
Das Beizen des Stahles mit Salzsäure und die Regenerierung der Beizsalzsäure und des sauren Spülwassers mit besonderer Berücksichtigung der Ruthner-Sprühröstanlagen bei der österr. Alpine Montangesellschaft in Donawitz und Krieglach

A. HAKE

Die Oberfläche warmgewalzter Stahldrähte und -bänder ist mit einer Zunderschicht bedeckt, die sich beim Abkühlen des oberhalb 700 Grad gewalzten Stahles durch Luftoxydation in einer Menge von 0,5 bis über 1 Prozent ausbildet. In dieser Schicht sind die drei Oxide des Eisens enthalten. Die dem Metall unmittelbar benachbarte Zone besteht aus FeO (Wüstit), die darüberliegende aus Fe₃O₄ (Magnetit) und die Außenhaut aus Fe₂O₃ (Hämatit).

Vor der Kaltverformung der warmgewalzten Vorprodukte zu Feinblechen bzw. -drähten muß der Zunder von der Metalloberfläche vollständig entfernt werden. Walzdrähte werden vor dem Ziehen zunehmend mechanisch entzundert, in der BRD 1964 bereits 40 Prozent bei einer Verringerung des Säureverbrauchs um etwa 16.000 t pro Jahr *. Die vielen Versuche, das weitaus empfindlichere Warmband mechanisch von der Zunderschicht zu befreien, haben zu keinem Erfolg geführt. So müssen Warmbänder und der Großteil der Walzdrähte auf chemischem Wege durch Behandlung mit Mineralsäuren blankgebeizt werden.

Beim Beizen geht das in den Oxiden gebundene Eisen in Lösung, auch ein Teil des Grundmetalls wird unerwünschterweise chemisch unter Wasserstoffbildung bzw. elektrochemisch angegriffen. Das im Zunder zweiwertig vorliegende und das metallische Eisen bilden mit der Säure die entsprechenden Eisen(II)-Salze. Das dreiwertige Eisen bildet primär Eisen(III)-Salze, die dann auf Kosten von metallischem Eisen reduziert werden, so daß in der Beizsäure größtenteils Eisen(II)- neben geringen Mengen von Eisen(III)-Salzen vorliegen.

* C. EISENHUTH, Draht-Welt 53 (1967) 262/6.

Die Menge des in Lösung gehenden Eisens bezeichnet man als den „chemischen Beizverlust“, der mit 0,35 bis 1 Prozent etwa ein Viertel niedriger ist als der beim Beizen entstehende Gewichtsverlust.

Salz- oder Schwefelsäure?

Zum Beizen von warmgewalztem Stahl eignen sich vor allem Salz- und Schwefelsäure; beide entfernen den Zunder von der Metalloberfläche, verhalten sich dabei aber recht verschieden:

1. Salzsäure löst die drei Oxide des Zunders vollständig auf, Schwefelsäure dagegen löst FeO leicht, Fe₃O₄ schwer und Fe₂O₃ kaum. Letzteres wird vom Wasserstoff, der sich beim Angriff der Schwefelsäure auf das Metall bildet, mechanisch abgesprengt und sammelt sich im Beizbecken als lästiger Beizschlamm.
2. Salzsäure greift das Grundmetall wesentlich weniger an als Schwefelsäure, daher ist die Oberfläche des salzsäuregebeizten Gutes silbrig hell, glatt, glänzend und sauber und der Beizverlust bis zu 25 Prozent geringer. Die Oberfläche des mit Schwefelsäure gebeizten Stahls dagegen ist matt und mit dunkelfärbigem, sogenanntem Beizbast bedeckt, der aus ungelöst gebliebenen Legierungsrückständen, wie Kohlenstoff, Kieselsäure und Metalloxiden, besteht.
3. Eisenchlorid ist leichter löslich als Eisensulfat und daher vom Beizgut leichter abzuspülen. Bei den für schwefelsaure Beizlösungen erforderlichen hohen Temperaturen bildet sich oft ein Belag aus schwer löslichem Eisensulfatmonohydrat, der zu Beizflecken führt. Das ist beim Eisenchlorid nicht der Fall.
4. Salzsäure entwickelt kaum Wasserstoff, der in das Metall diffundieren könnte, wodurch die Gefahr der Beizsprödigkeit im Vergleich zu Schwefelsäure auf ein Minimum sinkt.
5. Die Beizgeschwindigkeit der Salzsäure ist gegenüber Schwefelsäure gleicher Konzentration und Temperatur wesentlich höher, so daß zur Erreichung gleicher Beizzeiten mit Salzsäure bei niedrigerer Temperatur gearbeitet bzw. bei gleicher Temperatur ein wesentlich größerer Durchsatz erzielt wird.

Wenn Warmband und Walzdraht trotz dieser und anderer literaturbekannter Vorzüge der Salzsäure bis vor wenigen Jahren ausschließlich mit

Schwefelsäure gebeizt wurden, lag das unter anderem an den folgenden vier wesentlichen Faktoren:

1. Die fast 100prozentige zweibasische Schwefelsäure war, bezogen auf die Beizwirkung, billiger als die zirka 32prozentige Salzsäure.
2. Für Transport und Lagerung der konz. Schwefelsäure genügen eiserne Behälter, Rohrleitungen, Pumpen bzw. für 10- bis 20prozentige Säuren solche aus Blei. Für Salzsäure jeder Konzentration konnten vor Einführung der modernen Kunststoffe nur Steinzeug und ähnliche empfindliche Werkstoffe eingesetzt werden.
3. Schwefelsäure ist nicht flüchtig. Salzsäure entwickelt auch in verdünnter Lösung im Betriebsraum unangenehme und korrodierende Dämpfe, für deren Vermeidung die bisherigen Beizanlagen nicht eingerichtet waren.
4. Schwefelsaure Abbeizen können durch kontinuierlich arbeitende Kristallisationsverfahren aufbereitet werden, wobei der Zuwachs an Eisensulfat ständig ausgeschieden und die unverbrauchte Schwefelsäure zurückgewonnen wird. Die Konzentration des Beizbades läßt sich konstant halten und der Beizbetrieb mit großer Gleichmäßigkeit führen. Hingegen gab es für salzsaure Abbeizen bis zu den Arbeiten von O. Ruthner-Wien* überhaupt kein Aufbereitungsverfahren, sie mußten mitsamt der darin enthaltenen unverbrauchten Säure durch Neutralisation vernichtet werden. Die Beseitigung des anfallenden Eisenhydroxidschlammes bedeutete ein nur schwer zu lösendes Problem.

Unterschied zwischen Rückgewinnung und totaler Regenerierung von Beizsäuren

Für das seit Jahrzehnten angewendete Beizverfahren auf Basis Schwefelsäure zeichnet sich eine neue, von Österreich ausgehende Entwicklung ab, die in den letzten Jahren auf viele Industriestaaten der Welt übergegriffen hat. Diese Entwicklung, die zur Verwendung der beiztechnisch vorteilhafteren Salzsäure führte, wurde durch ein von O. RUTHNER, Wien, gefundenes Aufbereitungsverfahren für salzsaure Abbeizen ausgelöst. Dieses Verfahren ermöglichte es erstmalig, die Beizsalzsäure total zu regenerieren und führte in der Folge dazu, auch die abwasserschädlichen Spülwässer einzubeziehen.

* O. RUTHNER, Österreichisches Patent 179 694 (1951).

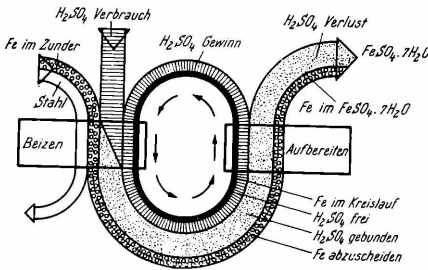


Abbildung 1

Rückgewinnung der unverbrauchten Schwefelsäure durch Aufbereiten der Beizsäure

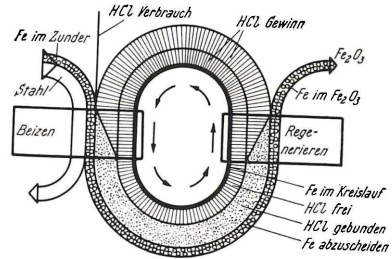


Abbildung 2

Totale Regeneration der Beizsalzsäure

Der grundsätzliche Unterschied zwischen der bisher üblichen Aufbereitung schwefelsaurer Abbeizen durch Kristallisation und der „Totalen Regeneration“ der Beizsalzsäure nach RUTHNER wird durch die Abb. 1 und 2 dargestellt. Beim Beizen (linke Seite der Kreisläufe) wird der Zunder vom Stahl abgelöst. Unter Verbrauch der entsprechenden Menge Säure entsteht Eisensulfat (Abb. 1) bzw. Eisenchlorid (Abb. 2), ein anderer Teil der überschüssig eingesetzten Säure fließt zusammen mit den gelösten Eisensalzen zur rechts in den Kreisläufen gekennzeichneten Aufbereitungs- bzw. Regenerationsanlage.

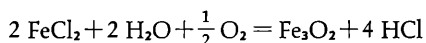
Aus der eisensulfathaltigen Beizsäure (Abb. 1) wird durch Kühlen (bzw. Eindampfen) und Zentrifugieren Eisensulfatheptahydrat bzw. Eisensulfatmonohydrat abgeschieden. Nur die überschüssige, eisenarme Schwefelsäure läuft im Kreislauf zur Beizanlage zurück. Die im abgeschiedenen Eisensulfat gebundene Schwefelsäure ist verloren und muß durch eine entsprechende Menge neuer Säure ersetzt werden. Es findet also ständig ein großer Verbrauch an frischer Schwefelsäure statt, zurückgewonnen wird lediglich die unverbrauchte Säure.

Bei der Salzsäureregeneration (Abb. 2) wird ebenfalls die unverbrauchte Salzsäure zurückgewonnen. Zusätzlich wird aber – und das ist der wesentliche Unterschied – auch die im Eisenchlorid gebundene Salzsäure wieder in freie zurückverwandelt, die zusammen mit der unverbrauchten Säure in geschlossenem Kreislauf zur Beizanlage zurückfließt. Die gesamte ursprünglich eingesetzte Salzsäure wird immer wieder regeneriert und fließt in ständigem Kreislauf durch die Beiz- und Regenerationsanlage. Ein eigentlicher Verbrauch findet nicht statt, nur die geringen unvermeidlichen Verluste müssen durch

neue Salzsäure ersetzt werden. Das im Eisen(II)-chlorid enthaltene Eisen wird als trockenes Eisen(III)-oxid abgeschieden und fällt in der Menge an, wie Zunder und Eisen beim Beizen gelöst werden.

Totale Regenerierung der Salzsäure

Für die technische Durchführung der Regeneration entwickelte RUTHNER mehrere Verfahren, denen allen folgendes Prinzip zugrunde liegt: In der ersten Stufe wird das Eisen(II)-chlorid aus der Beizsäure durch Kristallisation oder Verdampfen abgeschieden und die überschüssige Salzsäure zurückgewonnen: In der zweiten Stufe wird das getrocknete Chlorid zu Eisenoxid und Chlorwasserstoff abgeröstet:



In der dritten Stufe werden Chlorwasserstoff und Wasserdampf zu frischer Salzsäure kondensiert.

Die erste Regenerationsanlage der Welt errichtete RUTHNER-Wien 1957 bei einem deutschen Kaltwalzwerk. Die ersten Anlagen arbeiteten nach dem sogenannten Kristallisationsverfahren, bei dem das in der Beizsäure gelöste Eisenchlorid auskristallisiert und als kristallines Salz nach obiger Gleichung abgeröstet wurde. Diese verhältnismäßig komplizierte Arbeitsweise wurde immer mehr vereinfacht und durch das seit 1963 ausschließlich noch verwendete „Sprühröstverfahren“ * ersetzt.

Dieses Verfahren hat als wichtigsten Teil einen direkt beheizten Ofen, in welchem die Beizsäure im selben Arbeitsgang versprüht, verdampft und abgeröstet wird. Abb. 3 stellt den Verfahrensablauf der mit einer Beizanlage gekoppelten Regenerationsanlage schematisch dar: Die zur Regenerierung gelangende Beizsäure enthält im wesentlichen H_2O , HCl und FeCl_2 . Sie wird aus dem Beizbad 1 von Pumpe 2 über die Filterstation 3 in den Vorratsbehälter 4 gefördert. Von hier aus läuft die Beizsäure über Mengenmesser 5 durch den als Wäscher und Verdampfer wirkenden Waschrekuperator 11 zur Pumpe 6. Diese fördert die im Waschrekuperator 11 vorverdampfte und erhitzte Beizsäure in die Verteilerdüsen des Röstofens 7, der vom Brenner 8 mit Gas oder Öl direkt beheizt wird. Die aus der Sprühdüse kommenden feinsten

* Österreichisches Patent 217 822 (1960).

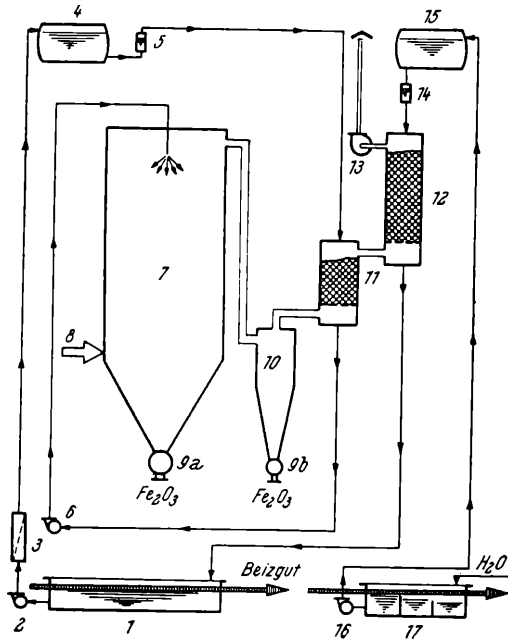


Abbildung 3
Sprühröstverfahren

Tröpfchen werden von den über 1000 Grad heißen Brennergasen im Herabfallen durch den Ofen zuerst auf Siedetemperatur gebracht und dann zur Trockene eingedampft. Dabei gehen die unverbrauchte Salzsäure und das Wasser in Dampfform über und vermischen sich mit den heißen Rauchgasen. Die zurückbleibenden Eisenchloridpartikelchen werden infolge ihrer geringen Größe fast momentan vom umgebenden Wasserdampf und Restsauerstoff der Rauchgase in bekannter Weise zu Eisenoxid und Chlorwasserstoff abgeröstet.

Etwa 90 Prozent des erzeugten Oxids sammeln sich im konischen Boden des Röstofens an und werden durch die Schleuse 9 a ausgetragen. Etwa 10 Prozent des Oxids werden als sehr feiner Staub von den Röstgasen mitgenommen, im Trockenabscheider 10 abgetrennt und bei 9 b ausgeschleust.

Das im Ofen und Abscheider anfallende, intensiv rotgefärbte Oxidpulver ist sehr voluminös und hat im heißen Zustand ein Schüttgewicht von nur 0,3 kg/l. Durch Behandlung auf einem Pelletisierteller werden hieraus Rohpellets von 5 bis 20 mm Durchmesser und einem Schüttgewicht von 1,5 bis 1,8 kg/l als an die Stahlindustrie verkäufliches Endprodukt erzeugt.

Der feinste, aus den Röstgasen mechanisch nicht mehr abscheidbare Oxidstaub wird im Waschrekuperator 11 mit Beizsäure ausgewaschen und aufgelöst. Wascheffekt und Auflösung sind dadurch begünstigt, daß das im Röstofen entstandene HCl-Gas mit der auf Siedetemperatur gebrachten Beizsäure in direktem Wärmeaustausch steht, wobei diese gleichzeitig unter Ausnützung des Wärmeinhaltes der Röstgase etwas eingedickt wird. Das anfallende Konzentrat enthält danach das Eisen(II)-chlorid der ursprünglichen Beizsäure und zusätzlich das aus Oxidstaub gebildete Eisen(III)-chlorid neben restlicher Salzsäure. Das Gemisch wird von Pumpe 6 in den Röstofen 7 eingedüst, wobei das FeCl_2 in der früher beschriebenen Weise abgeröstet und das FeCl_3 durch Hydrolyse wieder in Eisenoxid und Salzsäuregas gespalten wird, das beim Auflösen von weiteren Oxidstaub immer wieder gebunden und so im Kreislauf durch Waschrekuperator und Röstofen geführt wird.

Die gereinigten, in die Absorptionskolonne 12 eintretenden Röstgase enthalten den gesamten Chlorioneninhalt der Beizsäure in Form von freiem Chlorwasserstoff. Sie enthalten ferner das Wasser der Beizsäure, aber auch das Wasser des verbrannten Heizmittels sowie dessen Rauchgase. Die Füllkörperkolonne 12 hat nun verschiedene Aufgaben zu erfüllen. Sie muß einmal das in den Röstgasen enthaltene gasförmige HCl und H_2O so weit kondensieren, daß – begrenzt durch die azeotrope Eigenschaft wäßriger Salzsäure – eine fast 20 prozentige Salzsäure entsteht.

Die Kolonne 12 muß aber auch jenen Wasserdampf, der mit den Heizgasen zusätzlich in den Säurekreislauf eingebracht ist, entfernen, weil sonst die Beizsäure verdünnt und das Beizbad überlaufen würde. Diese beiden Aufgaben werden in der Füllkörperkolonne durch direkten Wärmeaustausch mit dem aus dem Behälter 15 über Mengemesser 14 in den Kolonnenkopf einfließenden Kühlwasser erfüllt, das dabei verdampft, vom Ventilator 13 angesaugt und zusammen mit den restlichen Rauchgasen HCl-frei über Dach geblasen wird.

Abwasserfreies Beizen und Regenerieren

Die Kolonne 12 hat schließlich noch eine dritte Aufgabe zu erfüllen, die für die Abwasserfrage eines Beizereibetriebes von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist. Mit dem bisher beschriebenen Verfahren wird die Beizsäure ohne Anfall von Abfallsäure vollständig regeneriert. Die Beizsäuremenge, die vom Beizgut ausgeschleppt wird und in das Spülwasser gelangt, müßte neutralisiert werden. Es ist nun gelungen, dieses saure Abwasser in den

Regenerationskreis einzubinden und die darin enthaltene Beizsäure zu regenerieren. Hierzu wird das in der mehrstufigen Gegenstrom-Spülung 17 gewonnene Spülwasser mittels Pumpe in den Behälter 15 gefördert und an Stelle von reinem Wasser zum Berieseln der Kolonne 12 benützt. — Auf dem gleichen Weg wird das saure Abwasser, das beim Waschen der aus der Beisanlage abgesaugten HCl-haltigen Dämpfe anfällt, in den Kreislauf zurückgeführt.

Auf diese Weise ist es heute möglich, mit Salzsäure arbeitende Beisanlagen völlig abwasserfrei und ohne große kostspielige Neutralisationsanlagen zu betreiben*. Dieser Umstand spielt beim Kostenvergleich mit Schwefelsäure eine gewichtige Rolle und darf daher nicht unberücksichtigt bleiben.

Reinigung der Abluft

Im normalen Betrieb arbeitet Kolonne 12 so, daß die über Dach gehenden Brüden praktisch salzsäurefrei sind. Bei starker Unter- oder Überlastung können die von Ventilator 13 angesaugten Brüden jedoch Spuren von HCl-Gas enthalten. Um die Abluft unter allen Umständen sauber zu halten, ist der Ventilator 13 als Naßwäscher ausgebildet, in welchen Beizgutspülwasser eingesprüht wird. Dieses nimmt auch die letzten HCl-Spuren auf und bringt sie in den Beizsäurekreislauf zurück.

Die Luft über dem Beizbad enthält entsprechend der jeweiligen Dampftension etwas HCl-Gas. Damit dieses nicht nach außen entweichen kann, wird die Luft abgesaugt, in einem mit Spülwasser beschickten Waschturm gewaschen und so ebenfalls aufbereitet.

Entfernung der Begleitmetalle aus der Beizsäure

Das im Ofen und Staubabscheider ausgeschiedene Eisenoxid besteht zu etwa 90 Prozent aus α - und 10 Prozent aus γ - Fe_2O_3 . Es enthält alle Fremdmetalle, die beim Beizen in Lösung gehen und durch den Regenerationsprozeß fortlaufend beseitigt werden. Eine Reihe von Nichteisenmetall-Chloriden (zum Beispiel die des Al, Ti, Cr, Mg, Ni) wird dabei in Chlorwasserstoff und Metalloxyd gespalten. Zinkchlorid wird bei der Rösttemperatur von 600 Grad nur teilweise umgewandelt, andere Chloride gar nicht, wie zum Beispiel die

* Österreichisches Patent 262 723 (1965).

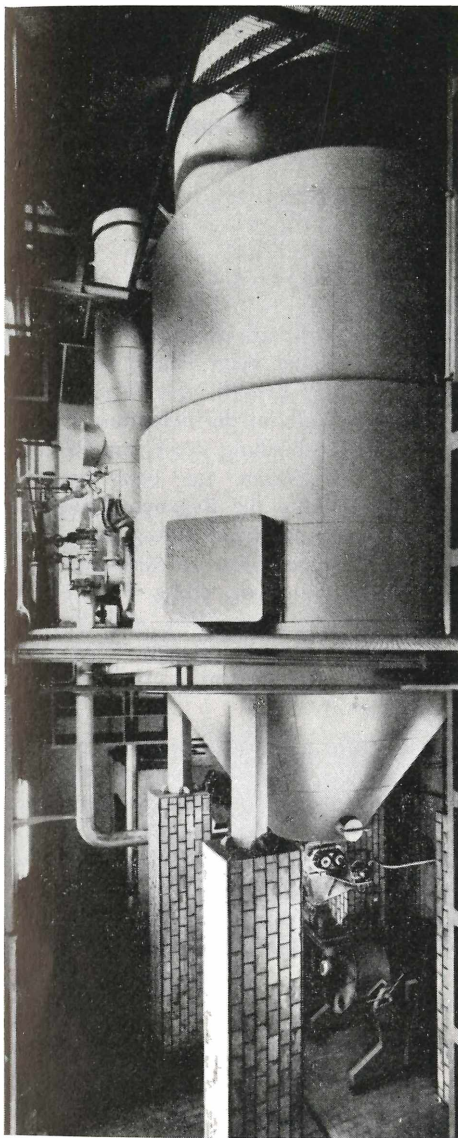


Abbildung 4
Sprühröst-Regenerationsanlage

der Alkali- und Erdalkalimetalle (mit Ausnahme des Magnesiums). Derartige Chloride sind dann als solche im Eisenoxid enthalten, werden also ebenfalls aus der Beizsäure entfernt.

So wurde das Regenerationsverfahren auch für die Beizsäuren der Verzinkereibetriebe eingesetzt, die immer etwas Zinkchlorid enthalten, aber auch für die Regenerierung der Aluminiumätzbäder, die bei der Herstellung von Kondensatorfolien anfallen.

Energiebedarf und Leistung

Die Größe einer Sprühröstanlage errechnet sich aus der zu behandelnden Menge Beizgut, aus dessen Beizverlust und aus der beim Beizen verlangten Eisenkonzentration. Werden zum Beispiel 10 t Band/h mit 0,5 Prozent chemischem Beizverlust gebeizt, gelangen 50 kg Fe/h in die Beizsäure. Enthält diese zum Beispiel 100 g Fe/l, so müssen zur Abscheidung des Eisenzuwachses stündlich 500 l Beizsäure regeneriert werden. Wären aus beiztechnischen Gründen nur 75 g Fe/l Beizsäure erwünscht, müßte die Regenerationsanlage 666 l/h verarbeiten. Nun hängt der Energiebedarf nur ganz untergeordnet von der Beizsäurezusammensetzung, aber maßgeblich von dem zu verdampfenden Volumen ab, so daß bei der gleichen Ausscheidung von 50 kg Fe/h je nach Beizsäurezusammensetzung ganz verschiedene Anlagengrößen und Energieverbräuche vorzusehen sind. Als Richtlinie sind für die Regenerierung von 1 m³ Beizsäure und 1 m³ Spülwasser, also von insgesamt 2 m³ Flüssigkeit, etwa 830.000 kcal und 35 kWh aufzuwenden.

Die Leistungen der Sprühröstregenerationsanlagen reichen von 0,3 bis 9 m³ Beizsäuredurchsatz pro Stunde. Das entspricht bei einer Beizsäure mit 75 g Fe/l einer Eisenabscheidung von 20 bis 650 kg/h oder bei 0,5 Prozent chemischen Beizverlust einer stündlichen Beizleistung von 4 bis 130 t Stahl. Eine Anlage mittlerer Größe zeigt Abb. 4, auf welcher der Röstofen mit Brenner, Oxidschleuse sowie die Pelletisierereinrichtung und der Oxidstaubabscheider abgebildet sind. Die in der Abbildung nicht sichtbare Absorptionskolonne befindet sich hinter dem Röstofen.

Anlagen für das Beizen mit Salzsäure

Um die hohe Beizgeschwindigkeit der heißen Salzsäure ausnutzen zu können und um das Austreten von aggressiven Salzsäuredämpfen unbedingt zu vermeiden, entwickelte O. RUTHNER neue Beizsysteme für die Behandlung von

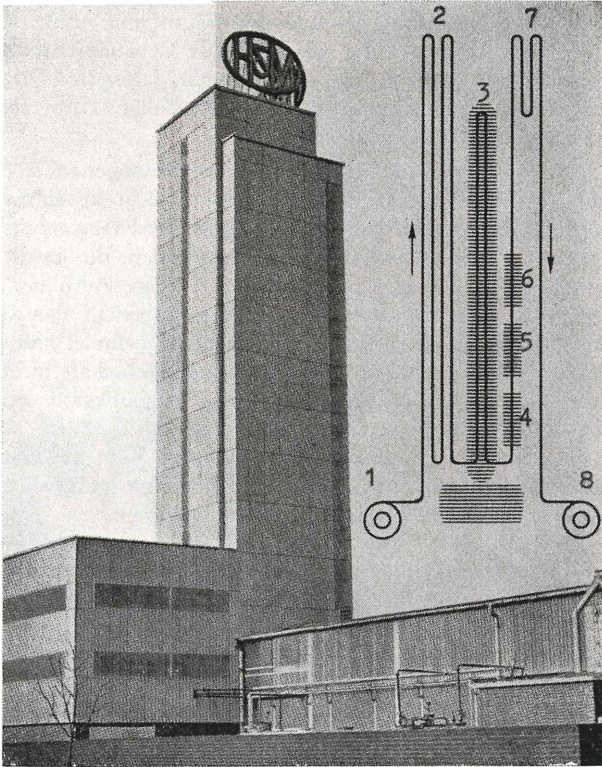


Abbildung 5

Turmbeiz- und Regenerationsanlage

- 1 ablaufendes Band; 2 Bandspeicher; 3 geschlossener Beizturm mit Säurespeicher;
4, 5, 6 Spülstufen; 7 Bandspeicher; 8 gebeiztes Band

Stahlbändern, nämlich die Turm- und die Schubbeize. Das Turmbeizprinzip * verwendet statt der bisher gebräuchlichen waagrechten, oft über 100 m langen Beizbehälter, durch die das Band gezogen wurde, einen oder zwei gas- und flüssigkeitsdichte Türme (Abb. 5). In diesen wird das endlos zusammengesweißte Band einmal auf und ab geführt und gleichzeitig von beiden Seiten her mit heißer Salzsäure in großer Menge geflutet. Der mit hoher Geschwindigkeit herabstürzende Flüssigkeitsstrom verursacht eine ständige Erneuerung der mit dem Zunder in Berührung kommenden Säure und ergibt extrem kurze Beizzeiten. Das links an den Turm anschließende Gebäude enthält die Anlage zur Regenerierung der beim Beizen verbrauchten Salzsäure. Die größte derartige Turmkreisbeizanlage kann in einem 80 m hohen Turm stündlich 130 t Warmband beizen.

Für kleine Beizleistungen bis etwa 25 t/h ist die sogenannte Schubbeize ** geeignet, bei der die einzelnen Warmbandbunde nicht zusammengesweißte, sondern einzeln durch die horizontale Anlage befördert werden. Das Beizen mit heißer Salzsäure erfolgt in langgestreckten Rinnen, die gasdicht abgedeckt sind und unter geringem Unterdruck gehalten werden. Auch bei Verwendung heißer Salzsäure können daher keine sauren Dämpfe in das Gebäude entweichen (Abb. 6). Je eine derartige Schubbeizanlage befindet sich zum Beispiel bei den Werken der Österreichisch Alpine Montangesellschaft in Donawitz und in Krieglach in Betrieb. Die Beizsäure und das Bandspülwasser beider Anlagen werden nach dem Sprührostverfahren regeneriert. Es fallen also aus dem Beizereibetrieb selbst keine Abwässer an; lediglich für die Beseitigung von Reinigungsabwässern ist eine kleine Standneutralisation vorgesehen, so daß die Flüsse mit keinerlei Beizereiabwässern belastet werden.

Die Tendenz zur Salzsäure

Seit Beginn der Arbeiten von O. RUTHNER wurden zögernd zuerst in der BRD, dann in vielen Industriestaaten der Welt Beiz- und Regenerationsanlagen auf Basis Salzsäure gebaut; weitere sind im Bau. Viele bestehende Horizontalbeizanlagen wurden von Schwefel- auf Salzsäure umgestellt. Wie schnell diese von Österreich ausgegangene Entwicklung voranschritt, zeigen folgende Zahlen. Als von RUTHNER-DRAVO 1963 in USA die erste Turmkreisbeize mit Salzsäurebetrieb gebaut wurde, verwendete man dort noch ausschließlich Schwefelsäure zum Beizen von Warmband. Ende 1966 wurden bereits fast 20 Mio. t,

* Österreichisches Patent 253 891 (1964).

** Österreichisches Patent 202 831 (1958), u. a.

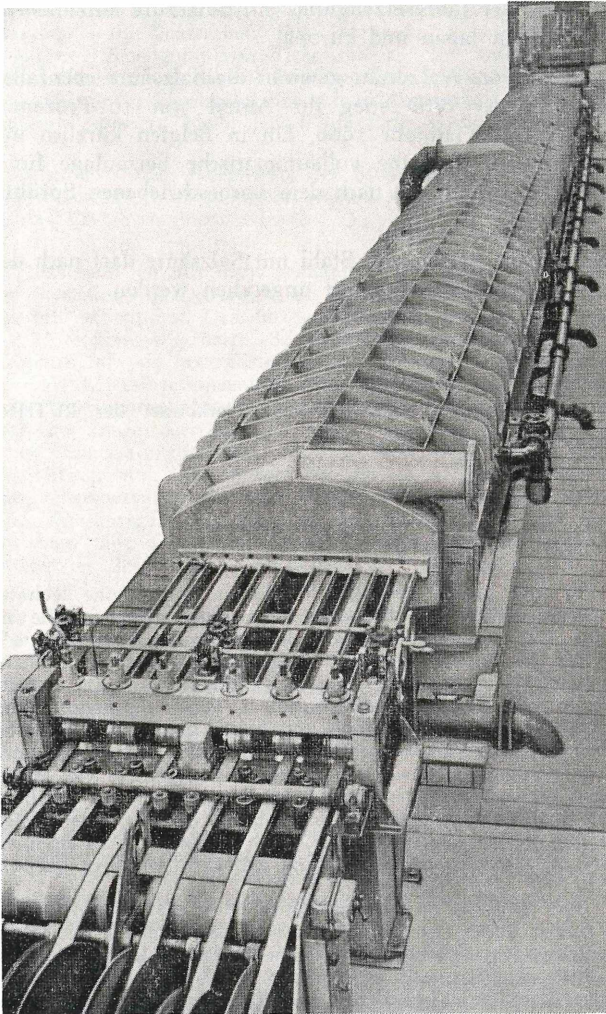


Abbildung 6
Schubbeizanlage für sechs Bänder

das ist ein Drittel der Jahreserzeugung, mit Salzsäure entzundert. Die gleiche Tendenz zeigt sich in Japan und Europa.

Für das Beizen von Walzdraht gewinnt die Salzsäure ebenfalls zunehmend an Bedeutung. In der BRD stieg ihr Anteil von 10 Prozent (1955) auf 43 Prozent im ersten Halbjahr 1966. Ein in Belgien kürzlich in Betrieb genommenes Drahtwerk hat eine vollautomatische Beisanlage für den Betrieb mit Salzsäure eingerichtet, die nach dem vorbeschriebenen Sprührostverfahren regeneriert wird.

Das abwasserfreie Beizen von Stahl mit Salzsäure darf nach der bisherigen Erfahrung als Methode der Zukunft angesehen werden.

Anmerkung: Sämtliche Abbildungen sind Werkbilder der RUTHNER-Industrieproduktion A.G., Wien.

DISKUSSION

RUTHNER: Vor fünf Jahren hat sich vor diesem Forum eine lebhaftere Diskussion über meine Vorschläge zur Beizsäure-Regeneration ergeben, die inzwischen in einer Reihe von Industrieanlagen realisiert wurden. Ich möchte Ihnen, Herr Professor, für die heutige Rehabilitierungsmöglichkeit danken. Meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. Hake, möchte ich für die intensive Arbeit danken, die sie in diesen fünf Jahren geleistet haben. — Ganz allgemein möchte ich sagen, daß das Abwasserproblem meines Erachtens schon bei Ausarbeitung eines abwasserbringenden Verfahrens gelöst werden sollte. Dabei sind vor allem große Mengen von verdünnten Abwässern zu vermeiden, weil es viel leichter ist, kleine konzentrierte Mengen zu behandeln. Ich glaube, daß wir hier ein Beispiel gebracht haben, wie ein scheinbar unlösbares Problem, an dem man seit Jahrzehnten gearbeitet hat, gelöst werden konnte. — Ich glaube, daß es noch viel Parallelen hierzu gibt, das Abwasserproblem direkt mit den Verfahren selbst zu lösen.

LÖSCHNER: Dem Vortrag ist zu entnehmen, daß die Zukunft der Beizung mit Salzsäure gehört. Ebenso ist ihm aber auch zu entnehmen, daß heute noch vielfach die Beizung mit Schwefelsäure erfolgt. Da hierbei große Mengen von Eisensulfat anfallen, wäre es interessant zu erfahren, welche Verwertungsmöglichkeiten für dieses Eisensulfat, hauptsächlich bei uns in Österreich, bestehen.

HAKKE: Das Eisensulfatproblem wird in den einzelnen Ländern sehr verschieden behandelt. In den Oststaaten zum Beispiel ist Eisensulfat gesucht und kann gut abgesetzt werden. Wenn man dort trotzdem auf Salzsäure überzugehen beginnt, geschieht das zum Teil auch deshalb, weil der Schwefel für Schwefelsäure importiert werden muß und Devisen knapp sind. Andererseits ist Salzsäure zum Beispiel

bei der Kunststoffherzeugung Abfallprodukt und steht somit in genügender Menge zur Verfügung. — In Deutschland fällt Eisensulfat als Abfallprodukt in riesigen Mengen bei der Erzeugung von Titanweiß an. Im Rahmen der Aufarbeitung dieses Eisensulfates nimmt Bayer-Leverkusen auch Eisensulfat aus Beizereibetrieben ab. Die Absatzlage für Eisensulfat hat sich in Deutschland in den letzten Monaten vorübergehend gebessert, bleibt jedoch ein nicht völlig gelöstes Problem.

LIEPOLT: Wie groß ist der Prozentsatz der österreichischen Betriebe, die noch mit Schwefelsäure beizen? Ist es zumutbar, wenn man diesen Betrieben behördlicherseits nahelegt, das Verfahren umzustellen?

HAKE: Der Prozentsatz ist mir nicht bekannt. — Die größte noch mit Schwefelsäure betriebene Beizanlage in Österreich ist die der VÖEST, die vor kurzer Zeit eine neue Sulfaterie gebaut hat. Das dort anfallende Eisensulfat wird auf dem Sinterband des Hochofens abgeröstet. Schwierigkeiten verursachen die sauren Spülwässer insofern, als sie neutralisiert werden müssen. — So lange eine Schwefelsäurebeiz- und Kristallisationsanlage nicht amortisiert ist, neigt ein Betrieb nur ungern zur kostenverursachenden Umstellung auf Salzsäure. Ich glaube jedoch sicher, daß im Laufe der Zeit die heute noch mit Schwefelsäure arbeitenden Betriebe auf Salzsäure umstellen werden, weil diese Säure qualitativ bessere Oberflächen bringt und, insbesondere bei großen Anlagen, billiger arbeitet. Auch die Blechbezieher werden, wie zum Beispiel in Amerika die Automobilfabriken, zunehmend salzsäuregebeiztes Material vorziehen, da es sich besser lackieren und verarbeiten läßt. Daher wird jener Lieferant, der ein sauberes, glänzendes, salzsäuregebeiztes Band liefert, zukünftig im Vorteil sein.

LIEPOLT: Ist es auch für kleinere Betriebe rentabel — das wurde ja seinerzeit bezweifelt —, das Salzsäuresystem einzuführen?

RUTHNER: Die Anlagen sind für einen kleinen Betrieb nicht so rentabel. Wir haben uns aber vorgenommen, wenn wir einmal die großen Betriebe umgestellt haben, mit den hierbei gesammelten Erfahrungen eine Anlage für kleinere Betriebe rentabel zu gestalten.

HAKE: Ich möchte zu dieser Frage noch sagen, daß eine Regenerationsanlage für einen Betrieb, der bisher etwa 50 t Säure verbraucht, gerade plus — minus Null ausgeht. Natürlich sind noch andere Faktoren ausschlaggebend. Wenn ein Beizbetrieb seine Abbeizen und Spülwässer neutralisieren muß, wird das Regenerieren wohl immer billiger sein als das Neutralisieren. Die Rentabilität muß von Fall zu Fall errechnet werden.

Noch ein Wort über Gemeinschaftsanlagen. In der Gegend von Altena (Westfalen) befinden sich auf engem Raum viele kleine Drahtziehereien. Aus Platz- und Kostengründen kann man von solchen Kleinbetrieben weder eine Neutralisation noch eine Regeneration verlangen. Deshalb haben sich etwa 30 Betriebe zu einem Verband zusammengeschlossen, um eine Gemeinschafts-Regenerationsanlage zu errichten, zu der die Absäuren und Spülwässer gebracht werden und von der die regenerierte Säure in die Beizereibetriebe zurücktransportiert wird. (Anmerkung: zur Zeit der Drucklegung wurde die Gemeinschaftsanlage bereits in Auftrag gegeben.)

JANIK: Treten bei diesen Anlagen Flurschäden durch Abgase auf?

HAKE: Nein, die HCl-Konzentration ist so gering, daß nicht einmal Geruchsbelästigungen auftreten. Selbst der analytische Nachweis mittels Silbernitrat ist kaum möglich.

Anschrift des Verfassers: Dr. Andreas HAKE, RUTHNER-Industrieplanungs A.G., Aichholzgasse 51-53, A-1121 Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1967

Band/Volume: [1967](#)

Autor(en)/Author(s): Hake A.

Artikel/Article: [Das Beizen des Stahles mit Salzsäure und die Regenerierung der Beizsalzsäure und des sauren Spülwassers mit besonderer Berücksichtigung der Ruthner-Sprühröstanlagen bei der österr. Alpine Montangesellschaft in Donawitz und Krieglach 109-124](#)