dieses kann mitunter, je nach den örtlichen Verhältnissen, verkauft werden.

Eisensulfat-Monohydratabscheidung

Die Ausscheidung als Monohydrat erfolgt entweder durch Eindampfen der Abbeize in Verdampferaggregaten, wobei z. B. Vakuumanlagen in mehrstufigen Bauarten Anwendung finden können. In letzter Zeit wird die Eindampfung der Beizflüssigkeit auch mit Unterwasserbrennern durchgeführt. Das ausgeschiedene Eisensulfat-Monohydrat wird mit Filternutschen oder mit Hilfe von Spezialzentrifugen von der Mutterlauge getrennt.

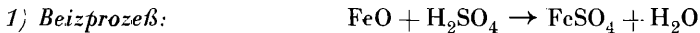
Das Einspritzen von Abbeizen in geeignete Einrichtungen, in welchen entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom Heißluft geführt wird, und das anschließende Ausfällen des Eisensulfatmonohydrates haben sich gegenüber den vorerwähnten Verfahren als wirtschaftlich ungünstig erwiesen.

Es bleibt jedoch das Problem der Verwertung des gewonnenen Eisensulfates, gleichgültig ob es als Mono- oder Heptahydrat anfällt, nach wie vor offen, weil für die chemische Verwertung dieser Eisensalze nur ein geringer Bedarf vorliegt. Die Abröstung von Eisensulfat zu Eisenoxyd und Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure ist möglich, jedoch nur in ganz großem Maßstabe einigermaßen wirtschaftlich (Kopplung mit einer chemischen Großindustrie).

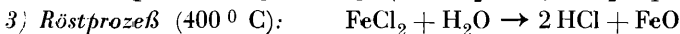
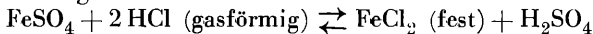
Totale Regeneration schwefelsaurer Beizsäuren

Eine ganz neue Möglichkeit bringt das Ruthner-Verfahren, durch welches Eisensulfat mit Hilfe von Salzsäuregas in Eisenoxyd und Schwefelsäure umgewandelt wird.

Nachstehende Reaktionen kennzeichnen das Verfahren:



2) Umsetzung:



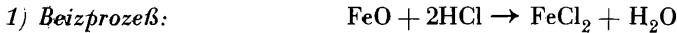
Die entstandene eisenarme 50 - 70 prozentige Schwefelsäure fließt in den Beizereibetrieb zurück, während das Eisenchlorid thermisch in Salzsäuregas und Eisenoxyd gespalten wird. Das Salzsäuregas wird im Kreislauf zur weiteren Umsetzung von Eisensulfat benutzt, so daß als einziges Endprodukt Eisenoxyd entsteht. Beim Ruthner-Verfahren handelt es sich also um die „Totale Regeneration“ der gesamten in die Beizerei eingesetzten Schwefelsäure.

Während Großbetriebe die „Totale Regeneration“ in einer eigenen Anlage durchführen können, empfiehlt es sich, in Industriegebieten mit kleineren Beizbetrieben jeweils nur Kristallisationsanlagen (Zyklonkristaller) aufzustellen. Das in den einzelnen Anlagen anfallende Eisensulfat wird in einer gemeinsamen Total-Regenerationsanlage aufgearbeitet. Die regenerierte Säure wird an die Beizbetriebe zurückgeliefert.

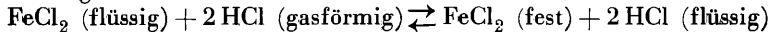
Totale Regeneration salzsaurer Beizsäuren

Nach dem Ruthner-Verfahren können auch die bisher nicht regenerierbaren salzsauren Beizabwässer aufgearbeitet werden. Die Abscheidung des Eisenchlorids erfolgt mit Salzsäuregas ähnlich wie oben beschrieben.

Es gelten folgende Reaktionen:



2) *Umsetzung*:



Die eisenarme Salzsäure fließt in den Beizbetrieb zurück; als einziges Produkt wird reines Eisenoxyd erzeugt. — Derartige Anlagen arbeiten auch für kleinere Beizbetriebe wirtschaftlich.

Zusammenfassung:

Aus obigen Darlegungen ist zu ersehen, daß bei sorgfältiger Planung und Errichtung entsprechender Beizanlagen mit den dazugehörigen Regenerations- oder Aufbereitungsanlagen, Abwässer mit einem schädlichen Gehalt an Eisensalzen nicht mehr in die Vorfluter gebracht werden müssen.

Die Aufbereitungsanlagen sind für Großbetriebe wirtschaftlicher als für Kleinbetriebe, da diese doch gewisse Mehrkosten aufbringen müssen. Man ist aber, wie bereits oben erwähnt, in der Lage, diese Kosten auf ein Mindestmaß einzuschränken, so daß auch für diese Kleinbetriebe die Errichtung von Aufbereitungsanlagen wirtschaftlich ist, dies um so mehr, wenn man diese neuen Aufbereitungsverfahren mit den klassischen Kalkneutralisationsverfahren vergleicht.

Berücksichtigt man, daß das Wasser einen der wichtigsten Rohstoffe für alles Leben darstellt, so ist es sehr zu begrüßen, daß entsprechend Gesetze unsere natürlichen Wässer, wie Flüsse und Seen vor schädlichen Verunreinigungen schützen.

Mit den oben angeführten Verfahren stehen der Eisenindustrie heute Aufbereitungsmethoden zur Verfügung, die alle bisherigen Schwierigkeiten der Wasseraufbereitung restlos vermeiden.

DISKUSSION

Reininghaus

Es wurde hier die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erwähnt. Was kostet es eigentlich und was kostet ungefähr das Kilogramm Eisenoxyd, das bei Ihrer Anlage zurückgewonnen wird?

Ruthner

Wir rechnen nicht nach Kosten des Eisenoxydes und des Eisensulfates, sondern wir sagen: die Gewinnung von Eisensulfat-Heptahydrat belastet ungefähr die Tonne Beizen zusätzlich mit 40 bis 50 Pfennig pro Tonne. Die Monohydraterzeugung liegt leider doppelt so hoch. Man ist daher auch vom Monohydratverfahren abgerückt und bleibt beim Heptahydratverfahren. Was das Verfahren der Totalregeneration betrifft, so kann ich hiezu noch keine konkreten Zahlen geben. Auf jeden Fall kommt das Totalregenerationsverfahren wesentlich billiger als irgendeine Neutralisation.

Liepolt

Es wurde von großen Betrieben gesprochen. Wie können Kleinbetriebe diese Probleme auf ihrem Gebiet lösen?

Ruthner

In der Form, daß die Kleinbetriebe sich Kleinkristaller aufstellen. Natürlich kosten alle diese Geräte Geld in Hinsicht auf ihren Betrieb und ihre Investition. Aber aus Erfahrung kann ich sagen, daß die meisten Betriebe mit sehr großen Schwefelsäuremengen arbeiten, so daß sich das Verfahren wirtschaftlich erweist. Bei großen Firmen werden in der Beizerei 25—35 kg/t Schwefelsäure verbraucht, während beim Regenerationsverfahren 18—20 kg/t benötigt werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1957

Band/Volume: [1957](#)

Autor(en)/Author(s): Ruthner Othmar

Artikel/Article: [Die Aufbereitung der Beizabwässer in der Stahlindustrie 150-157](#)