

**Inhaltsverzeichnis:** Regierungsbaumeister a. D. Möhle: Aufarbeitung und Verwertung von Beizablaugen, S. 87 / Prof. Dr. R. Vieweg: Fortschritte in Prüfung und Forschung auf dem Kunststoffgebiet, S. 99 / Buchbesprechung, S. 102.

## Aufarbeitung und Verwertung von Beizablaugen<sup>\*)</sup>

Von Regierungsbaumeister a. D. Möhle, Ruhrverband, Essen

### Allgemeines.

Die Reinigung von häuslichem Abwasser ist in den letzten vier Jahrzehnten technisch so weit entwickelt worden, daß heute jede Schwierigkeit, die durch häusliches Abwasser hervorgerufen wird, behoben werden kann. Wenn auf diesem Gebiete an vielen Stellen noch manches im argen liegt, so ist das zumeist darauf zurückzuführen, daß der Neubau oder die Erneuerung von städtischen Kläranlagen aus den vielen Schwierigkeiten, denen die städtischen Finanzen in den letzten Jahrzehnten unterworfen waren, nicht mit der Entwicklung der Technik Schritt halten konnten.

Anders ist es mit der Frage des gewerblichen Abwassers; dessen Reinigung steht der des häuslichen entschieden nach. Die Fortschritte, die hier in den letzten Jahrzehnten gemacht wurden, sind gering im Vergleich zu dem ständig steigenden Anfall an gewerblichem Abwasser und den neu hinzugekommenen Abwasserarten von Kohlehydrierwerken, Fettsäurefabriken, Zellwollefabriken, Holzverzuckerungsanlagen usw.

Wohl ist es gelungen, das Abwasser der Nahrungsmittelindustrie und des Gärungsgewerbes befriedigend zu reinigen. Auch in der Rückgewinnung nutzbarer Stoffe aus Papierfabrikabwasser wurden durch stärkere Anwendung von Kreislaufverfahren und Stofffängern erhebliche Verbesserungen getroffen. Die Schwierigkeiten, die durch das Nebenproduktenabwasser von Steinkohlenkokereien entstanden, wurden dadurch behoben, daß es gelang, aus dem Ammoniakabwasser das Phenol fast restlos zu gewinnen.

Bei vielen Arten von gewerblichem Abwasser sind jedoch bislang bei weitem nicht derartige Fortschritte hinsichtlich dessen Reinigung erzielt worden. Dieses gilt in erster Linie für das Abwasser aus Sulfitzellstofffabriken, dann auch für das Abwasser aus Gerbereien und aus der Textilindustrie. Auch die Reinigung des Abwassers aus Eisen- und Metallbeizereien war bis vor wenigen Jahren außerordentlich rückständig.

In den letzten Jahren ist hierin jedoch an vielen Stellen ein Wandel geschehen. Die Möglichkeiten zur

Reinigung des Beizereiabwassers und zur Verwertung der hierbei zu gewinnenden Stoffe sind so weit praktisch erprobt, daß heute eine ausreichende Reinigung überall gefordert und auch durchgeführt werden kann.

Bevor wir nun die Möglichkeiten der Reinigung und Aufarbeitung von Beizereiabwasser im einzelnen erörtern, wollen wir uns zunächst noch kurz mit der Entstehung des Beizereiabwassers und seiner Wirkung auf die Flußläufe beschäftigen.

### I. Das Beizen der Metalle mit Säuren.

Beim Warmbearbeiten von Eisen und Stahl bilden sich infolge der hohen Temperaturen oberflächliche Oxydationsschichten, sogenannter Walz- und Glühzunder, die je nach den Entstehungsbedingungen die Zusammensetzung der verschiedenen Oxyde des Eisens besitzen. Dieser Walz- und Glühzunder hindert die Weiterverarbeitung der Rohware, beispielsweise die Verfeinerung von Blechen, das Ziehen von Draht und Rohren, das Kaltwalzen usw.; er muß deshalb entfernt werden. Fast durchweg erfolgt diese Entfernung durch das sogenannte „Beizen“. Dieses gehört somit zu den wichtigsten vorbereitenden Maßnahmen bei der weiteren Verarbeitung von Eisen oder sonstigen Metallen.

Beim Verzinnen, Verzinken und in der Galvanoplastik muß man eine absolut fett- und rostfreie, rein metallische Oberfläche auf den Eisen- oder Stahlgegenständen herstellen, um ein festes Haften der Überzüge zu gewährleisten. Auch hierbei bedient man sich des Beizens.

Im allgemeinen erfolgt das Beizen in einem Säurebade von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Besonders bei der Metallverarbeitung wird viel mit Mischungen von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gearbeitet. Beim Beizen von Eisen und Stahl spielen Mischbeizen mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle, so daß man fast durchweg nur Beizbetriebe mit Schwefelsäure oder Salzsäure antrifft.

Die Frage, ob die eine oder die andere der beiden Säuren vorzuziehen ist, wird oftmals durch den Preis entschieden. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß im konzentrierten Zustand die Gewichtseinheit Schwefelsäure etwa doppelt so viel Eisenoxyde lösen kann als dieselbe Gewichtseinheit Salzsäure. Für das

<sup>\*)</sup> Vortrag, gehalten im Haus der Technik, Essen, am 8. März 1940.

Die Abbildungen und Zahlen tafeln wurden vom Verfasser zur Verfügung gestellt.

Beizen in Verzinnereien und Verzinkereien wurde oftmals Salzsäure vorgezogen.

Beim Beizen in Salzsäure wird meistens ein Gemisch von zwei Teilen Salzsäure mit einem Teil Wasser verwendet. Manche Betriebe setzen die Beizbäder aber auch im Verhältnis 3:1 oder 1:1 an. Beim Beizen in Schwefelsäure wird diese vielfach mit 85 Teilen Wasser angesetzt. Auch hier kommen stärkere Abweichungen vor je nach der Art der zu beizenden Gegenstände. Viele Betriebe, besonders die Großverbraucher, verwenden die billigere 60°-Bé-Schwefelsäure, die 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält.

In den Salzsäurebädern wird meistens ohne künstliche Erwärmung gebeizt. Anders ist es bei den Schwefelsäurebeizen, die in der Kälte nur langsam wirken, und die man zur Anregung ihrer Wirksamkeit auf etwa 60 bis 80° C erwärmt. Nach dem Beizen werden die Gegenstände in fließendem Wasser abgespült, um die anhaftende Säure zu beseitigen. Diesem Wasserbade folgt im allgemeinen ein Bad mit Soda-, Seife- oder Kalklösung, um die letzten Reste freier Säure zu neutralisieren und ein Anlaufen des Beizgutes zu verhindern.

Bei der Anwendung von Schwefelsäure wirken beim Beizen von Eisen die folgenden chemischen Reaktionen zusammen:

Zahlentafel 1

1. Auflösung von Eisen	
$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$	
2. Auflösung von Zunder	
Eisenoxydul: $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$	
Eisenoxyd: $Fe_2O_3 + 3 H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3 H_2O$	
$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3 FeSO_4$	

Chemische Reaktionen beim Beizen von Eisen in Schwefelsäure

Beim praktischen Beizen vollzieht sich dieser Vorgang derart, daß zuerst der Zunder von der Eisenoberfläche abgesprengt wird, um sich dann langsam aufzulösen. Da der Zunder verschieden stark ist und mehr oder weniger fest haftet, werden Teile der Eisenoberfläche schon rein gebeizt sein, während die zu beizenden Gegenstände noch im Beizbad belassen werden müssen, um den Zunder restlos zu entfernen. Dabei wird das Eisen an den schon gereinigten Stellen durch die Säure unmittelbar angegriffen, und es ergibt sich dann der in der ersten Gleichung angegebene Vorgang. Dieser ist aber sehr unerwünscht, weil er metallisches Eisen vernichtet und auch zu unnützem Säureverbrauch führt. Aus diesem Grunde werden seit etwa 20 bis 30 Jahren den Beizbädern sogenannte Sparbeizen hinzugefügt, die als Wasserstoffbildner einen zu starken Angriff der Säuren auf das metallische Eisen verhindern. Bahnbrechend auf diesem Gebiete waren in erster Linie die Arbeiten von Vogel, der sich als Erster für die allgemeine Einführung rationaler Beizmethoden einsetzte.

## II. Die anfallenden Beizabläugen.

Die verdünnten Säuren werden in einigen Tagen trotz Ergänzung („Nachschärfen“) verbraucht und liefern unter Anreicherung mit Eisensalzen schließlich die Abfallbeizen, die jeweils nach Erschöpfung des Beizbades abgelassen werden. Sie enthalten hohe Eisensalzmengen, darüber hinaus freie Restsäuren je nach Ausnutzung der Beizbäder (Zahlentafel 2). Neben die-

Zahlentafel 2

Art	Anfall	Zusammensetzung
Ablaugen	nur nach Erschöpfung der Beizbäder beim Ablassen der Beizbottiche	Hohe Eisensalzmengen. Freie Restsäuren je nach Ausnutzung der Beizbäder
Spülwasser	laufend während des ganzen Beizbetriebes	stark durch Wasser verdünnt, daher nur geringe Salz- und Säurekonzentration
Sickerverluste	laufend während der ganzen Zeit der Füllung der Beizbottiche	entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung der Beizbäder

Anfall und Zusammensetzung von Beizereiabwasser

sen Abfallbeizen fällt während der ganzen Beizeit noch das Wasch- oder Spülwasser an, das bei dem Spülen der gebeizten Gegenstände entsteht. Dieses Spülwasser hat infolge der meist starken Verdünnung nur schwache Konzentrationen. Neben den Spülwässern sind noch die Ablaugmengen zu erwähnen, die durch Undichtigkeiten der Beizbottiche verlorengehen, und die je nach dem Zustand der Beizelei oft recht hohe Beträge annehmen können.

Über die Zusammensetzung von schwefelsauren und salzsauren Abfallbeizen der Eisenindustrie geben die Zahlentafeln 3 und 4 Auskunft:

Zahlentafel 3

Firma	Beizgut	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> frei (g/l)	F <sub>e</sub> SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (g/l)	entspr. Fe (g/l)	Gesamtkonzentration an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Säureverlust (Spalte 3: Spalte 6) in %
1	2	3	4	5	6	7
A	Bandeisen . . . . .	37,7	320,0	64,5	151,1	25
B	Bleche . . . . .	16,4	449,0	90,7	175,2	9
B	Stahldraht . . . . .	22,6	106,0	21,4	59,5	38
E	Stangen . . . . .	3,2	289,0	58,3	105,6	3
F	Rohre . . . . .	41,0	231,0	46,6	122,9	33
G	Stahldraht . . . . .	25,3	455,0	91,5	186,2	14
H	Walzdraht . . . . .	22,6	577,0	116,2	225,8	10
H	Bandeisen . . . . .	24,5	632,0	127,3	248,0	10
T	Bandeisen . . . . .	86,7	537,0	108,3	277,1	31
V	Bandeisen . . . . .	15,4	631,0	127,0	237,5	6

Zusammensetzung von schwefelsauren Abfallbeizen

Zahlentafel 4

Firma	Beizgut	HCL frei (g/l)	FeCl <sub>3</sub> (g/l)	entspr. Fe (g/l)	Gesamtkonzentration an HCL (g/l)	Säureverlust (Spalte 3: Spalte 6) in %
1	2	3	4	5	6	7
A	Verzinkerei . . . . .	69,1	361,9	159,4	276,5	25
F	Verzinkerei . . . . .	56,9	185,5	81,8	163,0	37
L	Bandeisen . . . . .	41,3	258,5	114,2	91,0	22
N	Weißbleche . . . . .	27,6	240,0	105,8	164,4	16
E	Draht . . . . .	90,5	261,0	115,0	238,2	38

Zusammensetzung von salzsauren Abfallbeizen

### III. Die Wirkung des Beizereiabwassers auf die Flußläufe.

Bei der Wirkung der Beizablaugen auf die Flußläufe ist zu unterscheiden zwischen der Wirkung der freien Restsäuren und der des Eisens oder der Metalle. Durch den Gehalt an freien Säuren zerstören die Laugen im Flusse alles biologische Leben. Diese Schäden würden einen noch größeren Umfang annehmen, wenn nicht jeder Fluß die Fähigkeit hätte, bestimmte Mengen freier Säure zu binden. Hierbei spielen die im Flusse enthaltenen Karbonate eine wichtige Rolle, weil deren Anwesenheit dem Flußwasser die Möglichkeit gibt, ihm zugeführte Säuren abzustumpfen.

Weit unangenehmer wirken sich in den Flüssen die in Eisenbeizablaugen enthaltenen großen Mengen an Eisensalzen aus. Die Salze gehen durch Hydrolyse in Eisenhydroxyd über. Das Eisenhydroxyd beansprucht nun den Sauerstoffgehalt des Flußwassers sehr stark, indem es zu Ferrhydroxyd oxydiert. Das Ferrhydroxyd fällt als sehr wasserreicher Schlamm an. Diese Schlammbildung ist deshalb besonders schädlich, weil die im Flusse vorhandenen und zur Selbstreinigung unbedingt nötigen Organismen und Fischnährtiere durch Absorption sich auf ihrer Oberfläche mit diesem Schlamm überziehen, zugrunde gehen und absinken. Der feine Eisenhydroxydschlamm legt sich in Untiefen, Stauen und Buhnenfeldern nieder, wo er sich mehr und mehr verdichtet. Der Schlamm ist aber trotzdem leicht aufwirbelbar und wird bei Eintritt stärkerer Wasserführung im Flußbett heruntergeführt.

Weit unangenehmer noch als Eisenschlamm wirkt sich der Metallgehalt aus Metallbeizereien in den Flüssen aus. Vor allem ist Kupfer für sämtliche Lebewesen ein starkes Gift. Schon ein geringer Kupfergehalt führt zu einer vollständigen Verödung der beeinträchtigten Flußstrecke. Sehr störend ist die Verhärtung, die das Flußwasser durch die Einleitung von Beizereiabwasser erfährt, indem die Karbonathärte in Mineralhärte umgewandelt wird.

#### Stauseen

Die Erkenntnisse über die Umsetzung von Beizereiabwasser in Flüssen veranlaßten den Ruhrverband schon vor Jahren, Stauseen in die durch Beizereiabwasser geschädigte Flußstrecke einzubauen. In diesen Stauseen werden die Vorgänge, die sich in einem durch Beizereiabwasser verunreinigten Fluß auf einer größeren Flußstrecke abspielen, künstlich zusammengefaßt. Hierdurch läßt sich die schädigende Wirkung des Beizereiabwassers räumlich begrenzen.

Im Niederschlagsgebiet der Ruhr litten besonders die unterhalb der Lennemündung gelegenen Wasserwerke stark unter den Wirkungen des Beizereiabwassers, welches in erster Linie von den zahlreichen Blechwalzwerken, Drahtziehereien und Kaltwalzwerken im Gebiete der Lenne stammte. Der Eisenhydroxydschlamm verstopfte die Filteranlagen der Wasserwerke und beeinträchtigte auch sonst die Verwendung des Ruhrwassers für gewerbliche Zwecke in außergewöhnlich hohem Maße. In den Jahren 1926/27 errichtete deshalb der Ruhrverband den Hengsteysee und daran anschließend den Harkortsee. In den Seen wird der Gehalt an Eisen auf durchschnittlich 3 mg/l abgebaut. Das ausgeflockte Eisen wird fast vollständig zurückgehalten. In den letzten Jahren sind nun die beiden Stauseen durch Beizereiabwasser außerordentlich überlastet worden. Der Verbrauch an Säure in den Flußstrecken oberhalb der Seen hat sich seit deren Errichtung etwa verdreifacht. Deshalb konnten sie das teils

in gelöster, teils in ungelöster Form ihnen zufließende Eisen nicht in dem Umfange zurückgehalten wie früher. Besonders dann, wenn kühlere Wassertemperaturen die Reinigungsvorgänge beeinträchtigten, zeigt sich im Ablauf des Harkortsees ein höherer Eisengehalt.

Diese Umstände veranlaßten uns, die Frage der Reinigung von Beizereiabwasser in Kläranlagen oder durch besondere Maßnahmen auf den Werken mit allem Nachdruck aufzugreifen und einer Lösung entgegenzuführen.

### IV. Die Reinigung von Beizablaugen in städtischen Kläranlagen.

In manchen Fällen kann das Abwasser aus Beizereien zusammen mit dem häuslichen und anderem gewerblichen Abwasser in der städtischen Kläranlage gereinigt werden. Wenn die Möglichkeiten für einen Anschluß der betreffenden Werke an das städtische Kanalnetz gegeben sind, sollte diese Art der Reinigung immer angewandt werden. Sie entspricht dem allgemein in der Abwassertechnik gültigen Grundsatz, die Reinigung des gewerblichen Abwassers dadurch zu vereinfachen und zu verbilligen, daß man es mit dem leichter zu behandelnden häuslichen Abwasser mischt. Von den innerhalb der geschlossenen Bebauung liegenden Beizereien ist bislang ein großer Teil deshalb nicht an das städtische Kanalnetz angeschlossen, weil die Stadtverwaltungen Schwierigkeiten befürchteten, die sich bei der Aufnahme dieses Abwassers im Betriebe des Stadtentwässerungsnetzes und der Kläranlage einstellen könnten.

#### Die Aufnahme in das städtische Kanalnetz

Bei der Einleitung von gewerblichem Abwasser in das städtische Kanalnetz ist u. a. die Forderung zu stellen, daß es freie Säure nicht in solchem Umfange enthalten darf, daß dadurch Zerstörungen der Kanäle hervorgerufen werden können. Zerstörungen von Zementrohrleitungen oder auch von größeren Kanälen aus Beton oder Mauerwerk durch Abwasser von Beizereien sind in vielen deutschen Städten beobachtet worden.

Aber nicht nur die Säuren, sondern auch ihre Salze üben auf Zementrohrleitungen zerstörenden Einfluß aus. Vor allem sind es die schwefelsauren Salze (Sulfate), die Gipstreifen hervorrufen, welches den Beton zersprengt. Man muß deshalb bei Anschluß von Werken mit säurehaltigem Abwasser an Stelle der Betonrohre die säurefesten Steinzeugrohre verwenden, wenn sie auch eine nicht unerhebliche Verteuerung der Baukosten herbeiführen. Man spart aber viel Ärger bei den Auseinandersetzungen mit den gewerblichen Betrieben und die Kosten für die Erneuerung eines zerstörten Kanals, wenn trotz aller Vorsichtsmaßnahmen hin und wieder freie Säuren zum Abfluß gelangt sind.

#### Die Wirkung auf den Betrieb städtischer Kläranlagen

Schon mittlere Mengen an Beizereiabwasser können den Betrieb städtischer Kläranlagen stark beeinflussen.

Bei der mechanischen Abwasserreinigung können geringe Mengen Beizereiabwasser sich günstig auswirken, weil das gelöste Eisen oder Metall eine verstärkte Ausflockung der Kolloide des häuslichen Abwassers herbeiführt. Es muß hier jedoch ausdrücklich betont werden, daß nur wirklich geringe Mengen Beizereiabwasser diesen günstigen Einfluß herbeiführen vermögen. Schon mittlere Mengen Beizereiabwasser erhöhen die anfallenden Schlamm-mengen ganz wesentlich und erfahren selbst nur eine geringe Reinigung (Zahlentafel 5).

**Zahlentafel 5**

Name	Einwohner angeschlossen	jährlicher Säureverbrauch in wirksamer Säure t	Eisengehalt			Bemerkungen
			Zulauf mechan. mg/l	Ablauf Reing. mg/l	Ablauf biolog. Reinigg. mg/l	
Arnsberg ...	12 000	keine Beizerei	1	1	nicht vorh.	Schlammfäulung normal
Willen .....	50 000	800	50	40	nicht vorh.	Schlammfäulung normal
Velbert .....	14 000	700	350	120*)	30**)	Schlammfäulung nur durch Kalkung aufrechtzuerhalten
Hohentimburg	8 000	800	400	300	nicht vorh.	keine Schlammfäu- lung
Hüsten .....	2 000	1 200	1 200	1 100	nicht vorh.	keine Schlammfäu- lung möglich

\*) Kalkfällung  
\*\*) Belebtschlammverfahren

Kläranlagen mit Anschluß von Eisenbeizereien

Weit größere Schwierigkeiten treten bei der Schlammfäulung auf. In geringen Mengen zugeführt, ergeben sich bei Eisenbeizereiabwasser keine Schwierigkeiten. Bei größeren Mengen an Beizereiabwasser kann der Gehalt an freier Säure und an Eisensalzen die Faulvorgänge so weit unterbinden, daß auf eine Ausfäulung des Schlammes verzichtet werden muß.

Abwasser aus Metallbeizereien führt Kupfer, Nickel, Chrom oder sonstige Metalle in Lösung mit sich. Diese Metalle sind, selbst wenn sie in kleinen Mengen anfallen, sehr schädlich, weil sie keimtötende Wirkung haben. Bei sehr geringen Kupfermengen findet eine Beeinflussung des Faulvorganges nicht statt. Bei höheren Kupfergehalten treten jedoch Hemmungserscheinungen auf, die den Faulvorgang gänzlich unterbinden können (Zahlentafel 6).

**Zahlentafel 6**

Kläranlage	Kupfergehalt im Frischschlamm in % der Trockensubstanz	Entwicklung des Faulvorganges
Iserlohn .....	0,35	Normale Verga- sung und Ver- flüssigung
Menden .....	1,50—2,50	Fast keine Verga- sung, aber gute Verflüssigung
Lüdenscheid- Elspehl .....	über 2,50	Weder Vergasung noch Verflüs- sigung

Einwirkung von Kupfer auf den Faulvorgang

Man wird daher in Industriestädten, in denen kupfer-, zink- und nickelhaltiges Abwasser anfällt oder bei Anschluß der betreffenden Werke anfallen wird, besonders vorsichtig sein müssen und u. U. schon bei der Planung einer Kläranlage von einer Ausfäulung des Schlammes absehen.

Bei der biologischen Abwasserreinigung schädigt säurehaltiges Abwasser das biologische Leben. Beim Eisenbeizereiabwasser ist zu befürchten, daß Tropfkörper infolge des Eisengehalts im Abwasser verschlammten. Weit schwieriger verhält sich Beizereiabwasser aus Metallwarenfabriken.

Schon sehr geringe Gehalte an Kupfer-, Nickel- und Chromsalzen vermögen die biologische Abwasserreinigung zu schädigen, größere Gehalte von diesen Salzen schließen die biologische Reinigung überhaupt aus.

Wie wir sahen, sind die Möglichkeiten zur Aufnahme und Reinigung des Beizereiabwassers in städtischen Kläranlagen beschränkt. Fast durchweg ist eine selbständige Reinigung und Aufarbeitung auf den

Werken erforderlich, wobei die nicht erfassbaren Spülwassermengen mit ihrem Säure- und Eisengehalt immer noch für die Reinigung in den städtischen Kläranlagen übrigbleiben.

**V. Die selbständige Reinigung auf den Werken.**

Diese selbständige Reinigung von Beizereiabwasser steht heute im Vordergrund des Interesses. Wenn wir uns nun zunächst mit dem Abwasser aus Eisenbeizereien beschäftigen, so ist zu unterscheiden zwischen schwefelsauren und salzsauren Beizabläugen.

**Schwefelsaure Eisenbeizabläuge**

Für die Reinigung schwefelsaurer Eisenbeizabläuge kommen in Frage:

1. Fällungsverfahren,
2. Eindampfverfahren,
3. Kristallisierverfahren.

Von diesen führt das erste zu einer Vernichtung der verbrauchten Beizbäder, während die beiden letzten eine Gewinnung von Abfallstoffen zum Ziele haben, die sonst ungenutzt in die Vorflut abgelassen werden.

**Fällungsverfahren**

Das Fällungsverfahren ist die älteste Art zur Behandlung von Beizabläugen überhaupt. Als Neutralisations- oder Fällmittel wird fast ausschließlich Kalk verwendet. Bei der Schwefelsäure ist es notwendig, den Kalk in der Form von Kalkmilch zu benutzen, weil sonst durch Gipsbildung eine Verhärtung des Kalkes eintritt, die seine weitere Wirksamkeit unterbindet.

Wenn man nur die Neutralisation der in den Abläugen enthaltenen freien Restsäuren durchführen will, werden für 1 t freie Restsäure bis 1,4 t Kalk benötigt. Will man auch die Eisensalze beseitigen, so müssen erheblich größere Kalkmengen angewandt werden. Auf jede t zum Beizen angewandte Beizsäure müssen bis zu 1,4 t Kalk zugesetzt werden. Hierbei werden die Kosten allein für die Fällungsmittel so hoch wie die Beschaffungskosten für die Säure. Da bei Fällung der Abläuge die freie Restsäure vernichtet wird und der anfallende Eisenhydroxydschlamm unverwertbar ist, ist es verständlich, daß das Fällungsverfahren mit Kalk praktisch keine große Verbreitung finden konnte.

**Eindampf- und Kristallisierverfahren**

Um die Wirkungsweise dieser Verfahren zu verstehen, müssen wir uns zunächst kurz mit den Kristallisations-

bedingungen der Eisensalze in Gegenwart von Schwefelsäure beschäftigen. Die ersten Untersuchungen hierüber wurden schon vor dem Weltkriege von dem Franzosen *Charpy* angestellt. Vor etwa 15 Jahren sind diese Werte von *Agde* und auch von *Sierp* neu ermittelt worden. Es ergibt sich folgende Tabelle (Zahlentafel 7):

**Zahlentafel 7**

Schwefelsäuregehalt in g/l	5°	10°	15°	20°	25°
0	330	370	420	480	530
50	300	340	390	440	490
100	270	300	350	400	450
150	220	260	300	360	410

Löslichkeit von Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) in Gegenwart von Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, angegeben in g/l

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß wir es innerhalb der angegebenen Grenzen mit einer praktisch linear verlaufenden Gesetzmäßigkeit zu tun haben. Eine Erhöhung der Temperatur um 5° erhöht die Eisensulfatlöslichkeit um etwa 40 bis 60 g/l, während eine Erhöhung des Schwefelsäuregehalts von 5% oder 50 g/l eine Erniedrigung der Eisensulfatlöslichkeit um etwa 30 bis 50 g/l nach sich zieht. Da im praktischen Beizbetrieb mit Schwefelsäure Beizbadtemperaturen von 60 bis 80° üblich sind, können erheblich größere Mengen von Eisensulfat im Beizbad in Lösung gehalten werden, als in vorstehender Tabelle dargestellt ist, und zwar etwa 600 bis 800 g/l. Kühlt man eine solche Beizlösung ab, so scheidet sich aus ihr Eisensulfat als Kristall mit 7 Molekülen Kristallwasser ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) aus, und zwar in einer Menge, die der Differenz entspricht zwischen dem ursprünglichen Eisensulfatgehalt und der Löslichkeit von Eisensulfat nach obiger Tabelle unter Berücksichtigung der Einengung, welche die Beizlösung während der Kristallisation erfährt.

*Sierp* und *Fränsemeier* haben nun für verschiedene Badzusammensetzungen an Eisensulfat und Schwefelsäure die spezifischen Gewichte festgelegt. Hierbei wurde das spezifische Gewicht bei einer Badtemperatur von 55° gemessen, um sicher zu sein, daß alles Eisensulfat sich in Lösung befand (Zahlentafel 8).

**Zahlentafel 8**

Schwefelsäure- gehalt g/l	Eisensulfatgehalt			
	700 g/l	600 g/l	500 g/l	400 g/l
0	1,33	1,29	1,24	1,19
50	1,35	1,31	1,27	1,22
100	1,38	1,33	1,29	1,24
150	1,40	1,36	1,31	1,27

Spezifische Gewichte von schwefelsauren Beizlaugen (gemessen bei 55° C)

Eine Abfallbeize von 600 g Eisensulfat und 50 g Schwefelsäuregehalt im Liter hat ein spezifisches Gewicht von 1,31. Das gleiche spezifische Gewicht haben Abfallbeizen von 550 g Eisensulfat und 100 g Schwefelsäure im Liter bzw. 500 g Eisensulfat und 150 g Schwefelsäure. Die bei einer Abkühlung auf 15° von

diesen Abfallbeizen ausgeschiedenen Eisensulfatmengen sind 290 bzw. 280 bzw. 270 g. Untersucht man in ähnlicher Weise, welche Salzmengen bei sonstigen Zusammensetzungen der Abfallbeizen ausgeschieden werden, so erkennt man, daß im Bereich der bei Abfallbeizen in Frage kommenden Werte für Eisensulfat und Schwefelsäuregehalt das spezifische Gewicht des Beizbades mit genügender Genauigkeit zur Beurteilung des Ausbringens an Eisensulfat benutzt werden kann. Es ergibt sich dann aus dieser Überlegung die nachstehende Tabelle, die in allgemein verständlicher Form die Möglichkeiten der Eisensulfatgewinnung aus Abfallbeizen darstellt (Zahlentafel 9).

**Zahlentafel 9**

Spez. Gewicht bei 55°	5°	10°	15°	20°	25°
1,36	510	480	430	370	300
1,34	470	420	370	300	240
1,32	410	360	300	240	170
1,30	350	300	240	180	110
1,28	290	250	180	120	50

Eisensulfatgewinnung (kg) aus einem m³ Abfallbeize bei verschiedenen spezifischen Gewichten der Abfallbeize und verschiedenen Kühlttemperaturen

Bei der seitlang üblichen Weise, die Abfallbeizen einzudampfen, wird zumeist so verfahren, daß nach mehrfachem Nachschärfen mit Schwefelsäure der Eisensulfatgehalt auf 400 bis 500 g/l gesteigert wird. Eine weitere Erhöhung ist dann nicht mehr möglich, weil das Bad durch den Anfall von Beizschlamm aus dem Zunder zu stark verschlammte. Die Abfallbeize, die noch einige Prozente freier Schwefelsäure enthält, wird durch Einlegen von Eisenabfällen neutralisiert, um Korrosionsschäden bei der nachfolgenden Eindampfung zu vermeiden. Für das Eindampfen benutzt man gußeiserne oder verbleite Kessel, läßt die Beizlaugen in Trögen oder Fässern auskühlen und das Eisensulfat in groben Kristallen an den Wandungen oder an eingehängten Eisenplatten auskristallisieren. Darauf wird das Eisensulfat von der Flüssigkeit, aus der es auskristallisiert ist, der sogenannten Mutterlauge, getrennt. Die Mutterlauge wird zumeist in den Fluß oder in den Abwasserkanal abgelassen. Da sie aber meistens noch ebensoviel Salz enthält, wie gewonnen wurde, gehen bei dieser Art der Behandlung noch große Mengen Eisensulfat verloren.

Der Erlös aus den so gewonnenen Salzen kann fast durchweg die Kosten für das Neutralisieren und das Eindampfen nicht decken. Außerdem beanspruchen die auf diesen Überlegungen errichteten Anlagen viel Platz. Infolgedessen ist auch das Eindampfverfahren nur in einer geringen Anzahl von Werken eingeführt worden. Ein Teil der Anlagen ist inzwischen schon durch neuzeitigere Kristallisationsanlagen ersetzt worden, und es ist anzunehmen, daß auch die restlichen Anlagen dieser Art in den nächsten Jahren zum Erliegen kommen.

Bereits vor dem Weltkriege entwickelte *Charpy* ein Kristallisierverfahren, welches als Vorgängerin unserer heutigen Verfahren angesehen werden kann. *Charpy* wußte bereits, daß ein Bad, selbst wenn es schon stark mit Eisensulfat gesättigt war, eine vollständig zufriedenstellende Beize gab, wenn nur die Menge freier Säure noch genügend groß war.

Er benutzte zum Beizen ein Bad, welches 15% = 150 g/l Schwefelsäure und 300 g/l Eisensulfat enthalten hat. Diese Beizlösung diente so lange als Beizbad, bis der Säuregehalt auf 10% = 100 g/l gesunken, der Eisensulfatgehalt aber entsprechend um etwa 140 g/l gestiegen war. In diesem Zustande wurde nun das Beizbad in einen Trog abgelassen, in welchem es auskühlte, bis sich ein Teil des Eisensulfats als Salz abgeschieden hatte. Daraufhin wurde dem Bade Schwefelsäure zugefügt, um das Bad wieder auf 15%ige Säure zu bringen, wobei sich abermals Eisensulfatsalz ausschied. Nach Ergänzung des durch die Salzbildung verlorengegangenen Kristallwassers hatte man das Bad wieder in der ursprünglichen Zusammensetzung vor sich. Die Mutterlauge ging auf diese Weise nicht wie beim Eindampfen verloren, sondern wurde zum Neuaufsetzen der Beizbäder wieder verwendet. Das in dem Kristallisiertrog ausgeschiedene grobkristalline Eisensulfat konnte dann aus dem Trog ausgeschaufelt werden.

In Deutschland hat sich das Verfahren wohl wegen des Weltkrieges und seiner Folgeerscheinungen nicht einführen können. Die Kristallisationsgesetze gerieten in Vergessenheit, bis fast 20 Jahre später A g d e die Kristallisationsbedingungen für Eisensulfat erneut untersuchte und die von C h a r p y angewandte Arbeitsweise durch einen Kunstgriff insofern verbesserte, als er die zum Neuaufsetzen der Bäder notwendige Säuremenge nicht erst nach der teilweisen Entsalzung, sondern schon vor Beginn der Kristallisation zusetzte. Da A g d e die Beizlösung unter Zuhilfenahme der künstlichen Solekühlung bis auf 2° herunterkühlte, schied er erheblich höhere Eisensulfatmengen aus und kam damit dem Wunsche der Beizereien entgegen, welche damals noch einen hohen Eisensulfatgehalt als außerordentlich ungünstig für den Beizbetrieb ansahen.

Wenige Jahre später begann auch Sulfrian sich eingehend mit der Frage der Aufarbeitung von Beizablaugen zu beschäftigen. Er hielt den Schwefelsäure- und auch den Eisensulfatgehalt im Beizbad mit geringen Schwankungen ständig in dem Bereich, in welchem die Beizgeschwindigkeit am größten ist. Aus diesem Beizbade entnahm er stetig eine gewisse Menge Lauge, aus der durch Auskristallisieren ein Teil des Eisensulfats ausgeschieden wurde, während die Mutterlauge mit dem Restgehalt an Sulfat und freier Säure in den Beizbetrieb zurücklief. Die durch die Eisensulfatbildung entzogene Schwefelsäuremenge und das Kristallwasser des Eisensulfats wurden in den Beizbehältern wieder zugegeben.

In dieser Zeit wurde von Sierp und Fränsmeier ein Verfahren entwickelt, bei welchem im Kristallisator der aufzuarbeitenden Beizlauge entwässertes Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) zugesetzt wird. Bei dem Verfahren hat man es in der Hand, ob man wasserhaltiges Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) oder wasserarmes Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) herstellen will. Das wasserarme Eisensulfat hat den Vorteil, daß es infolge seines geringeren Wassergehalts eine Beförderung auf weitere Strecken verträgt als das wasserhaltige Salz.

Von den Beizereien, die sich in den letzten Jahren mit dem Gedanken der Aufarbeitung ihrer Abfallbeizen beschäftigten, wurde oft die Frage aufgeworfen, welches von den vielen Verfahren denn eigentlich das beste ist, und welches sich gerade für ihre Beizverhältnisse besonders eignet. Die Antwort hierauf sollen die nachstehenden Ausführungen geben:

Zur Abscheidung von Eisensulfat aus Abfallbeizen bestehen die in der Zahlentafel 10 angegebenen Kühlmöglichkeiten. Um vergleichbare Werte zu haben, wurde

für die Aufarbeitung eine Abfallbeize von 600 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 50 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem spezifischen Gewicht von 1,31 zugrunde gelegt (Zahlentafel 10).

Zahlentafel 10

Art der Kühlung	Kühltemperatur	abgeschiedene Eisensulfatmenge (kg) aus 1 m <sup>3</sup> Abfallbeizlauge	in %
Solekühlung .	2°	420	70
Vakuumkühlung . . .	2°	450	75
Vakuumkühlung . . .	10°	360	60
Wasserkühlung . . .	15°	290	48
Luftkühlung .	15°	300	50

Abscheidung von Eisensulfatsalzen aus einer Abfallbeizlauge von 600 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 50 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Die in der Tabelle aufgeführten Zahlen für die abgeschiedene Eisensulfatmenge lassen sich durch Anwendung des A g d e schen Patents (Zugabe der Anshärfäure vor dem Auskristallisieren) um etwa 20 bis 30%, durch Anwendung des S i e r p - F r ä n s e m e i e r schen Patents (Zugabe von wasserarmem Eisensulfat) beliebig je nach der Menge des zugegebenen wasserarmen Eisensulfats bis zur restlosen Aufsaugung der Mutterlauge steigern. In beiden Fällen müssen jedoch zusätzliche Energien für die Kühlung der Lauge oder Gewinnung wasserarmen Eisensulfats angewandt werden. Die Frage, ob durch das eine oder das andere Kühl- oder Aufarbeitsverfahren eine mehr oder weniger starke Entsalzung der Beizablaugen stattfindet, ist aber für die Wahl des Verfahrens allein nicht entscheidend.

Bei den ersten im Ruhrgebiet in den Baujahren 1929 und 1935 errichteten Anlagen wurde die Solekühlung angewandt. Damals waren die Beizereien noch der Auffassung, daß eine starke Entsalzung der Lauge bei der Aufarbeitung unerlässlich sei. Aus ihrer Beizpraxis heraus glaubten sie, daß sie mit hohen Eisensulfatgehalten wegen der verschiedenen Schäden, die das Beizgut hierbei erleiden würde, nicht beizen könnten. Vor 3 Jahren wurden nun über das Beizen mit aufbereiteter Beizlauge und den Einfluß von Eisensulfat auf die Beizgeschwindigkeit von D i c k e n s eingehende Versuche angestellt. Durch planmäßige Untersuchungen im Laboratorium wurde festgestellt, daß Eisensulfat ähnlich wie Sparbeize den Angriff auf die metallische Eisenoberfläche herabsetzt und gleichzeitig die Auflösung des Zunders begünstigt. Durch Großversuche im Beizbetrieb wurden die Laboratoriumsergebnisse bestätigt, und es wurde nachgewiesen, daß Eisensulfat nicht beizeitverlängernd wirkt, wenn nur der Schwefelsäuregehalt ausreichend hoch bleibt. Bei der seitherigen Beizpraxis war bei einem hohen Eisensulfatgehalt (also kurz vor Erschöpfung des Beizbades) nur noch ein geringer Gehalt an freier Säure im Beizbade vorhanden. Es waren also die beobachteten Beizeitverlängerungen nicht eine Ursache des hohen Eisensulfat-, sondern die des geringen Schwefelsäuregehalts.

In ähnlicher Weise wurden im Ruhrgebiet im Benehmen mit dem Ruhrverband Untersuchungen auf verschiedenen Werken über das Beizen von Feinblechen, Weißblechen und Draht in aufgearbeiteten Beizablaugen, z. T. mit hohen Eisensulfatgehalten, angestellt.

Alle diese Untersuchungen wurden als praktische Betriebsversuche im großen Maßstabe durchgeführt und bestätigten die von Dickens gemachten Feststellungen, daß im allgemeinen Eisensulfatgehalte von 500 bis 600 g/l im Beizbade ohne Bedenken zugelassen werden können. Diese Erkenntnisse führten dazu, daß sich die einfache Kristallisation der verbrauchten Beizbäder ohne Anwendung besonderer Verfahren zur Erniedrigung des Restgehalts an Eisensulfat in der Mutterlauge fast allgemein durchsetzte. Man verzichtete auf die gewissen Vorteile besonderer Verfahren und nahm in Kauf, daß die Aufarbeitung entsprechend öfter erfolgen muß.

Für die Frage der anzuwendenden Kühlung beim Aufarbeiten der Ablaugen ergab sich ebenso, daß man im allgemeinen mit der einfachen Wasserkühlung auskommt, während Sole- oder Vakuumkühlung besonderen Fällen vorbehalten bleibt. Nachdem so über die wichtigsten Fragen restlose Klarheit geschaffen war, konnte die praktische Arbeit in größerem Umfange als seither aufgenommen werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zahl der im Ruhrgebiet in Betrieb befindlichen und im Bau begriffenen Aufarbeitungsanlagen, getrennt nach den verschiedenen Arten der Kühlung (Zahlentafel 11).

Zahlentafel 11

Art der Kühlung	in Betrieb	im Bau
Solekühlung .....	2	—
Vakuumkühlung .....	1	2
Wasserkühlung .....	10	22
Luftkühlung .....	—	—

Übersicht über die Anlagen zur Gewinnung von Eisensulfat im Ruhrgebiet

In den Beizereien war es bislang üblich, periodisch zu beizen. Das Beizbad wurde oftmals mit etwa 150 g Schwefelsäure im Liter angesetzt und so lange zum Beizen benutzt, bis die freie Säure nahezu erschöpft war. Dann wurde das Bad abgelassen und ein neues Beizbad angesetzt. Führt man nun zur Aufarbeitung der Ablaugen das Kristallisierverfahren ein, so ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Führung des Beizbetriebes:

1. Man behält das periodische Beizen bei und arbeitet mit Schwefelsäurekonzentrationen, wie sie ohne Aufarbeitung üblich sind. Die Ablauge gibt man meistens etwas früher zur Aufarbeitung, weil es auf die möglichst weitgehende Ausnutzung der freien Säure nicht mehr ankommt. Wir haben alle kleineren Beizereien, bei denen wir in den beiden letzten Jahren die Aufarbeitung einführt, in gewohnter Weise weiterbeizen lassen, es haben sich nirgendwo auch die geringsten Schwierigkeiten trotz des wesentlich höheren Eisensulfatgehalts ergeben. Beim periodischen Beizen kann die Aufarbeitung der Ablaugen sowohl periodisch als auch kontinuierlich erfolgen.
2. Für größere Beizereien kommt das kontinuierliche Beizen in Frage. Hierbei wird im Beizbade eine gleichbleibende Zusammensetzung von Eisensulfat und Schwefelsäure gehalten. Dieses hat für den Beizbetrieb viele Vorteile, während die Überwachung der Beizbadzusammensetzung keine besonderen Schwierigkeiten verursacht. Das kontinuierliche Beizen verlangt eine kontinuierliche Aufarbeitung der Beizlaugen während des Beizbetriebes (Abb. 1).

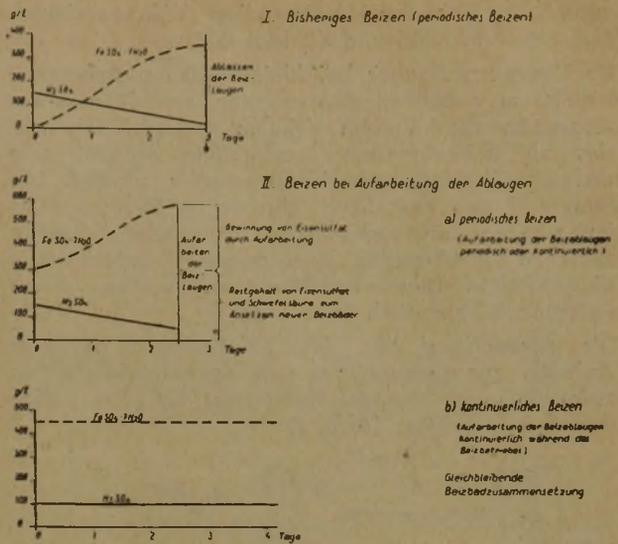


Abb. 1: Periodisches und kontinuierliches Beizen

Wir kommen nun zur Besprechung der einzelnen Kühlarten.

### Solekühlung

Bei den Kristallisieranlagen, die mit Solekühlung arbeiten, wird die mit Eisensulfat angereicherte verbrauchte Beizlauge in einen Kristallisator (Kaltrührer) gefördert. Dieser ist ein säurefest ausgekleidetes Gefäß, welches mit einer Rührvorrichtung versehen ist. In einer Kompressionskältemaschine wird Kühlsole erzeugt, die durch eine in den Kristallisator eingebaute Kühlschlange läuft und die Auskühlung der Beizlauge unter ständigem Rühren bewirkt (Abb. 2).

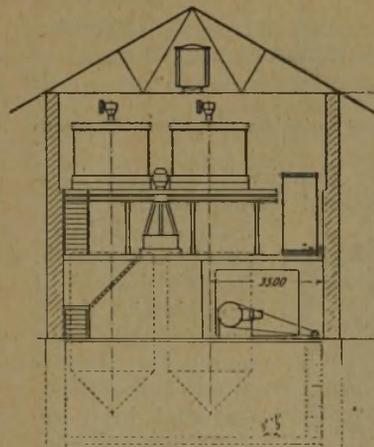


Abb. 2: Eisensulfatgewinnungsanlage mit Solekühlung

Nachdem die Kristallisationstempertur erreicht ist, wird das Bodenventil des Kristallisators geöffnet und der Inhalt in einem Siebkasten in Mutterlauge und Kristalle getrennt. Die Mutterlauge wird in den Beizbetrieb zurückgeleitet und dort mit Schwefelsäure und Verdünnungswasser versetzt, so daß sie wieder zum Beizen benutzt werden kann. Die feinkristallinen Eisensulfatkristalle werden von dem Sieb in eine Zentrifuge gebracht und dort trocken geschleudert, so daß sie sofort verladen werden können.

### Vakuumkühlung

Seit einigen Jahren finden Dampfstrahlsauger als Kühlanlagen Verwendung. Die zu kühlende Flüssigkeit wird in einen Entspannungsbehälter geleitet. In diesem Behälter wird durch einen Dampfstrahlsauger ein Druck hergestellt, der der Temperatur, die erreicht werden soll, entspricht. Von der eingeleiteten Flüssigkeit verdampft ein Teil. Hierdurch gibt die Flüssigkeit Wärme ab. Die Kühlung erfolgt somit durch unmittelbare Verdampfung ohne Benutzung eines Kälte-trägers

wie Sole. Der sonst notwendige Wärmeaustausch zwischen Kühlmittel und Kühlgut fällt weg.

Da Dampfstrahlsauger bei kleinem Kompressionsverhältnis am vorteilhaftesten arbeiten, erreicht man ein Absaugen aus höherem Vakuum dadurch, daß man das zu überwindende Druckgefälle aufteilt, also mehrere Strahlapparate hintereinander schaltet. Um nun nicht den Treibdampf des ersten Strahlapparats im zweiten mitkomprimieren zu müssen, werden zwischen die einzelnen Strahlapparate Kondensatoren eingeschaltet. Diese Kondensatoren werden durch Fallrohre barometrisch entwässert.

Die Anwendung der Vakuumentiefkühlung bei den Anlagen zur Aufarbeitung von Schwefelsäurebeizen zeigt die nachstehende Anordnung für eine periodische Aufarbeitung (Abb. 3):

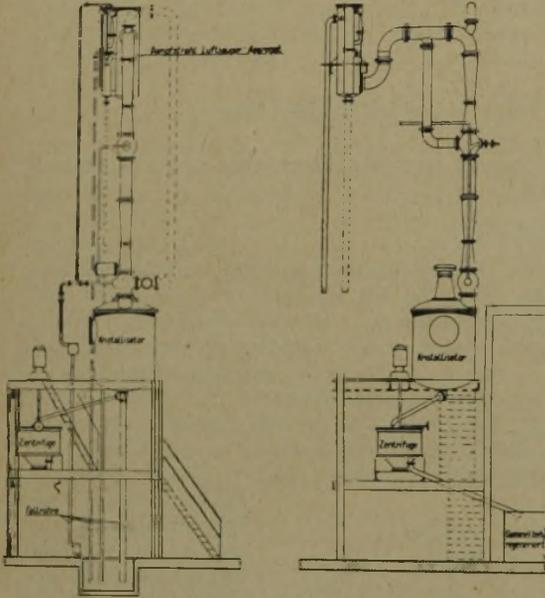


Abb. 3: Kristallisieranlage mit Vakuumentiefkühlung für periodischen Betrieb

Da die Abfallbeize von dem im Kristallisator herrschenden Vakuum eingesaugt werden kann, ist eine Pumpe für die Beize nicht erforderlich. Der Platzbedarf ist hinsichtlich der Grundrißfläche sehr gering. Das Dampfstrahl-Luftsaugeraggregat kann an eine hohe Wand gehängt werden.

Abb. 4 stellt eine kontinuierlich arbeitende Aufbereitungsanlage dar:

Die Abfallbeize wird in stetigem Strom in den ersten Kühler geleitet, in dem eine sogenannte Vorkühlung stattfindet. Von dem Vorkühler läuft die Lauge nach dem zweiten Kühler, in dem sie sich auf eine

tieferer Temperatur abkühlt und dann nach dem letzten Kühler, in dem die Kühlung auf die Endtemperatur erfolgt. Aus dem letzten Kühler wird die Beize mit den Kristallen mittels einer Pumpe herausgesaugt und in den Zwischenbehälter oder sofort zur Zentrifuge gefördert. Diese Art der Anordnung ist besonders für große Aufbereitungsanlagen geeignet.

Der Energiebedarf für Kristallisieranlagen mit Vakuumentiefkühlung ist folgender:

je  $m^3$  auszukühlende Laugenmenge werden benötigt:  
 etwa 120 bis 300 kg Dampf von etwa 3 atü,  
 etwa 15  $m^3$  Kühlwasser,  
 etwa 3 bis 5 kWh elektr. Energie.

Die für die Erzeugung des Vakuums verwendeten Dampfstrahlapparate sind vollkommen unempfindlich im Betrieb und bedürfen keinerlei Wartung.

### Wasserkühlung

Zugleich mit der Erkenntnis, daß sich auch mit höheren Eisensulfatgehalten der Beizbetrieb ohne Schwierigkeiten durchführen läßt, setzte sich die Wasserkühlung mehr und mehr durch, so daß sie heute bei der Eisensulfatgewinnung von allen Kühlverfahren am meisten angewandt wird, und zwar nicht nur für Aufbereitungsanlagen mittleren oder kleineren Umfangs, sondern auch für große Anlagen. Der Hauptgrund für die starke Ausbreitung der Wasserkühlung liegt darin, daß die zum Kühlen benötigten Wassermengen in den Beizereien ohnehin in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen, weil sie dort zum Spülen des Beizgutes nach dem Beizen benötigt werden. Die Erwärmung, die das Kühlwasser beim Kühlen erfährt, ist ohne Einfluß auf die weitere Verwendung. Der Nachteil der Wasserkühlung ist der, daß die Kühltemperatur, besonders wenn man auf eine Entnahme aus offenen Gewässern angewiesen ist, stärkeren Schwankungen unterliegt, und daß sich in der kalten Jahreszeit gewisse Schwierigkeiten durch Nachkristallisationen ergeben können, wenn die Kühltemperatur der Abfallbeize höher liegt als die Temperatur des Raumes, in welchem die Aufbereitungsanlage steht. Auch hier lassen sich Anlagen für eine periodische und solche für eine kontinuierliche Aufarbeitung unterscheiden. Die Anlagen für eine periodische Aufarbeitung fallen naturgemäß größer und schwerer aus als solche für die kontinuierliche Aufarbeitung. Sie können dafür aber auch so konstruiert werden, daß sie geringerem Verschleiß unterliegen als die kontinuierlichen Anlagen.

Bei den Anlagen für periodische Aufarbeitung wird die aus dem Beizbetrieb kommende Abfallbeize durch eine Pumpe in den Kristallisator gefördert (Abb. 5). Der aus Eisen bestehende Behälter ist innen verbleit und zum Schutze gegen Abrieb durch das Eisensulfatsalz mit einer säurefesten Auskleidung versehen. Die Kühlschlange besteht zweckmäßig aus Hartblei und lagert auf einer Anzahl Säulen, um sie gleichfalls möglichst gegen Verschleiß durch das Eisensulfatsalz zu schützen (Abb. 6). Unter dauerndem Rühren und unter dem Einfluß des durch die Schlange fließenden Kühlwassers kühlt sich die Abfallbeize im Verlauf von etwa drei Stunden auf eine Temperatur ab, die etwa 2 bis 3° über der des Kühlwassers liegt. Hierbei scheidet sich ein Teil des Eisensulfatsalzes in feinkörniger Form ab. Sobald die vorerwähnte Abkühlung erreicht ist, wird bei weiteraufendem Rührwerk der ganze Inhalt des Kristallisators durch das Bodenventil in den darunterstehenden Abtropfkasten abgelassen, in welchem die Kristalle durch Filterung zurückgehalten werden, während die Mutterlauge durch einen am Boden befind-

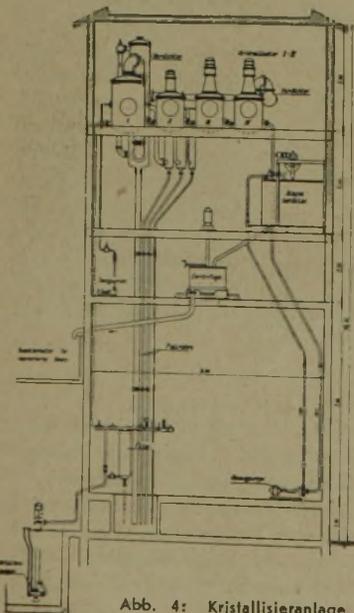


Abb. 4: Kristallisieranlage mit Vakuumentiefkühlung für kontinuierlichen Betrieb

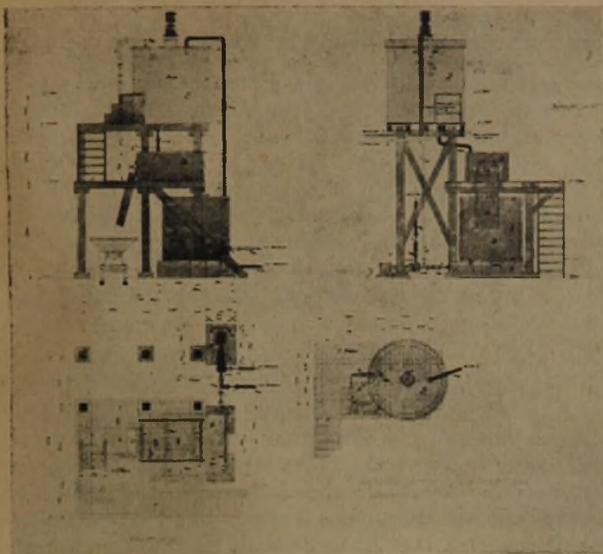


Abb. 5: Kristallisieranlage mit Wasserkühlung für periodischen Betrieb

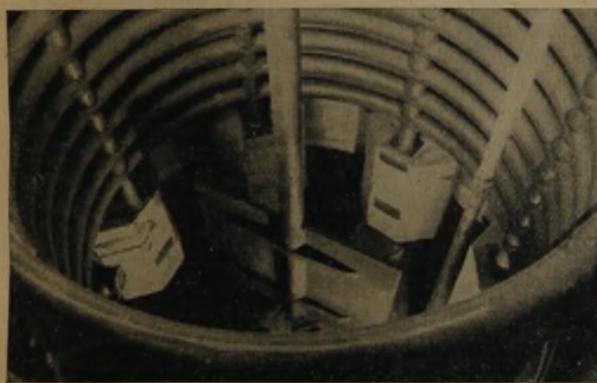


Abb. 6: Blick in den Kristallisator

lichen Stützen in den Mutterlaugenbehälter abfließt. Von hier aus wird die Mutterlauge durch die Pumpe wieder zum Ansetzen neuer Beizbäder in den Beizbetrieb zurückgeführt. Die beim Beizen verbrauchte Schwefelsäure wird im Beizbottich zugesetzt, wenn nicht unter Anwendung des A g d e schen Patents die Zugabe bereits vor dem Kristallisieren erfolgte. Sodann wird die durch Ausscheidung des Eisensulfats entstandene Volumenverminderung durch Zugabe von Frischwasser ausgeglichen.

Für kleine Beizbetriebe hat sich der Einhängenkühler sehr bewährt. Dieser besteht aus einer Anzahl von Kühlelementen, die miteinander fest verbunden sind und die in die zu kühlende Beizflüssigkeit mit Hilfe eines Krans eingehängt werden. Die Beizflüssigkeit befindet sich dabei in einem besonderen Kühlbottich. Läßt man nun die Kühlelemente von kaltem Wasser durchströmen, so wachsen die Eisensulfatkristalle an den Kühlflächen. Wegen der geringeren Wärmeübertragung zwischen Kühlfläche und Beizflüssigkeit, besonders dann, wenn die Salzbildung an den Kühlflächen schon weiter fortgeschritten ist, werden zum Kühlen etwa 20 Stunden benötigt. Der Einhängenkühler bleibt mit dem anhaftenden Salz so lange über dem Kühlbottich hängen, bis die Mutterlauge abgetropft ist. Alsdann wird er über das Salzlager geschwenkt und die grobkristallinen Salze mit einem Holzschaber von den Kühlelementen abgeschabt.

Bei den Anlagen für kontinuierliche Aufarbeitung wird die Abfallbeize aus einem Sammel-

behälter, in welchem sie nicht unter 40° abkühlen soll, durch eine Membranpumpe stetig in entsprechend bemessener Menge in den Kristallisator gefördert. Dieser besteht nach der von S u l f r i a n entwickelten Bauart aus einem U-förmigen, innen verbleiten Trog, in dem einzelne Kühlelemente herausnehmbar angeordnet sind (Abb. 7). Die Kühlelemente stehen untereinander in Verbindung und werden vom Kühlwasser durchflossen. Durch den Trog läuft eine horizontal verlegte Achse, die außerhalb des Troges gelagert ist. Auf dieser Achse sind kreisförmige Scheiben zwischen den Kühlelementen angeordnet, die die Beizflüssigkeit in Bewegung halten und gleichzeitig durch entsprechende Anordnung pflugartiger Ansätze das sich bildende Eisensulfatsalz auf der Sohle des Troges nach der vertieften Auslaufseite des Kristallisators schieben (Abb. 8). Auf der letzten Scheibe befinden sich zwei Baggerschaufeln, die das Salz aus der Sohle des Kristallisators herausheben und in den Abtropfkasten fördern.

Die Anlagen für kontinuierliche Aufarbeitung benötigen während ihres Betriebes keine eigentliche Bedienung. Es genügt, wenn sie von Zeit zu Zeit auf ihr richtiges Arbeiten hin durch einen geübten Mann beobachtet werden. Nur das Ein- und Ausschalten der Anlage und die Beseitigung des Salzes erfordern eine besondere Tätigkeit.

Der Energiebedarf der wassergekühlten Anlagen ist gering. Je m<sup>3</sup> auszukühlende Laugenmenge werden benötigt:

etwa 3 bis 5 m<sup>3</sup> Kühlwasser und  
etwa 3 kWh elektrischer Energie,

bei den Einhängenkühlern:

etwa 20 m<sup>3</sup> Kühlwasser und  
etwa 1 kWh elektrischer Energie.

#### Luftkühlung

Der Kühlung der Beizlaugen in Kühlwannen oder Bottichen an der Luft bedient man sich schon seit Jahrzehnten bei dem bereits besprochenen Eindampfverfahren mit vorhergehender Neutralisation und dem C h a r p y schen Kristallisierverfahren. In dieser einfachen Form geht die Kühlung naturgemäß nur sehr langsam vor sich. Er liegt aber der Gedanke nahe, die Luftkühlung in einer Form anzuwenden, die eine ausreichende Leistung des Kristallisators ermöglicht. A g d e beschreibt hierzu einen Trogkristallisator, der mit einem quirlflächenartigen Rührwerk ausgerüstet ist. Das Rührwerk ragt zur Hälfte aus der Beizflüssigkeit heraus und wird von der mittels eines Gebläses darübergeblasenen Luft bestrichen. Durch Entziehung der Verdampfungswärme des Wassers findet dann eine Abkühlung statt. Da nähere Erfahrungen über luftgekühlte

Kristallisatorbauweisen noch fehlen, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen, ob die

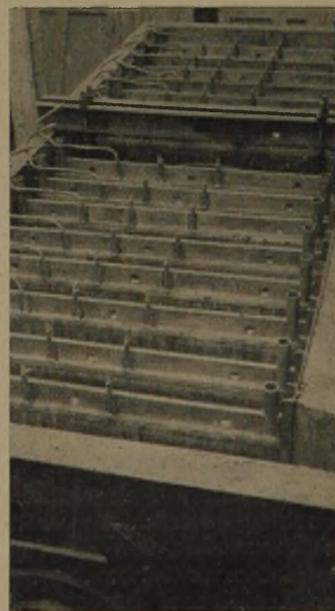


Abb. 7: Kristallisator mit Wasserkühlung für kontinuierlichen Betrieb

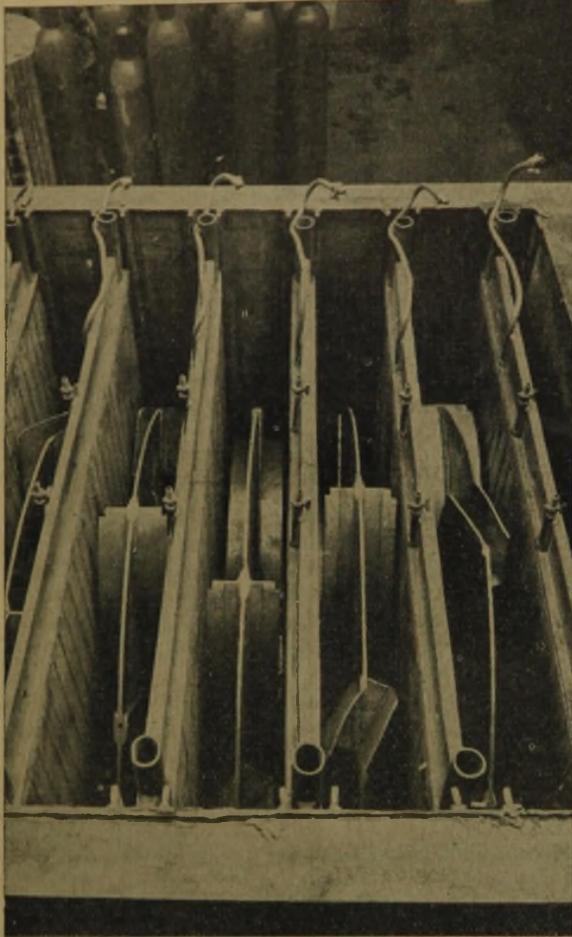


Abb. 8: Blick auf die Kühlelemente und die kreisförmigen Scheiben für die Bewegung der Beizflüssigkeit und des Salzes

Luftkühlung gegenüber der Wasserkühlung besondere Vorteile bietet.

Im Anschluß an die Besprechung der einzelnen Möglichkeiten für die Entsalzung der Abfallbeizen sind noch verschiedene Einzelfragen zu erörtern, über die im Laufe der letzten Jahre Klarheit geschaffen wurde.

#### Filter

Im allgemeinen war es üblich, zwischen den Sammelbehälter für die Abfallbeizen und den Kristallisator ein Filter einzubauen, um die in den Beizbädern vorhandene, zumeist vom Schlamm des Zunders oder von der Sparbeize herrührende Verschmutzung abzufangen. Diese Filter verursachten durchweg erhebliche Betriebsschwierigkeiten durch dauernde Verstopfung. Wir haben deshalb solche Filter nicht mehr eingebaut und dabei die Erfahrung gemacht, daß durch das Abstehen der verbrauchten Beizbäder in den Sammelbehältern eine ausreichende Klärung der Beizflüssigkeit stattfindet, so daß ein technisch sauberes Eisensulfatsalz gewonnen werden kann.

#### Die Trennung des Eisensulfats von der Mutterlauge

Bei den ersten Anlagen, die zur Aufarbeitung der Beizablaugen errichtet wurden, erfolgte die Trennung des Eisensulfats von der Mutterlauge durch Zentrifugen. Die verhältnismäßig hohen Anschaffungskosten der Zentrifugen, besonders aber deren hohe Bedienungskosten, ließen den Gedanken aufkommen, bei mittleren und vor allem kleineren Aufbereitungs-

anlagen einfachere Einrichtungen zur Trennung des Salzes von der Mutterlauge zu wählen.

Hierfür eignet sich schon ein einfacher Abtropfkasten. Über dem Boden dieses Kastens liegt auf Holzleisten eine aus säurefesten Filterplatten bestehende Plattenlage, welche die Salze zurückhält, die Mutterlauge aber durchsickern läßt. Eine ausreichende Entwässerung der Salze läßt sich mit diesen Abtropfkästen in etwa 20 Stunden herbeiführen. Will man die Entwässerung beschleunigen, so kann man sich mit 2 oder 3 Abtropfkästen helfen, die wechselweise beschickt werden.

Eine noch schnellere und auch wirkungsvollere Entwässerung der Salze kann durch Nutschenfilter herbeigeführt werden. Die Mutterlauge sickert durch die Filtersteine hindurch, durchläuft ein Vakuumgefäß, während das darunter befindliche Absperrventil in dieser Zeit geöffnet ist und gelangt in den Sammelbottich für die Mutterlauge. Wenn das Nutschenfilter mit Kristallen gefüllt ist, wird das Absperrventil geschlossen. Durch eine Dampfstrahlluftpumpe wird die zwischen den Kristallen noch befindliche Mutterlauge in wenigen Minuten abgesaugt. Sobald das Filter entleert ist, wird das Absperrventil unter dem Vakuumgefäß geöffnet, so daß die in diesem Gefäß angesammelte Mutterlauge gleichfalls in den Sammelbottich abläuft.

Während man früher der Auffassung war, daß zur Entfeuchtung des Eisensulfats die Anwendung einer Zentrifuge unerlässlich sei, haben die inzwischen eingebauten Abtropfkästen und Nutschenfilter den Nachweis erbracht, daß sie zur Entfeuchtung des Salzes für Anlagen, die täglich bis zu etwa 3 bis 4 t Eisensulfat erzeugen, vollkommen ausreichen. Das entfeuchtete Salz hat in dem Salzlager, welches auf jeden Fall mit einem säurefesten Boden hergerichtet werden muß, bis zur Abbeförderung noch genügend Zeit, den restlichen Feuchtigkeitsgehalt abzugeben. Hierzu erhält das Salzlager eine allseitig geneigte Sohle mit einem kleinen Sammelschacht für restliche Mutterlauge. Nur für Anlagen mit größerer Sulfaterzeugung ist die Anwendung der Zentrifuge von Vorteil.

#### Verringerung der Spül- und Sickerverluste

Eine sehr wichtige Frage ist die Verringerung der Spül- und Sickerverluste.

##### a) Spülverluste.

Während der Benutzung des Beizbades wird durch das Herausheben des Beizgutes eine bestimmte Menge freier Säure und Eisensulfatlösung aus dem Beizbade herausgetragen. Da das Beizgut nach Beendigung des eigentlichen Beizens abgespült wird, um von der an ihm haftenden Beizflüssigkeit befreit zu werden, gehen diese Säure- und Salzmenge über das Spülwasser verloren. Der hierbei entstehende Verlust an Säure und Salz ist in erster Linie abhängig von der Zahl der Beschickungen des Beizbehälters mit Beizgut und von dem Gehalt der im Beizbottich befindlichen Beizflüssigkeit. Im allgemeinen muß man rechnen, daß etwa 20% der Beizflüssigkeit über das Spülwasser verlorengehen.

##### b) Sickerverluste.

Die Behälter, in denen sich das Beizen vollzieht, sind aus den verschiedensten Baustoffen erstellt. Am verbreitetsten sind leider heute noch die aus Holz bestehenden Ausführungen. Von Vorteil ist ihr niedriger Preis. Nachteilig ist jedoch ihre geringe Haltbarkeit, die manchmal nur 1 bis 2 Jahre dauert. Viele Bottiche sind bereits nach kurzer Betriebszeit undicht

und verursachen dadurch laufende Verluste an Säure und Eisensulfat, die bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der Bottiche nicht außer acht gelassen werden dürfen.

In manchen Gegenden sind auch Beizbottiche aus Sandsteinplatten verbreitet, sie eignen sich besonders für große, langgestreckte Formen für Rohr- oder Stangenbeizeien, werden aber auch für kleinere Draht- und Bandisenbeizeien benutzt. Die Lebensdauer hängt stark von der Härte des Sandsteines ab und beträgt oft nur 3 bis 4 Jahre. Schwierigkeiten verursacht die Dichtigkeit, vor allem, wenn der Sandstein nicht ganz fehlerfrei ist und tonige oder sonst in der Säure lösliche Einlagen enthält. Bei derartigen Bottichen ist der Sickerverlust mit etwa 10% der angesetzten Beizflüssigkeit nicht zu hoch gegriffen.

Wie sich die beiden Verluste auf den Schwefelsäureverbrauch und auf die Eisensulfatgewinnung auswirken, zeigt die folgende Berechnung (Zahlentafel 12):

**Zahlentafel 12**

1500 t  $H_2SO_4$  66° B $\acute{e}$  ergeben  
 10 000 m<sup>3</sup> Beizflüssigkeit mit 150 kg/m<sup>3</sup>  $H_2SO_4$   
 Spül- und Sickerverlust = 30% = 3 000 m<sup>3</sup>

a) Schwefelsäureverlust:  
 (bei einem mittleren Gehalt von 100 kg/m<sup>3</sup>)  
 = 3 000 · 0,100 = 300 t  $H_2SO_4$  = 20% der eingesetzten Säure

b) Eisensulfatverlust:  
 Zur Wirkung kommen auf Zunder und Eisen  
 1 500 — 300 = 1 200 t  $H_2SO_4$   
 hieraus werden erzeugt:  
 1 200 · 2,8 = 3 360 t  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$   
 hiervon gehen verloren:  
 (bei einem mittleren Gehalt von 450 kg/m<sup>3</sup>)  
 = 3 000 · 0,450 = 1 350 t  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$   
 = 40% des erzeugten Eisensulfats;  
 gewinnbar sind somit nur:  
 3 360 — 1 350 = 2 010 t  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Spül- und Sickerverluste

Die Verringerung dieser Spülverluste läßt sich auf zweierlei Weise erreichen:

1. Man schaltet, worauf S u l f r i a n zuerst hinwies, zwischen die Beizbottiche und den von Wasser durchflossenen Spülbottich einen V o r s p ü l b o t t i c h, der mit Wasser gefüllt, aber nicht ständig durchflossen wird. Das aus den Beizbottichen kommende Beizgut wird zunächst in diesen Vorspülbottich gebracht. Die mit dem Beizgut herübergetragenen Säure- und Salz- mengen reichern nun diesen Bottich mehr und mehr an.

2. Beim Beizen mit Schwefelsäure wird, wie bereits eingangs erwähnt, das Beizbad erwärmt. Die Beheizung erfolgt heute zumeist durch unmittelbare Zufuhr von Dampf. Durch das hierbei entstehende Kondensat wird die Beizflüssigkeit besonders bei kühler Witterung stark vermehrt und verdünnt. Ersetzt man nun diese unmittelbare Beheizung durch Heizschlangen, die zumeist in der Sohle der Beizbottiche angeordnet werden, so fällt die Verdünnung und Vermehrung der Beizflüssigkeit fort.

Da sich das Volumen der Beizflüssigkeit entsprechend der Gewinnung von Eisensulfatsalz laufend verringert, können die Beizbottiche mit verdünnter Beizflüssigkeit aus dem Vorspülbottich aufgefüllt werden, statt reines Wasser zu nehmen. Da nun der Vorspülbottich mit

Wasser wiederaufgefüllt und verdünnt wird, verringert sich der Spülverlust, so daß ein großer Teil Säure gespart und merklich größere Eisensulfatmengen gewonnen werden können.

In den letzten Jahren haben neuere Bauweisen für Beizeanlagen stark Eingang gefunden, die sich durch lange Lebensdauer und unbedingte Dichtigkeit auszeichnen. Ihre weitere Verbreitung wird die Frage der Sickerverluste einer befriedigenden Lösung entgegenführen. Zunächst sind hier die Beizbottiche aus dem sogenannten H a v e g m a t e r i a l, einem aus Kunstmasse bestehenden Baustoff zu nennen. Sie haben ein geringes Gewicht und sind unempfindlich gegen scharfe Wärmeschwankungen. Leider hat der hohe Anschaffungspreis eine größere Verbreitung bislang verhindert. Wesentlich stärker kamen die mit keramischen Baustoffen ausgekleideten Beizbottiche zur Anwendung. Bei ihnen wird der Beizbehälter zunächst in Eisenbeton hergestellt. Auf sämtlichen Innen- und Außenflächen wird sodann die sogenannte Schutz-

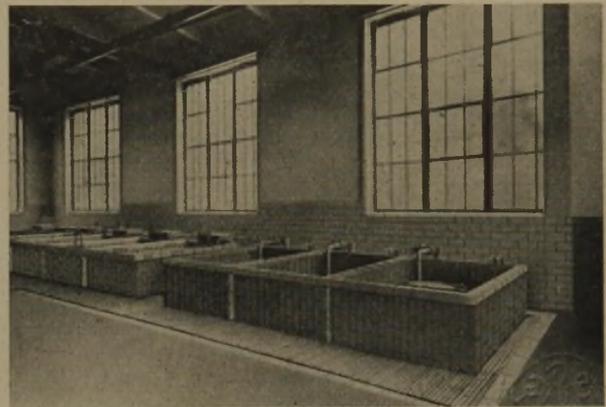


Abb. 9: Beizeerei mit keramisch ausgekleideten Beizbottichen

schicht aufgebracht, die auf dem Untergrund fest haftet und ihn vollkommen dicht abschließt. Je nach der vorliegenden chemischen und thermischen Beanspruchung kommen für die Schutzschicht Werkstoffe auf der Grundlage von Bitumen, synthetischem Kautschuk oder Kunststoff in Frage. Da diese nun bei stärkeren mechanischen Beanspruchungen nicht genügend verschleißfest sind, wird eine zusätzliche Verkleidung mit sehr festen keramischen Platten und Formsteinen vorgenommen, die in ihrer Stärke nach der jeweiligen mechanischen Beanspruchung bestimmt werden (Abb. 9). Die Bottiche werden umsetzbar ausgeführt und gebrauchsfertig an die Beizeeien geliefert. Daneben ist es auch üblich, die Bottiche ortsfest einzubauen.

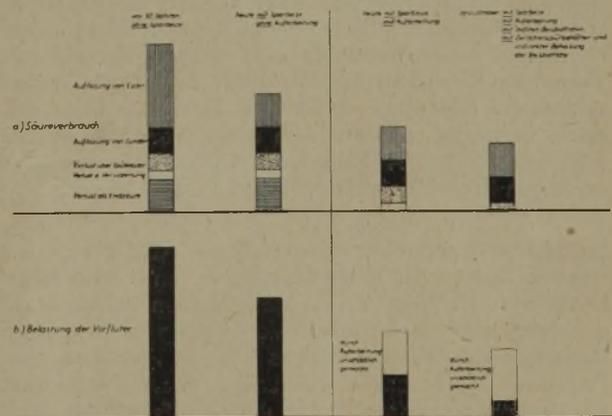


Abb. 10: Säureverbrauch und Belastung der Vorfluter beim Beizen von Eisen

Abb. 10 zeigt zusammenfassend, um welche Fragen es bei den schwefelsauren Beizablaugen geht. Wir sehen auf der oberen Linie den Säureverbrauch je Gewichtseinheit Eisen, wie er sich vor 30 Jahren ohne Anwendung von Sparbeize, heute mit Anwendung von Sparbeize ohne und mit Aufarbeitung stellt; sodann den Säureverbrauch, den wir anstreben nach Fortfall der Versickerungsverluste und Einschränkung der Verluste über das Spülwasser. Auf der unteren Linie ist — den obigen Voraussetzungen entsprechend — die Belastung der Vorfluter dargestellt, die erheblich zurückgeht, wenn alle Einzelmaßnahmen voll zur Wirkung kommen.

Die praktische Anwendung aller Vorschläge und das Zusammenarbeiten von Beizbetrieb und Aufarbeitung zeigt Abb. 11. Es handelt sich um eine Rohrbeize, für die im Zusammenhang mit der Aufarbeitung der Laugen das kontinuierliche Beizen eingeführt werden soll. Die Laugen werden durch eine Kreis-

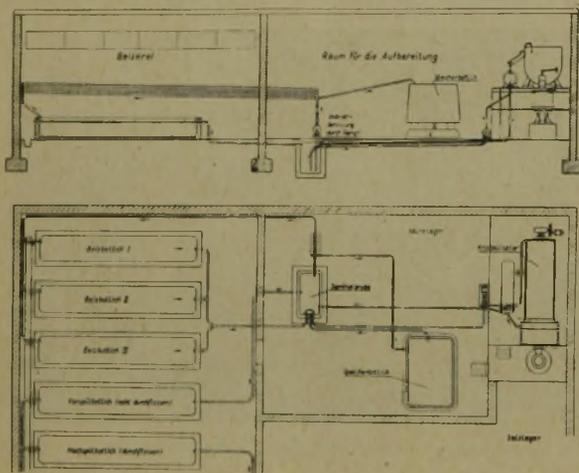


Abb. 11: Rohrbeize mit Aufbereitungsanlage für kontinuierlichen Beizbetrieb

pumpe im Kreislauf gehalten. Die Ergänzung des Kristallwassers erfolgt aus dem nicht durchflossenen Zwischenspülbehälter und die Erwärmung des Beizbades in der Sammelgrube durch indirekte Dampfheizung.

### Salzsaure Eisenbeizablaugen

Bei den salzsauren Beizablaugen läßt sich die Fällung mit Kalk in einfacherer Weise durchführen als bei den schwefelsauren Ablaugen, weil die Bildung von Gips fortfällt. Die bei der Fällung mit Kalk erhaltenen Rückstände sind aber ebenso unverwertbar wie die Rückstände von schwefelsauren Eisenbeizen. Nun ist im Laufe der Jahre eine größere Anzahl von Verfahren entwickelt worden, nach denen die in den salzsauren Ablaugen enthaltene Salzsäure oder das Eisen verwertet werden. Alle diese Verfahren haben sich bislang zur Aufarbeitung von salzsauren Beizablaugen in den Beizeereien auf die Dauer nicht durchsetzen können.

Seit Jahren wird aber die salzsaure Abfallbeize aus Eisenbeizeereien (Eisenchlorürlauge) von Farbenfabriken zur Herstellung von Eisenoxydfarben verwertet. In den letzten Jahren hat diese Verwertung einen großen Umfang angenommen, und es werden Farben in den Farbtönen gelb, braun, rot und schwarz hergestellt. Sie dienen als Zementfarbe und als Ersatz für Bleimennige. Ein großer Teil der anfallenden Eisenchlorürlaugen kann durch Abgabe an die Farbenfabriken nutz-

bar verwertet werden, so daß die Frage einer Aufarbeitung auf den Beizeereien heute weniger dringlich ist. Im Arbeitsgebiet des Ruhrverbandes bestanden vor 3 Jahren erst auf 4 Werken Sammelgruben für Eisenchlorürlaugen. In den letzten Jahren haben 8 weitere Werke derartige Sammelgruben bzw. Speicherkessel errichtet. Aus ihnen wurden jährlich über 5000 t Eisenchlorürlauge teils in Topfwagen, teils in Kesselwagen an die Farbenfabriken versandt (Abb. 12).

Inzwischen ist auch vom Ruhrverband ein Verfahren entwickelt worden, bei welchem aus salzsauren Eisenbeizablaugen wasserarmes Eisensulfat gewonnen wird, nachdem Schwefelsäure in die Laugen eingebracht wurde. Dieses Verfahren soll zur Aufarbeitung derjenigen Eisenchlorürlaugen benutzt werden, die nicht abgesetzt werden können.

### Abfallbeizen aus Metallwarenfabriken

Das Abwasser aus Metallbeizeereien enthält neben freier Säure stets kleinere oder größere Mengen gelöster Metalle, die an Schwefelsäure oder Salpetersäure gebunden sind. Meistens handelt es sich hierbei um Kupfer und Zink, seltener um Nickel.

Zur Beseitigung oder Aufarbeitung dieser Abfallbeizen kommen ähnliche Verfahren in Frage wie bei den Abfallbeizen aus Eisenbeizeereien. Zu unterscheiden ist zwischen

1. Fällungsverfahren,
2. Eindampf- und Kristallisierverfahren,
3. Zementierverfahren.

Für die Fällung von metallsalzhaltigen Beizablaugen gilt das gleiche, was bereits über die Fällung von eisenhaltigen Ablaugen gesagt worden ist.

Für die Eindampf- und Kristallisierverfahren gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie beim Eisen. Aus schwefelsauren Kupferbeizablaugen ist Kupfer-

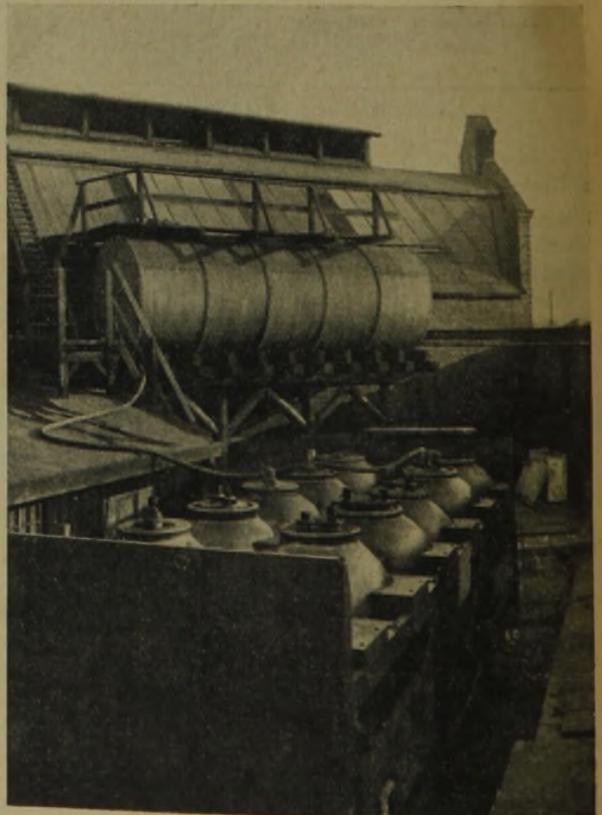


Abb. 12: Verladen von Eisenchlorürlauge

sulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) nach ähnlichen Kristallisationsgesetzen gewinnbar wie Eisensulfat. Im allgemeinen ist es üblich, Kupfersulfat durch Eindampfen zu gewinnen.

Eine größere Verbreitung hat das Zementierverfahren gefunden. Hierbei wird Kupfer mit Hilfe von Eisen, welches gemäß der Spannungsreihe unedler ist als Kupfer, aus seinen Lösungen ausgefällt. Das Kupfer wird hierbei in schlammiger Form gewonnen und als Zementkupfer bezeichnet.

Anlagen zur Gewinnung von Zementkupfer bestehen nach Göpfert aus einer Anzahl Steinzeuggefäße, die terrassenförmig hintereinandergeschaltet sind (Abb. 13). Man füllt die Steinzeugbehälter zu zwei Dritteln mit Eisenabfällen (Drehspänen, Eisenblech, Stanzabfällen usw.). Die Durchlaufzeit der Beizablaugen durch die Anlage soll 24 Stunden betragen. Die Laugen werden in dieser Zeit entkupfert und gleichzeitig durch das Eisen größtenteils neutralisiert. Von Zeit zu Zeit muß der Eisenvorrat in den Behältern ergänzt und der gefällte Zementkupferschlamm aus den Steinzeugbehältern herausgenommen werden.

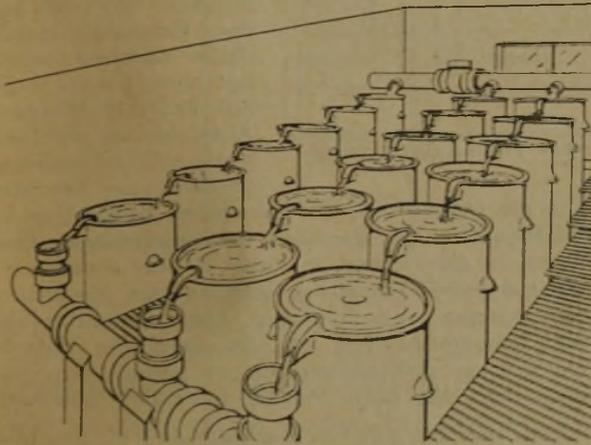


Abb. 13: Göpfert-Anlage zur Entkupferung von Metallbeizen

Nach Versuchen, die beim Ruhrverband durchgeführt wurden, läßt sich die Entkupferung dann erheblich beschleunigen, wenn durch Einblasen von Luft in die Steinzeugbehälter das auf der Oberfläche des Eisens sich absetzende Zementkupfer laufend beseitigt wird. In solchem Falle kann die Durchlaufzeit durch die Zementierbehälter auf etwa 6 Stunden beschränkt werden.

Der Kupfergehalt des als feines Pulver gewonnenen Zementkupfers schwankt zwischen 60 bis 80% Cu. Der größte Teil seiner Verunreinigungen besteht aus Eisenresten. Das Zementkupfer kann bei Kupferhütten ohne Schwierigkeiten abgesetzt werden.

## VI. Verwertung der aus Abfallbeizen gewinnbaren Stoffe und Kosten der Aufarbeitung.

Die ganze Aufarbeitung oder Sammlung von Abfallbeizen hat nur dann Sinn, wenn es gelingt, die hierdurch gewonnenen Stoffe zu verwerten, sie irgendwie loszuwerden und sei es selbst unter einem gewissen tragbaren Verlust. Dieser wichtige Grundsatz ist schon seit Jahren von allen denjenigen erkannt worden, die sich mit Aufarbeitungsfragen für Abfallbeizlaugen beschäftigt haben. Da die Verwertungsfrage bislang nicht gelöst war, konnte auch die Aufarbeitung nicht vorankommen. Vor allem war es den einzelnen Werksleitungen und im besonderen den mittleren und kleineren Betrieben gar nicht möglich, die Verwertung ihrer Abfallbeizen dauernd sicherzustellen. Wir haben deshalb im Arbeitsgebiet des Ruhrverbandes nicht nur die Verwertung der Eisenchlorurlaugen, sondern auch die der Eisensulfatsalze als Verbandsmaßnahme in die Hand genommen. Ein Teil der Eisensulfatsalze konnte im freien Handel untergebracht werden. Der Handel verteilt die Salze, die in der Landwirtschaft zur Hederichbekämpfung, in der Trinkwasser- und Abwasserreinigung zum Ausfällen der kolloiden Stoffe, sodann zum Herstellen von Eisenrotfarben und für verschiedene sonstige Zwecke benutzt werden.

Für die in den nächsten Jahren zu erwartenden großen Eisensulfatmengen ist der freie Markt nicht mehr aufnahmefähig. Das Eisensulfat soll deshalb wieder in die Stoffe zerlegt werden, von denen es herrührt, nämlich in Schwefelsäure und hüttenfähiges Eisen. Die hierfür notwendigen Voruntersuchungen sind inzwischen so weit gediehen, daß mit der praktischen Anwendung voraussichtlich noch in diesem Jahre begonnen werden kann.

Hinsichtlich der Kostenfrage müssen wir uns darüber im klaren sein, daß wir es bei der Verwertung von Beizlaugen mit Abfallerzeugnissen zu tun haben, bei denen nichts oder jedenfalls nur wenig zu verdienen ist. Alle anderslautenden Berechnungen, die z. T. noch vor wenigen Jahren gemacht wurden, sind falsch. Wohl werden bei den Eisenchlorurlaugen die Kosten für das Sammeln, Laden und Befördern der Laugen in den meisten Fällen voll gedeckt. Bei den Eisensulfatsalzen liegt heute der Preis in der Höhe der Erzeugungskosten. Die Verwertung größerer Salzmengen wird mit gewissen tragbaren Zuschüssen verbunden sein. Wir müssen hierbei aber berücksichtigen, daß wir durch diese umfassenden Maßnahmen zwei große Aufgaben wesentlich fördern:

Die unbedingt notwendige Reinhaltung unserer Gewässer und die Ergänzung unserer Rohstoffvorräte, wie es unser Führer befiehlt!

## Fortschritte in Prüfung und Forschung auf dem Kunststoffgebiet\*)

Von Prof. Dr. R. Vieweg VDI, VDE, Darmstadt

Wenn ein neues Gebiet der Technik sich in rasch aufstrebender Entwicklung durchsetzt und durch glänzende Erfolge den Blick der Öffentlichkeit auf sich zieht, so pflegt bald nach diesem Aufschwung eine Zeit zu kommen, in der es um den neuen Stern still wird. Nicht lange, und es tauchen Laienstimmen auf,

die wissen wollen, daß das Gebiet erschöpfend ausgenutzt und abgeschlossen sei. So war es beispielsweise bei der Elektrotechnik, die besonders in den beiden ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts ihre große Entwicklung gehabt hat. Nach dem Weltkriege etwa konnte man hören, die Elektrotechnik sei im wesentlichen in sich geschlossen, fertig. Dieses Beispiel nennen, heißt zeigen, wie irrig die Annahme war, daß

\*) Auszug aus einem Vortrag im Haus der Technik in Essen am 18. April 1940. Abb. des Verfassers

hier keine besonderen Fortschritte mehr zu erwarten seien. Tatsächlich geht es in allen Teilen der Elektrotechnik voran, im kleinen wie im großen, bis hin zu so markanten neuen Möglichkeiten wie der Fernsteuertechnik.

In einer ähnlichen Lage wie früher die Elektrotechnik befinden sich heute die neuen synthetischen organischen Werkstoffe, die Kunststoffe. In einer überaus glänzenden Entwicklung haben sie sich während der letzten Jahre in der gesamten Technik durchgesetzt. Nicht nur in Deutschland, sondern überall in der Welt konnten sie sich einen gesicherten Platz erobern, wenn auch bei uns Probleme der Heimstoffversorgung unter dem Stichwort Vierjahresplan einen besonderen Auftrieb gaben. Heute mag es manchem scheinen, als sei ein gewisser Beharrungszustand eingetreten. Tatsächlich hält jedoch in wissenschaftlicher wie in technischer und auch in wirtschaftlicher Beziehung der Aufschwung an, er steht nur gegenwärtig nicht bevorzugt im Blickpunkt des allgemeinen Interesses.

Es ist Aufgabe dieses Berichtes, an einigen Beispielen zu veranschaulichen, daß heute nicht nur in Erzeugung, Verarbeitung und Anwendung wesentliche Arbeit geleistet wird, sondern wie vor allem durch Forschung und Prüfung auf dem Kunststoffgebiet Errungenes sichergestellt und Neues vorbereitet wird.

Begriff und Bereich der Kunststoffe dürfen als im wesentlichen bekannt vorausgesetzt werden<sup>1)</sup>, ebenso die hauptsächlichsten Entwicklungslinien der Anwendung. Die Erzeugung von Kunststoffen hat gerade in jüngster Zeit beachtliche Fortschritte aufzuweisen. Es wurden neue Stoffgruppen erschlossen, so die Superspaltamide<sup>2)</sup>, deren technische Bedeutung noch kaum abzuschätzen ist. Das Melaminharz „Ultras“ fand Eingang in die Praxis, selbst bei den altbewährten Phenolharzen ruht der Verbesserungswille nicht. Durch ammoniakfreie Sorten<sup>3)</sup> konnten neue Aufgaben befriedigend in Angriff genommen werden.

Als Verbundstoffe erfuhren die Kunststoffe wichtige Vervollkommnungen<sup>4)</sup>; hierher gehört auch der Ausbau des Tego-Leimfilms durch das Tegowiro-Verfahren. Auch die Erkenntnis der chemischen Zusammenhänge und damit die Voraussetzung erfolgreicher Herstellung von synthetischen Erzeugnissen mit gewollten Eigenschaften wurden wesentlich vorangetrieben. In der makromolekularen Chemie erwuchs, vor allem getragen von der Freiburger Schule, geradezu ein neuer Zweig der Wissenschaft<sup>5)</sup>.

Im Prüfwesen hat sich die Gemeinschaftsarbeit zwischen Ingenieuren, Chemikern und Physikern in besonderem Maße bewährt<sup>6)</sup>. Typisierung und Normung hielten nicht nur Schritt mit dem allgemeinen Ausbau der Werkstoffgruppe, sondern haben sie in vielem vorgehend gefördert. Das wichtige Normblatt DIN 7701 wurde auf dem neuesten Stand der Technik gehalten, allgemeine Richtlinien für die Gestaltung von Kunstharzpreßteilen fanden die Zustimmung der Praxis, die bekannten Richtlinien für das bedeutende, in ständigem Aufschwung befindliche Gebiet der Kunststoffleer kamen in neuer Fassung heraus. Zahlreiche Prüfverfahren wurden neu ersonnen, manche alte auf exaktere Grundlagen gestellt<sup>7)</sup>.

Im Bereich der Mechanik gewannen die Dauerfestigkeiten<sup>8)</sup> erhöhte Bedeutung. Bei den Wärmeeigenschaften interessierten schon seit einiger Zeit spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit. Gerade dieses Beispiel mag zeigen, wie stark die Wechselwirkung zwischen den Forderungen der Praxis und den Ergebnissen der Prüftechnik ist. Abb. 1

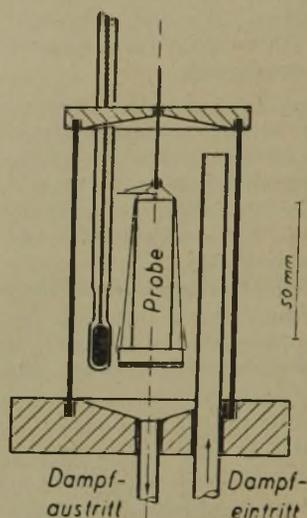


Abb. 1: Meßanordnung für spezifische Wärme und Temperaturleitfähigkeit

zeigt die handliche Anordnung, mit der man die mittlere spezifische Wärme an einfachen Probekörpern bestimmen kann. Im gleichen Meßgang<sup>9)</sup> kann durch Beobachtung des Temperaturanstiegs, den die Probe in dem Dampfkalorimeter erfährt, auch die Temperaturleitzahl ermittelt werden und damit auch das Wärmeleitvermögen. Statt der Meßzeit von mehreren Stunden, wie sie bei den klassischen stationären Verfahren benötigt wird, braucht man hier kaum 10 Minuten. Aber nicht nur der Zeitgewinn ist willkommen, sondern man hat jetzt

auch die Möglichkeit, die thermischen Kenngrößen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Einflüssen zu untersuchen. In dieser Hinsicht erweist sich das technische Schnellmeßverfahren den klassischen Anordnungen sogar überlegen. Abb. 2 veranschaulicht den Temperatureinfluß auf die spezifische Wärme. Würde man stationär messen, so erhielte man nur einen durch die lange Meßzeit bedingten Mittelwert.

Selbst über das elektrische Verhalten, das am frühesten eingehend erforscht wurde, konnten neue, wesentliche Kenntnisse erlangt werden. War in den letzten Jahren über den zu hoher Vollkommenheit entwickelten Wechselstrommessungen das Gleichstrom-

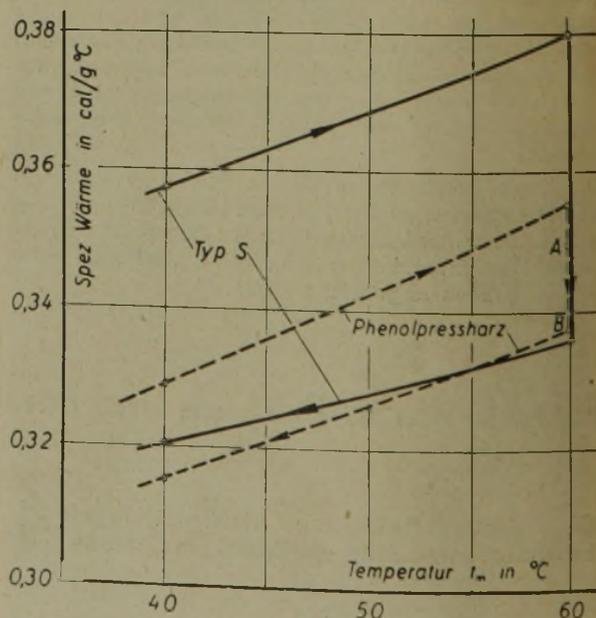


Abb. 2: Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur

<sup>1)</sup> vgl. z. B. Techn. Mitt., Bd. 31 (1938) Heft 4.

<sup>2)</sup> vgl. K. Sarre, Z. Kunststoffe, Bd. 30 (1940) S. 109.

<sup>3)</sup> z. B. R. Müller, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 258.

<sup>4)</sup> W. Küch, Z. Luftwissen, Bd. 5 (1938) S. 427.

<sup>5)</sup> H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.

<sup>6)</sup> G. Lucas, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 245.

<sup>7)</sup> z. B. ETZ, Bd. 60 (1939) S. 1155.

<sup>8)</sup> A. Thum u. H. R. Jacobi, VDI-Forschungsheft 396, Berlin 1939.

<sup>9)</sup> F. Gottwald, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 248.

verhalten fast vernachlässigt worden, so steht nunmehr eine technische Anordnung zur Verfügung, mit welcher der Gleichstromwiderstand<sup>10)</sup> bis zu höchsten Werten verhältnismäßig einfach gemessen werden kann. Abb. 3 zeigt das Wesentliche der mit einem

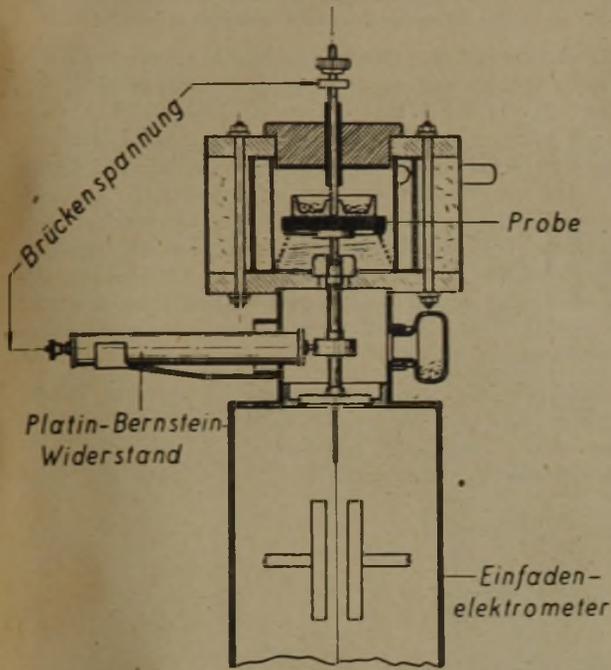


Abb. 3: Meßanordnung für den Gleichstromwiderstand

Elektrometer als Nullgerät arbeitenden Brückenanordnung. Durch geschickten Zusammenbau mit den erforderlichen Hilfseinrichtungen läßt sich auch die Messung in Abhängigkeit von der Temperatur durchführen.

Es ist geradezu ein Kennzeichen der neueren Prüfverfahren, daß sie auch die Fragen der Laboratoriumstechnik mit berücksichtigen. Neue Thermostaten<sup>11)</sup> erlauben in einfacher und genauer Weise von tiefen bis zu hohen Temperaturen zu messen. Für die Gefügeuntersuchung mit dem Mikroskop, das ein brauchbares Hilfsmittel auch in der Kunststofforschung<sup>12)</sup> geworden ist, steht jetzt sogar ein Mikrotom<sup>13)</sup> zur Verfügung, von dem Abb. 4 eine Ansicht wiedergibt.

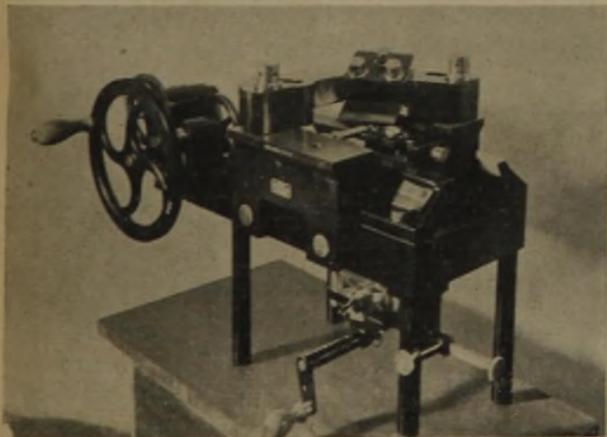


Abb. 4: Mikrotom

<sup>10)</sup> H. Klingelhöffer u. N. Jasper, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 223.  
<sup>11)</sup> G. Pfeslorf u. W. Helzel, ETZ, Bd. 59 (1938) S. 875, R. Vieweg, Z. VDI, Bd. 83 (1939) S. 1053.  
<sup>12)</sup> z. B. F. Gottwald u. H. Weitzel, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 107.  
<sup>13)</sup> Hersteller: Firma R. Jung, Heidelberg.

Optische Methoden erwiesen sich auch für die Oberflächenbewertung von Kunststoffen als aussichtsreich<sup>14)</sup>. In jüngster Zeit hat sich eine neue Art von Untersuchungen herausgebildet, die man wohl am besten als Forschungen zur physikalischen Technologie der Kunststoffe bezeichnen kann. Ein einfaches Beispiel ist die exakte Temperaturmessung an den Verarbeitungsmaschinen. So wird an einer Schlauchspritzmaschine üblicherweise die Temperatur mit ziemlich groben Thermometern ermittelt, die nur bis in die Nähe der Spritzmasse reichen. Mißt man in dieser selbst, so ergeben sich Abweichungen, die für eine auf technischen Rang und wirtschaftliche Ausnutzung achtende Verarbeitung schon bedeutsam sein können. Ein weiteres Beispiel zu den technologischen Betrachtungen sei der Preßtechnik entnommen. Man möchte wissen, wie sich das Temperaturfeld im Innern eines Preßlings auswirkt. Abb. 5 zeigt die Anordnung und ein Ergebnis. In Gestalt von zwei Tabletten wird das Preßpulver in die Form eingeführt. Mit Thermoelementen bestimmt man oben, unten und in der Mitte den Wärmeverlauf. Die in Oberstempel und Unterstempel durch die Heizung der Presse aufgezogene Temperatur wird während des Pressens durch die Reaktion im Innern überschritten. Der Preßvorgang bei Phenol- und Kresolharzen erfolgt also exotherm. Es ist klar, daß man solche nicht leichten Messungen sich nicht etwa als ständige Laboratoriums- oder gar Betriebsuntersuchungen zu denken hat, aber die Klärung in einzelnen Fällen wird für das ganze Gebiet von Nutzen sein<sup>15)</sup>.

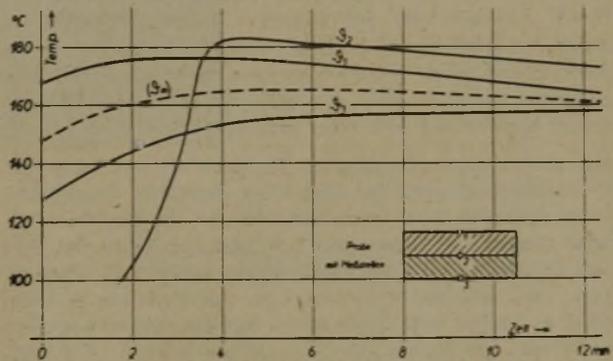


Abb. 5: Temperaturverlauf im Preßling

Ein weiterer Forschungsbeitrag technologischer Art betraf Druckmessungen in einer Spritzform. Der Spritzvorgang ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Zur Verfügung stand eine kleine Hand-spritzmaschine und für diese eine Scheibenform von 50 mm Dmr. mit zentralem senkrechtem Anguß. Ueber den vom Spritzkolben ausgeübten Druck kann man aus den Gestängedaten und der angewandten Kraft einigermaßen sichere Angaben machen. Hingegen lagen bisher über den Druck in der Spritzform selbst höchstens Schätzungen vor. Unter den vielen Verfahren, die an sich zur Druckmessung bekannt sind, wurde das Widerstandsmanometer gewählt. Es lag freilich zunächst nicht in einer für die geplanten Messungen brauchbaren Gestalt vor. Man benutzt beim Widerstandsmanometer die Tatsache, daß sich der elektrische Widerstand von Metallen unter allseitigem Druck ändert. Leider ändert sich dieselbe Größe auch unter dem Einfluß der Temperatur. An der Spritzmaschine mußte es sich aber darum handeln, Druckmessungen

<sup>14)</sup> H. Klingelhöffer u. H. Müller, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 14.  
<sup>15)</sup> H. Horn, Z. Kunststoffe, Bd. 29 (1939) S. 297.

bei einer zwischen Raumtemperatur und etwa 200° schwankenden Erwärmung durchzuführen. So hat sich zunächst einmal die ganze Aufgabe verlagert. Es war ein praktisch temperaturunabhängiges Widerstandsmanometer zu entwickeln<sup>10)</sup>.

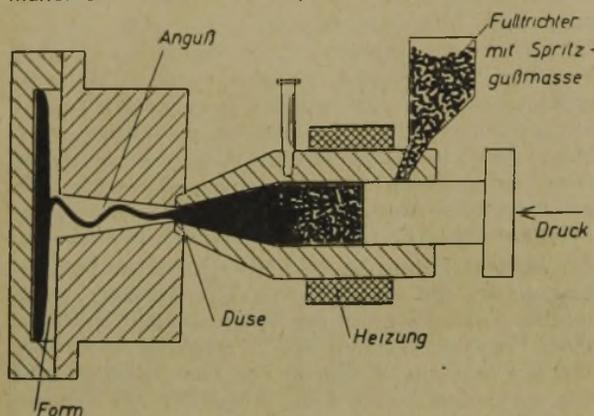


Abb. 6: Spritzvorgang

Der Temperatenausgleich ist auf verschiedene Weise möglich, teils dadurch, daß man Drähtchen kombiniert, die unterschiedliche Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands haben, etwa das eine positiv, das andere negativ, teils dadurch, daß man in einer Kunstschaltung einen Hilfsstrom einführt. Man kann auf diese Weise Widerstände herstellen, die sehr gute Normalien sind. Zur Druckmessung wurde nach vielen Versuchen die Silberlegierung „NBW 173“ benutzt<sup>11)</sup>. Durch Kombination mit einem Kupferdrähtchen und unter Anwendung eines Hilfsstromes konnte der Temperaturkoeffizient im weiten Bereich genügend klein gehalten werden. Abb. 7 zeigt die Temperatur-Widerstands-Kennlinien, die man erzielen kann.

Mit einem so vorbereiteten, temperaturkompensierten Widerstandsmanometer ist es nun möglich, Druckmessungen in der Spritzform auszuführen. Es bedarf zwar noch mancherlei Kniffe, um z. B. das Zerreißen der feinen Drähtchen zu verhindern, ferner um frei zu werden von den Eigenspannungen der gespritzten Masse, aber es ließen sich doch schon einige interessante Ergebnisse gewinnen. In der Scheibenform konnten Drücke von 1000 at und mehr auftreten. Indessen werden diese zum Formen eines Spritzlings längst nicht gebraucht. Z. B. genügen zu einer scharfkantigen,

<sup>10)</sup> F. Hildebrandt, Z. techn. Physik, Bd. 21 (1940) S. 64.  
<sup>11)</sup> Hersteller: Firma Siebert, Hanau.

in allen Einzelheiten klar durchgebildeten Trolitulscheibe bei den üblichen Temperaturen (180 bis 200°) schon 250 bis 300 at. Unterhalb 250 at waren gut geformte Spritzlinge nicht mehr zu erhalten, die Veränderung der Temperatur spielte praktisch keine Rolle, solange die Zähigkeit des Trolituls so groß war, daß 250 at in der Form nicht mehr erreicht wurden.

Wenn sich bei den Druckversuchen ein unterer Grenzwert ergeben hat, so schließt das natürlich nicht aus, daß die Anwendung höherer Drücke für die Güte gespritzter Erzeugnisse von Vorteil sein kann. Um hierüber zu entscheiden, sind Versuche nötig, bei denen parallel zu Messungen der beschriebenen Art auch eine Ermittlung von mechanischen, elektrischen und weiteren Eigenschaftswerten erfolgt. Ferner bedürfen die Versuche der Ergänzung durch Aufnahme der Druckanstiegs- und -abklingkurve und der örtlichen Druckverteilung. Zu all diesem liegt nun wenigstens das Rüstzeug bereit.

Schon die wenigen Beispiele werden gezeigt haben, daß intensiv und mit Erfolg an der Höherentwicklung der neuen Werkstoffe gearbeitet wird. Mit der Mengensteigerung, ihres Einsatzes nimmt auch die Güte

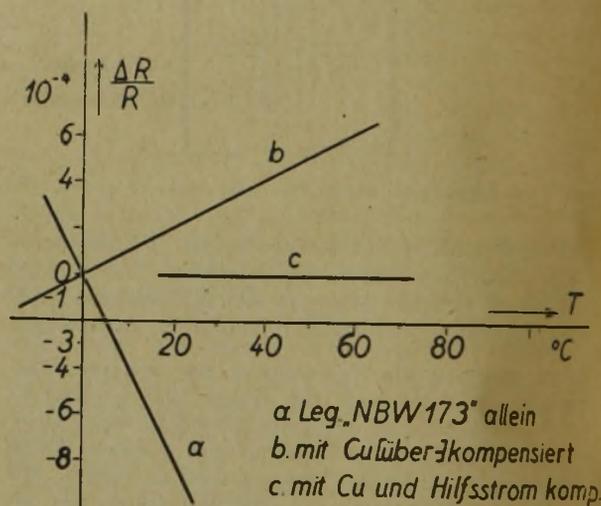


Abb. 7: Temperatur-Widerstands-Kennlinien

der Kunststoffe zu. Und so muß es sein. Chemie, Physik und Ingenieurwesen wirken gemeinsam an der Vervollkommnung, Prüftechnik und Forschung aber stehen nicht in der letzten Linie des Kampfes.

## Buchbesprechung

H. Vollenbrück: „Leitfaden zur Spanabhebenden Metallbearbeitung.“ Buchverlag W. Girardet, Essen. 1939. 150 S.

Das vorliegende Buch stellt einen Leitfaden dar, dem ein großen Teil der Werkstattversuche des Verfassers zugrunde liegt. Der Verfasser hatte dabei erkannt, daß eine erfolgreiche Weiterbildung und Unterweisung, besonders im Vorrichtungsbau, nur dann zu erzielen sind, wenn die erforderlichen Kenntnisse auf dem Gebiet der spanabhebenden Arbeitsverfahren vorausgesetzt oder in kurzer Zeit durch Selbststudium oder Schulung vermittelt werden können.

Zuerst werden in dem 150 Seiten starken Buche die Werkzeuge kurz behandelt, dann ausführlich die Werkzeugmaschinen. Die Antriebsleistungen und Schnittzeiten für Bohren, Drehen, Gewindeschneiden, Fräsen, Schleifen,

Sägen, Hobeln und Stoßen und Räumen werden behandelt, und zum Schluß folgt eine Zusammenstellung der gesetzmäßig ermittelten Vorschübe, Schnittzeiten und Antriebsleistungen für mittelhartes Maschinenstahl unter Anwendung von Schnellschnittstählen bei mittelstarken Antrieben. Das Schleifen ist ebenfalls kurz behandelt, und zwar das Außenrundscheifen, das Innenscheifen und das Planscheifen. Leider sind die Schleifscheiben bei einer Behandlung von zwei bis drei Seiten zu kurz gekommen. Gerade die Schleifscheibe, das wichtigste Werkzeug unter den vielerartigen Schleifwerkzeugen, hätte es verdient, seiner großen Bedeutung entsprechend ausführlicher behandelt zu werden.

Dem Leitfaden wurde ein Anhang „Preise von Werkzeugen und Werkstoffen“ hinzugefügt, damit sich der Leser allgemein und schnell in großen Zügen orientieren kann. Die Anschaffung des Buches kann empfohlen werden. Kl.