

**Hinweise und Erläuterungen**

**zu**

**Anhang 29**

**Eisen- und Stahlerzeugung**

**der Verordnung über Anforderungen an das**

**Einleiten von Abwasser in Gewässer**

Nur für den Dienstgebrauch

1	Anwendungsbereich .....	4
2	Abwasseranfall und Abwasserbehandlung .....	5
2.1	Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers .....	5
2.1.1	Herstellung und Verarbeitungsverfahren .....	5
2.1.1.1	Möllervorbereitung .....	7
2.1.1.2	Roheisenerzeugung .....	8
2.1.1.3	Stahlerzeugung .....	10
2.1.1.4	Stranggießen .....	15
2.1.1.5	Warmumformung .....	16
2.1.1.6	Kaltumformung .....	18
2.1.1.7	Kontinuierliche Oberflächenveredlung .....	21
2.1.2	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit .....	30
2.2	Abwasservermeidungsverfahren und Abwasserbehandlungsverfahren .....	30
2.2.1	Maßnahmen zur Abwasservermeidung .....	30
2.2.2	Abwasserbehandlung .....	35
2.2.2.1	Roheisenerzeugung .....	36
2.2.2.2	Stahlerzeugung .....	37
2.2.2.3	Stranggießen und Warmumformung .....	38
2.2.2.4	Kaltumformung .....	39
2.2.2.5	Kontinuierliche Oberflächenveredlung .....	40
2.3	Abfallverwertung und Abfallbeseitigung .....	43
3	Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind .....	44
3.1	Hinweise für die Auswahl der Parameter .....	44
3.2	Hinweise auf Parameter, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen .....	45
4	Anforderungen an die Abwassereinleitung .....	45

4.1 Anforderungen nach § 7a WHG .....	45
4.2 Weitergehende Anforderungen .....	45
4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen.....	46
4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen .....	46
5 Übergangsregelungen und -fristen (§ 7a Abs. 3 WHG) .....	47
6 Hinweise für die Fortschreibung .....	47
7 Literatur.....	47
8 Erarbeitung der Grundlagen .....	49
9 Glossar .....	49

Nur für den Dienstgebrauch

## 1 Anwendungsbereich

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus einem oder mehreren der folgenden Herstellungsbereiche stammt:

	Herstellungsbereiche	Anlagen
1	Sinteranlagen	Hochofenwerk
2	Roheisenerzeugung im Hochofen und Schlackengranulation	
3	Roheisenentschwefelung	Hochofenwerk oder Stahlwerk
4	Rohstahlerzeugung	Sauerstoffblasstahlwerk
5	Sekundärmetallurgie	Elektrostahlwerk
6	Strangguss, Warmumformung	Warmwalzwerk
7	Warmfertigung von Rohren	Rohrwalzwerk (Pressen, Schrägwalzwerk, Pilgerwalzwerk) Rohrstossbankanlage
8	Kaltfertigung von Band	Kaltwalzwerk und Zieherei
9	Kaltfertigung von Rohren, Profilen, Blankstahl, Draht	
10	Kontinuierliche Oberflächenveredlung von Halbzeug und Halbfertigerzeugnissen aus Stahl	Anlage zum kontinuierlichen Beschichten von Stahl

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus Kokereien sowie für Abwasser aus Kühlsystemen zur indirekten Kühlung und aus der Betriebswasseraufbereitung.

Einige Daten zur Stahlproduktion für das Jahr 2000 sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Roheisenerzeugung	30 845 kt Roheisen
Rohstahlerzeugung	46 376 kt Rohstahl
davon Oxygenstahlwerk	33 052 kt Rohstahl (71 %)
Elektrostahlwerk	13 324 kt Rohstahl (29 %)
Walzstahlfertigerzeugung	38 974 kt Walzstahl
Beschäftigte	102 653

**Tabelle 1:** Daten der Stahlindustrie zur Produktion im Jahre 2000

Die Fachbegriffe aus dem Bereich der Stahlerzeugung sind im Glossar Kapitel 9 erläutert.

## 2 Abwasseranfall und Abwasserbehandlung

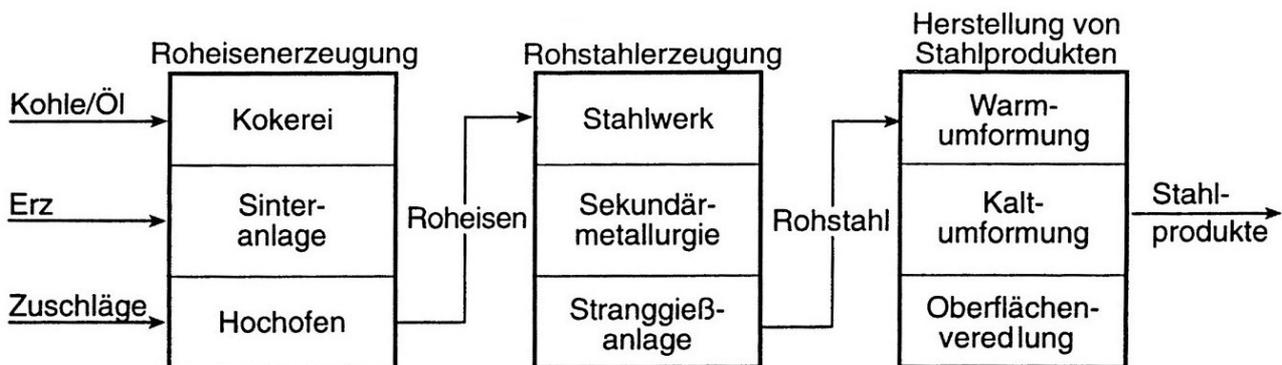
### 2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

#### 2.1.1 Herstellung und Verarbeitungsverfahren

**Rohstahl** wird in Deutschland auf der Verfahrensroutenroute Hochofen - Konverter aus Eisenerz und Schrott und im Elektrolichtbogenofen bei weit überwiegender Einsatz von Schrott hergestellt.

Der Anteil der Elektrostahlerzeugung hat in Deutschland mit der Rücknahme der Siemens-Martin-Stahlerzeugung ständig zugenommen; im Jahre 2000 wurden 71 % der Rohstahlerzeugung nach dem Sauerstoffblasverfahren und fast 29 % in Elektroöfen erschmolzen. Der Anteil der Elektrostahlerzeugung wird in Anbetracht des gewachsenen Schrottimports und der Erzeugungsstruktur der deutschen Stahlindustrie weiter wachsen. Im Jahre 2000 wurden weltweit 35,1 % des Rohstahls in Elektroöfen erzeugt.

**Stahl** wird auf der Verfahrensroutenroute Hochofen - Konverter in integrierten Hüttenwerken erzeugt, die überwiegend über eigene Kokereien verfügen oder im Verbund mit Kokereien betrieben werden. Hüttenwerke sind in die Erzeugungsstufen Roheisenerzeugung, Rohstahlerzeugung und Fertigung von Stahlprodukten gegliedert (Abbildung 1). Die Oberflächenveredlung ist auf Werke mit entsprechender Flachstahl- bzw. Drahterzeugung beschränkt.

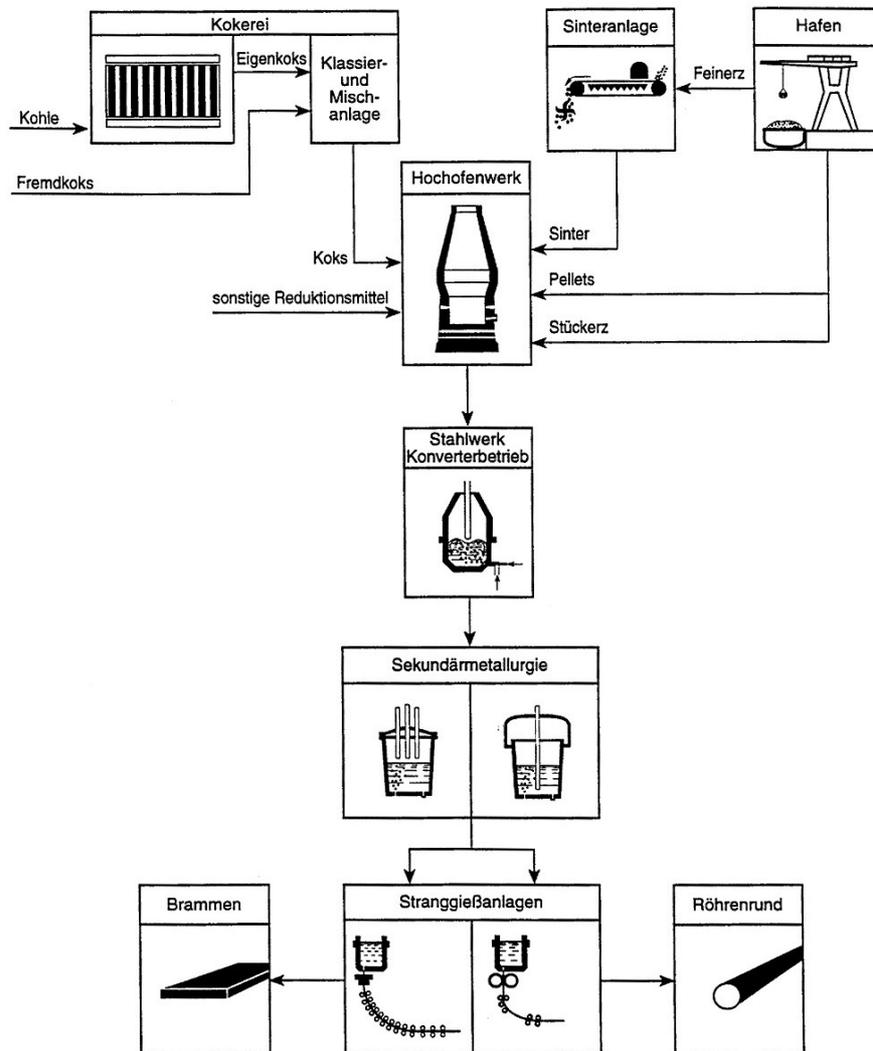


**Abbildung 1:** Verfahrensweg vom Erz zum Stahl

Die Herstellung von **Roheisen** aus Erz ist ein Reduktionsprozess, bei dem oxidische Eisenerze in Eisenmetall umgewandelt werden. Roheisen wird in Deutschland überwiegend in Hochöfen erzeugt (Abbildung 2). Dabei haben größere Hochöfen solche mit kleinerem Gestelldurchmesser abgelöst. Im Jahre 2000 waren in Deutschland 16 Hochöfen in Betrieb.

An die **Roheisenerzeugung** schließt sich die **Stahlerzeugung** an. Die Stahlerzeugung auf der Verfahrensroutenroute Hochofen - Konverter ist ein Oxidations- bzw. Frischprozess, bei dem die im Roheisen enthaltenen Beimengungen oxidiert werden. Als wichtigste Verfah-

rensgruppe hat sich hierzu weltweit das Sauerstoffblasverfahren durchgesetzt. Allen Sauerstoffblasverfahren ist gemeinsam, dass sie unter Verwendung von technisch reinem Sauerstoff im Konverter durchgeführt werden.



**Abbildung 2:** Verfahrensschritte der Stahlerzeugung in einem Hüttenwerk

Die **Elektrostahlerzeugung** war bis zur Entwicklung des UHP-Ofens (Ultra-High-Power-Elektrolichtbogenofen) in den 60er Jahren fast ausschließlich der Herstellung von hochlegierten Stählen vorbehalten. Abhängig von der Art des Energieeintrags unterscheidet man Lichtbogen-, Induktions- und Widerstandsöfen. Heute werden mehr als 90 % des Elektrostahts u.a. wegen des geringeren spezifischen Energieverbrauchs in Elektrolichtbogenöfen erzeugt.

In Elektrolichtbogenöfen wird Stahl vor allem aus Schrott erschmolzen. Je nach den qualitativen Anforderungen werden neben den gegebenenfalls erforderlichen Legierungsmitteln auch Roheisen in fester Form oder Eisenschwamm eingesetzt.

Der flüssige Rohstahl aus Sauerstoffblas- und Elektrostahlwerken wird heute in der Regel im Strang (Strangguss) vergossen. Der Anteil des Stranggusses lag im Jahre 2000 bereits bei 96,3 %. Der Rest ist Kokillenguss.

An das Vergießen schließt sich die Warmumformung (Walzen, Pressen, Schmieden) zu Flachprodukten oder Langprodukten (Profilen) wie Draht, Rohren und Schmiedestücken an. Nach dem Beizen des warmumgeformten Zwischenprodukts folgt gegebenenfalls eine Kaltumformung, ein rekristallisierendes Glühen zur Beseitigung der zuvor entstandenen Kaltverfestigung, das Dressieren zur Einstellung der Oberflächengüte sowie das Besäumen und die Inspektion in der Zurichterei.

Zunehmend wird oberflächenveredeltes Kaltband hergestellt. Zur Oberflächenbeschichtung ist eine Vielzahl von Verfahren verfügbar, die im Wesentlichen den folgenden Verfahrensfamilien zuzuordnen sind:

- Feuerbeschichtung,
- Elektrolytische Beschichtung,
- Kunststoffbeschichtung.

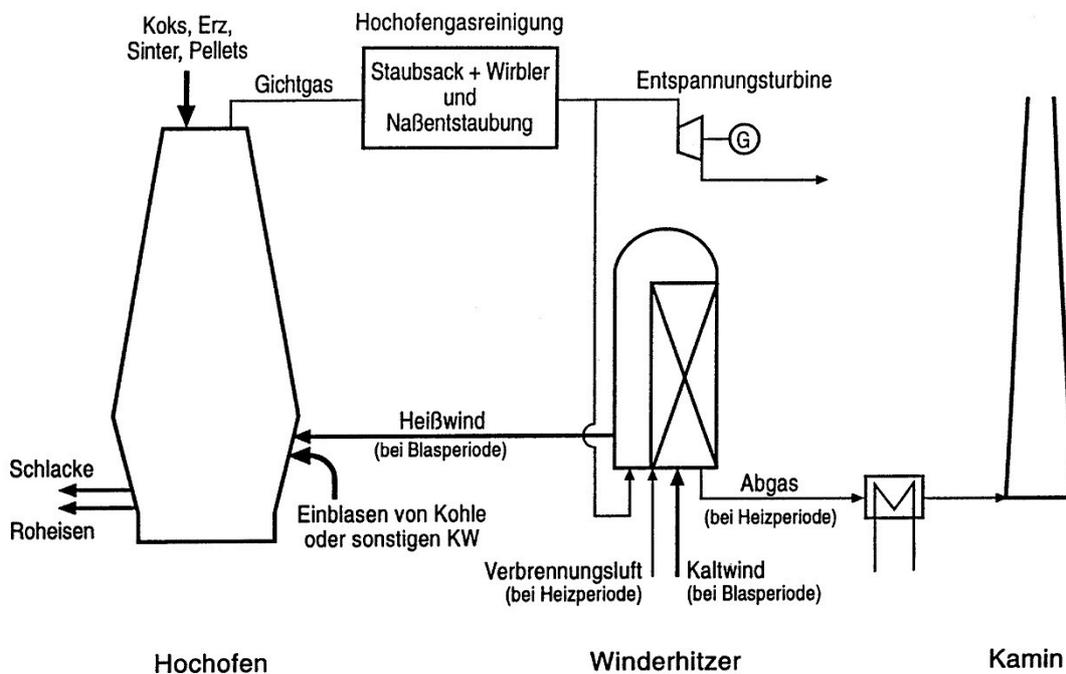
Oberflächenbeschichtungen dienen dem Korrosionsschutz, sonstigen Verbesserungen der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften sowie der optischen Erscheinung.

#### **2.1.1.1 Möllervorbereitung**

Feinerze und Konzentrate müssen vor dem Einsatz im Hochofen stückig gemacht werden. Diese Agglomerierung erfolgt überwiegend in Sinteranlagen und im geringen Umfang in Pelletieranlagen. Sinteranlagen tragen dazu bei, die Menge der abzulagernden Abfälle aus der Roheisen- und Stahlerzeugung zu vermindern. Schwankungen in der Zusammensetzung der Erze werden in Erzmischbetten ausgeglichen. Die für den Sinterprozess erforderliche Mischung aus angefeuchtetem Feinerz, Zuschlägen wie Kalkstein, Branntkalk oder Dolomit und Brennstoffen wird in Rohstoffbunkern vorgehalten und auf einen umlaufenden Rost (Sinterband) gegeben (Abbildung 3). Der beigemischte Brennstoff (Koksgrus) wird in mit Gas befeuerten Zündöfen gezündet. Der in der Mischung enthaltene Kohlenstoff verbrennt mit Hilfe der durch die Mischung und den Rost gesaugten Luft und bewirkt das Zusammenbacken (Sintern) der Erzkörner. Am Ende des Sinterbandes wird der Rohsinter abgeworfen und in einem Stachelbrecher zerkleinert.



wind (Temperatur > 1 200 °C) versorgt. Die über den Gichtverschluss aufgegebenene Beschickung wird im oberen Teil des Hochofens durch das aufsteigende Gas getrocknet und erhitzt. Im mittleren und unteren Ofenteil schließt sich die Reduktion der Eisenoxide und Eisenbegleitstoffe an. Das durch das Stichloch und die Roheisenrinne ablaufende Roheisen wird in Torpedopfannen geleitet und zur weiteren Verarbeitung zu den Stahlwerken transportiert. Die aufschwimmende Schlacke wird vom Roheisen getrennt und zu granulierter Schlacke (Hüttensand) oder Stückschlacke verarbeitet. Das staubhaltige Hochofengas wird am Ofenkopf (Gicht) abgezogen und in einer, z.B. aus Staubsack und Wirbler bestehenden, mechanischen Stufe und häufig noch in einem Venturiwäscher entstaubt. Die mechanische Energie des gereinigten Hochofengases kann in Entspannungsturbinen zur Stromerzeugung und seine chemische Energie zum Beheizen von Winderhitzern und Wärmöfen genutzt werden (Abbildung 4). Die Hochofengasmenge liegt zwischen 1 400 m<sup>3</sup> i. N./t RE und 1 700 m<sup>3</sup> i. N./t RE. Hochofengas besteht im Wesentlichen aus Kohlenmonoxid (22 %), Kohlendioxid (22 %) und Stickstoff (54 %). Der Staubgehalt des gereinigten Hochofengases liegt unter 10 mg/m<sup>3</sup> i. N..



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Hochofengasreinigung und -nutzung

Durch die Abkühlung und Entspannung des Hochofengases können Kondensate anfallen. Der wesentliche Prozesswasseranfall ergibt sich bei der Nassreinigung des Hochofengases. Das Prozesswasser der Nassreinigung des Gases wird im offenen Kreislauf geführt.

Roheisen enthält in Abhängigkeit vom verwendeten Reduktionsmittel, der Basizität der Schlacke, der Schlackenmenge und seinem Siliziumgehalt unterschiedliche Schwefelgehalte, die eine Entschwefelung erfordern. Ein Teil des Roheisens wird deshalb zwischen dem Hochofen und dem Stahlwerk entschwefelt. Hierzu werden in Abhängigkeit von dem gewählten Verfahren unterschiedliche Entschwefelungsmittel eingesetzt. Stand der Technik sind trockene Entschwefelungsverfahren.

Die Kühlung thermisch belasteter Bauteile des Hochofens (z. B. Hochofenummantelung, Blasformen und Heißwindschieber) erfolgt durch geschlossene und teilweise durch offene Kühlwasserkreisläufe. Das Umlaufwasser der geschlossenen Kreisläufe wird in der Regel mit luftgekühlten Wärmeaustauschern gekühlt.

Die Erzeugung von **Hochofenschlacke** wurde in den letzten Jahren durch Änderung der Einsatzstoffe und des Hochofenprozesses auf rd. 242 kg/t Roheisen gesenkt. Das wichtigste Schlackenprodukt ist der Hüttensand, der durch Wassergranulation aus flüssiger Hochofenschlacke hergestellt wird. Um die Schlacke zu zerteilen, zu kühlen und zu transportieren wird Spritzwasser benötigt. Das Wasser-Hüttensand-Gemisch wird mechanisch entwässert und der Hüttensand zur Herstellung von Zement und anderen Baustoffen verwendet. Weitere Anwendung findet er als Beimischung in Tragschichten des Straßenbaus und zur Herstellung von Düngemitteln.

Es ist Stand der Technik die Wassernutzung auf etwa 2 m<sup>3</sup> Wasser je t Schlacke zu reduzieren.

Die nicht granulierten Hochofenschlacke wird in Schlackenpfannen zu Schlackenbeeten transportiert, lagenweise vergossen und durch Berieselung mit Wasser abgekühlt. Die Schlacke wird zu Stückschlacke zerkleinert, klassiert und vorwiegend im Straßenbau verarbeitet.

### 2.1.1.3 Stahlerzeugung

#### Oxygenstahl

Für die Herstellung von **Oxygenstahl** werden im Durchschnitt etwa 900 kg/t RSt Roheisen, 200 kg/t RSt Schrott, 40 kg/t RSt Zuschläge und 30 kg/t RSt Legierungsmittel eingesetzt.

Zur **Roheisenentschwefelung** werden meist Calciumkarbid, Kalk/Soda-Gemische oder Magnesium verwendet. Die Entschwefelung erfolgt in der Regel in einem Pfannenstand mit mobiler Absaughaube und einer vertikal positionierbaren Lanze, über die das Entschwefelungsmittel in die Schmelze geblasen wird. Bei anderen Verfahren wird das Entschwefelungsmittel durch Rührer in die Schmelze eingebracht. Roheisen kann in der Umpfanne bis auf Restschwefelgehalte < 0,002 % entschwefelt werden.

Durch den **Konverterblasprozess** wird aus Roheisen Stahl erzeugt. Roheisen enthält etwa 4 % Kohlenstoff und meist unerwünschte Begleitelemente wie Phosphor, Schwefel, Silizium und Mangan. Stahlroheisen weist wesentlich geringere Phosphorgehalte als Thomasroheisen auf, das nur noch einen Anteil um 2 % an der gesamten Roheisenerzeugung hat. Die Erzeugung von Stahl aus Roheisen erfordert die Oxidation des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs und der Begleitelemente Silizium und Phosphor. Beim Frischen werden der im Roheisen enthaltene Kohlenstoff und die Beimengungen Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel entfernt und dabei oxidisch in der Schlacke gebunden. Der im Roheisen enthaltene Kohlenstoff entweicht überwiegend als Kohlenmonoxid, der Schwefel teilweise als Schwefeldioxid. Der Konverter besteht aus einem drehbar gelagerten Gefäß mit feuerfester Ausmauerung. Die Befüllmenge beträgt zwischen 60 und 380 t je Charge.

Die Sauerstoffzufuhr erfolgt nach unterschiedlichen Verfahren. Unterschieden werden Sauerstoffaufblasverfahren (LD-, LD-AC-Verfahren), das Sauerstoffbodenblasverfahren (OBM -Verfahren) und die wegen ihrer metallurgischen Vorteile zunehmend angewandten kombinierten Blasverfahren (LT-Verfahren). Über die Bodendüsen können auch Inertgase wie Argon oder Stickstoff zum Durchmischen der Schmelze eingeblasen werden.

Das beim Frischen entstehende gasförmige Kuppelprodukt wird über dem Konverter abgesaugt und unmittelbar thermisch verwertet oder einer werksinternen Nutzung zugeführt.

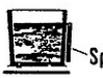
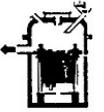
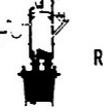
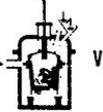
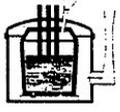
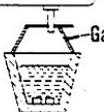
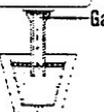
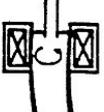
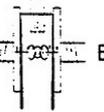
Die Wassernutzung in Sauerstoffblasstahlwerken wird wesentlich durch die Reinigung des Primärabgases geprägt. In neuen Stahlwerken ist die Trockengasreinigung Stand der Technik. Abwasser aus der Gasreinigung darf nur bei den Anlagen anfallen, die vor dem 01.08.2002 rechtmäßig betrieben waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist. Auch in diesen Anlagen ist eine direkte Wasserkühlung des Gases erforderlich.

Wasser wird auch in Sauerstoffblasstahlwerken für die Kühlung der Lanze und anderer Bauteile eingesetzt. Das Kühlwasser der Blaslanzen wird im geschlossenen Kreislauf geführt.

An den Frischprozess schließt sich in der Regel eine Nachbehandlung durch besondere metallurgische Maßnahmen (**Sekundärmetallurgie**) an, um den inzwischen stetig gestiegenen Qualitätsanforderungen zu entsprechen und die Produktionsleistung durch Entlastung der Schmelzaggregate von metallurgischen Aufgaben zu erhöhen. Die Qualität der Werkstoffe wird insbesondere durch folgende zusätzliche Maßnahmen verbessert:

- Legierungseinstellung,
- Homogenisierung der Temperatur und Zusammensetzung,
- Entkohlung,
- Entschwefelung,
- Entphosphorung,
- Entfernung von Spurenelementen,
- Entgasung,
- Desoxidation,
- Einschlusseinformung,
- Verbesserung des Reinheitsgrades,
- Beeinflussung des Erstarrungsgefüges.

Maßnahmen der Sekundärmetallurgie sind in Abbildung 5 dargestellt. Sekundärmetallurgische Verfahren werden in der Pfanne, im Pfannenofen, im Konverter und auch im Elektrolichtbogenofen selbst durchgeführt.

Vermeiden des Schlackemitlaufens	
Mischen/ Homogenisieren	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Gaseinblasen</p>  <p>Bodenspülstein</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Lanze</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Elektromagnetisch</p>  <p>Spule</p> </div> </div>
Einbringen von Feststoffen	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Legierungselemente</p>  <p>Gas</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Pulver/Gas</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Draht</p>  <p>Gas</p> </div> </div>
Vakuumbehandlung	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Pfannenentgasung</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>RH/DH</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>VOD</p>  </div> </div>
Aufheizen	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Pfannenofen</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>VAD</p>  </div> </div>
Gießstrahlenschutz Pfanne/Verteiler	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Gas</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Gas</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Gas</p>  </div> </div>
Elektromagnetisches Rühren beim Stranggießen	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>MS</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>EMBR</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>SS/FS</p>  </div> </div>

**Abbildung 5:** Maßnahmen der Sekundärmetallurgie

Ein wichtiger Teilbereich der Sekundärmetallurgie ist die **Vakuumbehandlung**. Dabei werden vor allem gelöste Bestandteile von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und/oder Restkohlenstoff durch das Vakuum aus dem Stahl entfernt. Dieser Verfahrensschritt dient insbesondere dazu, die bei der Erzeugung im Bad gelösten Gase aus der Stahlschmelze zu entfernen. Die Vakuummetallurgie führt zu Stählen hoher Reinheit, niedrigen Gasgehalten und engen Legierungstoleranzen. Zur Vakuumherzeugung werden derzeit noch etwa 5 m<sup>3</sup> Wasser/t RSt benötigt.

Sekundärmetallurgische Verfahren können auch in einem eigenen Konverter durchgeführt werden (Sonderfrischverfahren). Das Abgas aus diesem Prozess wird ähnlich wie das Abgas aus Sauerstoffblasstahlwerken durch Nassreinigung entstaubt, sofern es sich um bestehende Anlagen gemäß Teil F dieses Anhangs handelt.

Die Erfassung und **Reinigung von Abgas und Abluft** unterscheidet zwischen Primär- und Sekundärentstaubung. In der Primärentstaubung wird z. B. das beim Konverterprozess oder das unmittelbar bei der Sekundärbehandlung anfallende Abgas gereinigt, wäh-

rend die Sekundärentstaubung die staubhaltigen Luftströme der Beschickung und von Transport- und Umfüllvorgängen erfasst und reinigt.

Zur Primärentstaubung von Sauerstoffblasstahlwerken werden bei neuen Anlagen trockene Abgasreinigungsverfahren bevorzugt eingesetzt. Die Primärentstaubung von Konvertergas mit trockener Abgasreinigung kann aus folgenden Anlagenteilen bestehen (Abbildung 6).

- Abhitzekessel,
- Verdampfungskühler,
- Elektrofilter
- Fackel,
- Gaskühler,
- Gasbehälter.

Das Abgas wird während des Blasens in Trockenelektrofiltern entstaubt, nach der Reinigung in einem Gaskühler auf unter 100 °C gekühlt und in den Gasbehälter geleitet. Der Gasbehälter dient in erster Linie als Zwischenspeicher, um das diskontinuierlich anfallende Gas für einen kontinuierlichen Gebrauch bereitzustellen. Das Konvertergas kann über eine Mischstation einer werksinternen Nutzung (z. B. zur Beheizung der Wärmöfen eines Warmbandwalzwerkes) zugeführt werden.

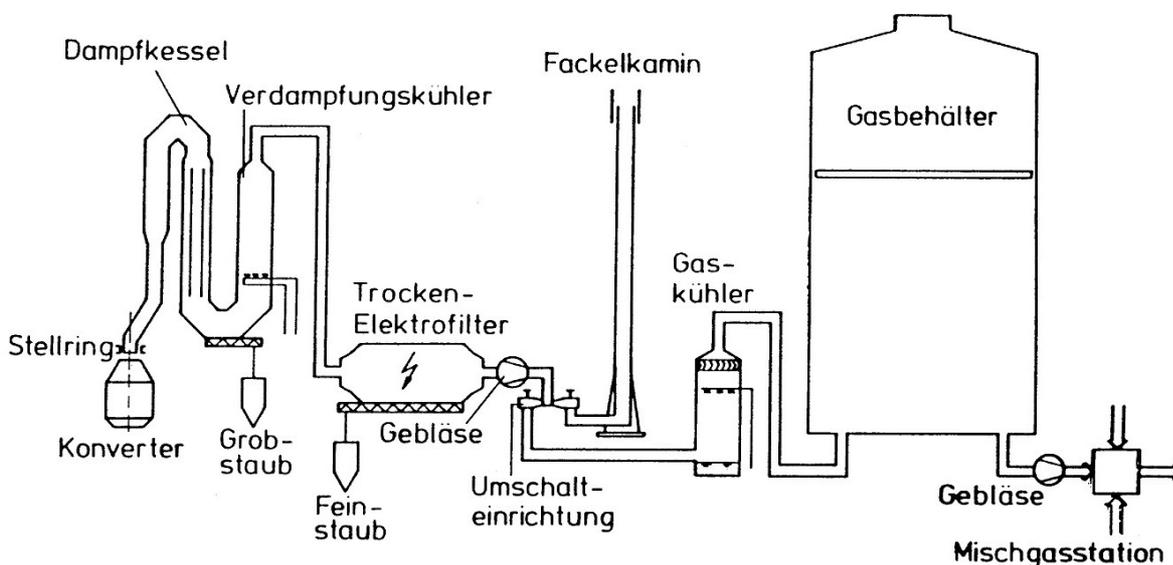
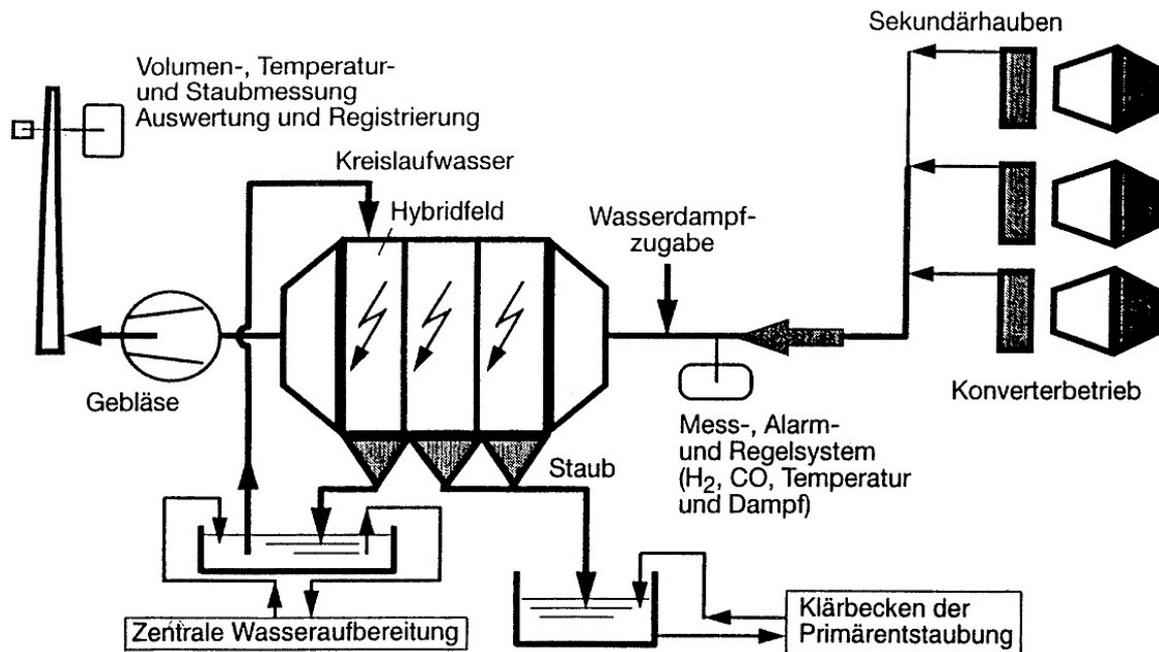


Abbildung 6: Primärentstaubung eines Oxygenstahlwerkes mit Abgasverwertung

Bei der Sekundärentstaubung werden die erfassten Abgasvolumenströme entsprechend dem Betrieb der Anlagen geregelt. Zur Abgasreinigung kommen überwiegend Gewebefilter, Trockenelektrofilter oder in Sonderfällen Hybridfilter zum Einsatz (Abbildung 7). In bestehenden Anlagen gemäß, Teil F dieses Anhangs darf Abwasser zur Gasreinigung anfallen. Hierzu werden vorwiegend zweistufige Venturiwäscher eingesetzt.



**Abbildung 7:** Sekundärentstaubung mit Hybridfeld

Zur **Schlackenaufbereitung** werden die Stahlwerksschlacken in Schlackenkübel abgestochen, transportiert und in Schlackenbeeten durch Spritzwasser gekühlt. Die erstarrte Schlacke wird gebrochen und die magnetisierbaren Anteile zum Einsatz im Oxygenstahlwerk wiedergewonnen. Die verbleibende Schlacke wird gesiebt und im Hinblick auf die angestrebte Verwertung aufbereitet.

## Elektrostahl

In Elektrostahlwerken werden Schrotte, Roheisen und/oder Rohschwamm zu flüssigem Rohstahl aufgeschmolzen. Der Schrott wird bei den in Deutschland üblichen Verfahren kalt in den Elektrolichtbogenofen chargiert. Zwischen den Elektroden und dem metallischen Einsatz entsteht ein Lichtbogen, dessen Energie vorwiegend durch Strahlung zum Aufschmelzen des Schrottes führt.

Die wesentlichen Vorteile der Stahlerzeugung in Elektrolichtbogenöfen sind:

- Möglichkeit eines 100 %igen Schrotteinsatzes,
- Möglichkeit des Einsatzes auch anderer eisenhaltiger Einsatzstoffe wie Roheisen und Eisenschwamm,
- breite Erzeugungspalette von Kohlenstoffstählen bis zu hochlegierten Edelstählen,
- hoher energetischer Wirkungsgrad.

Die Entstaubung des Primär- und Sekundärabgases von Elektrostahlwerken erfolgt überwiegend mit Gewebefiltern und elektrostatischen Abscheidern. Die Stahlerzeugung in Elektrolichtbogenöfen erfordert demnach nur eine Wassernutzung zur Kühlung von Bauelementen des Ofens. So wird der äußere Ring des auf der Gefäßoberkante aufliegenden Ofendeckels mit Wasser gekühlt. In den letzten Jahren haben sich zur Kühlung des

Ofenmantels wassergekühlte Kühlelemente durchgesetzt. Der Wassergebrauch liegt bei einer Kühlzonenbreite von 5 bis 10 K zwischen 5 und 12 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>h). Das Kühlwasser wird in offenen oder geschlossenen Kühlwasserkreisläufen geführt, wobei die Abwärme je nach den gegebenen Möglichkeiten genutzt wird.

Elektrolichtbogenöfen werden mit Ausnahme der Erzeugung von höher legierten Stählen in den sogenannten Ministahlwerken zur Verwertung von Stahlschrott eingesetzt. Diese Werke verfügen meistens über angeschlossene Warmwalzwerke zur Herstellung von warmgewalzten Langerzeugnissen. Für diese Anlagen gelten die entsprechenden Angaben zur Warmumformung.

#### **2.1.1.4 Stranggießen**

Das heute übliche kontinuierliche Stranggießverfahren hat das "portionsweise" Abgießen des Stahls in Dauerformen (Kokillen, Blockguss) fast vollständig abgelöst. Die wesentlichen Vorteile des Stranggießverfahrens sind:

- Energieeinsparung durch Wegfall der Block-Brammenstraßen,
- hohe Arbeitsgeschwindigkeit,
- Herstellung eines endlosen Stranges.

Heute können fast alle Stahlgüten für Walzprodukte im Stranggießverfahren vergossen werden, da durch die Sekundärmetallurgie die hierzu notwendigen Voraussetzungen - z. B. Desoxidation und Entgasung - geschaffen sind.

Beim Stranggießen gelangt der flüssige Stahl aus der Gießpfanne über einen Zwischenbehälter mit regulierbarem Ausguss (Tundish) unter Luftabschluss in eine kurze wassergekühlte Kupferkokille, deren oszillierende Hubbewegungen ein Anhaften des Stahles verhindern. Die Form der Kokille bestimmt die Form des Stranges. Es werden rechteckige, quadratische, runde oder vieleckige Querschnittsformen erzeugt.

Der anfänglich rotglühende Strang wird solange sorgfältig mit Wasser bespritzt und gekühlt, bis er vollständig erstarrt ist (Sekundärkühlung). Als Stütz-, Transport- und Antriebselemente haben sich überwiegend Rollen durchgesetzt, die mit Innen- oder Außenkühlung versehen sind. Im Bereich der Sekundärkühlung kann auf die Innenkühlung der Rollen verzichtet werden, wenn das Spritzwasser zur Außenkühlung ausreicht. Das Erstarrungsgefüge des Stranges kann durch eine anschließende Kühlung mit Luft oder Wasser beeinflusst werden.

Beim Stranggießen wird Wasser als Kühl- und Prozesswasser genutzt. Das Kühlwasser wird zur Maschinenkühlung und Kokillenkühlung und das Prozesswasser bei der Spritzkühlung und Brammentauchkühlung gebraucht.

Das Wasser der Kokillen- und Maschinenkühlung wird im Allgemeinen nur thermisch belastet und daher in geschlossenen Kreisläufen geführt. Das Prozesswasser nimmt bei der Nutzung Zunder von der Stahloberfläche sowie Öl und Fett der Lagerschmierung und Hydraulikanlagen auf.

Der spezifische Wassergebrauch ist von dem gefertigten Halbzeug und vom Typ der Stranggießanlage abhängig und liegt zwischen 5 und 35 m<sup>3</sup>/t RSt. Die Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen liegt zwischen 100 und 200 mg/l. Für lipophile Stoffe sind Konzentrationen bis zu 20 mg/l bekannt.

### 2.1.1.5 Warmumformung

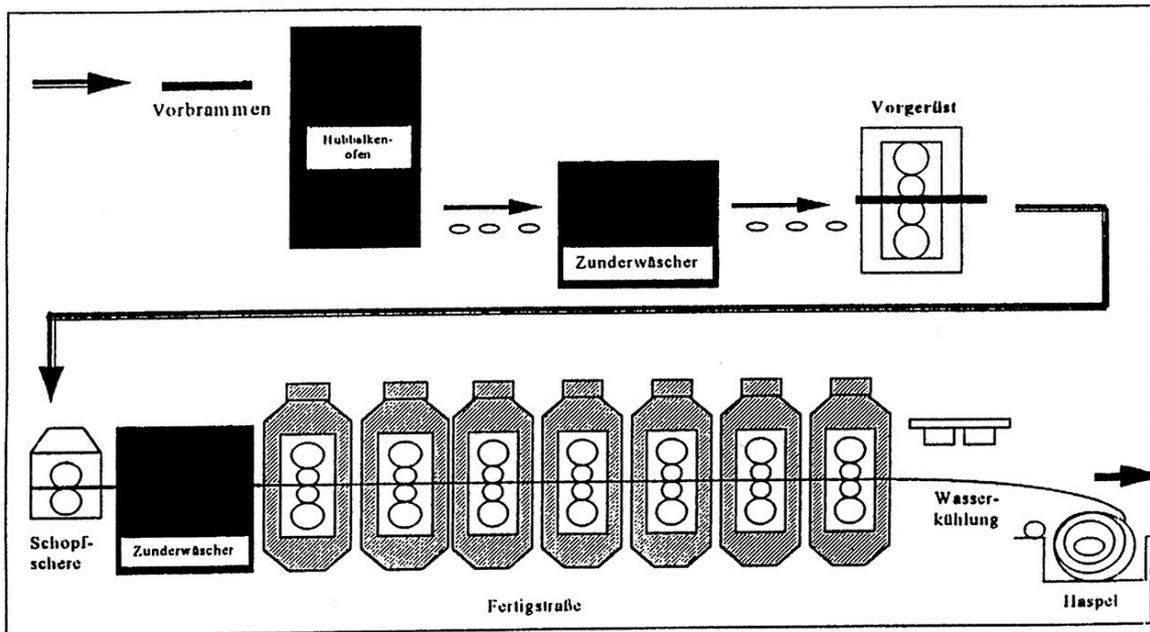
Um die von den Stahlverbrauchern verlangten oder für die Weiterverarbeitung erforderlichen Formen, Abmessungen und Eigenschaften zu erhalten, durchläuft der zu Brammen und Knüppeln vergossene Stahl weitere Stufen der Verarbeitung und Behandlung. Die plastische Umformung erfolgt oberhalb der Rekristallisationstemperatur. Warmwalzwerke gliedern sich im Allgemeinen in:

- Wärmofen (Zuführung von Wärme vor der Formgebung),
- Walzstraße,
- Zurichterei (Adjustage).

Wasser ist beim Wärmen des Walzgutes zur Kühlung von Komponenten der Wärmöfen erforderlich. Kühlwasser wird weiter zur Kühlung von Hydraulik- und Schmieranlagen sowie zur Kühlung elektrischer Einrichtungen gebraucht. Beim Walzvorgang wird Wasser zur Reinigung der Stahloberfläche, zur Kühlung der Walzen und anderer Anlagenteile wie der Scheren und Haspel sowie auch des Walzgutes, zur thermischen Behandlung und zum Zundertransport benötigt. Vor allem muss der Zunder abgespült werden, der in vielen Fällen bereits vor dem Walzen entfernt wird, um ein Einwalzen in das Walzgut zu verhindern. Die Entzunderung erfolgt häufig hydraulisch bei einem Wasserdruck von 80 bis 280 bar. Zunder bildet sich auf der Stahloberfläche in Abhängigkeit von der Walzendtemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit durch Oxidation mit Sauerstoff.

Der Stahl kann vor dem Walzen zur Beseitigung von Ursprungsfehlern maschinell oder von Hand geflämmt werden. Bei maschinellen Anlagen wird Wasser sowohl als Transportmittel für den abplatzenden Zunder als auch als Kühlmittel eingesetzt.

Beim Warmwalzen werden 12,5 – 50 m<sup>3</sup> Wasser/t WSt benötigt. Dies entspricht 40 bis 50 % des gesamten Prozesswassergebrauches der Roheisen- und Stahlerzeugung. Prozesswasser der Warmumformung enthält Walzzunder und ggf. Öle und Fette. Beim Warmwalzen werden insgesamt 15 – 40 kg Zunder/t WSt und bis zu 0,3 kg Öle und Fette/t WSt in das Prozesswasser eingetragen. Die Abbildung 8 zeigt das Schema einer Warmbreitbandstraße.

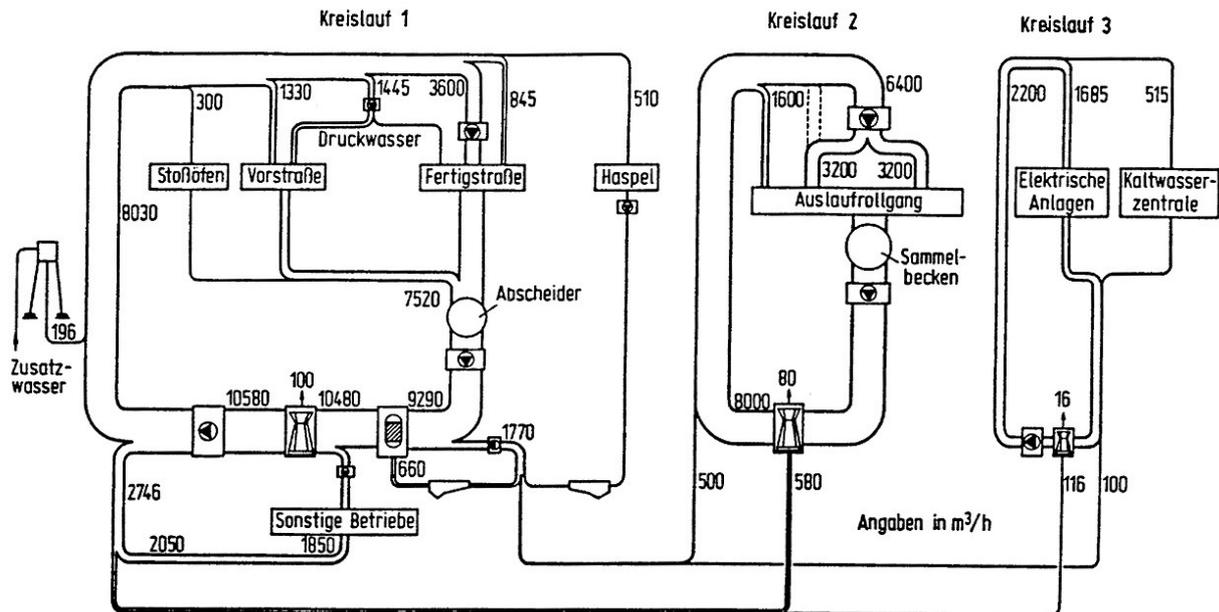


**Abbildung 8:** Schema einer Warmbreitbandstraße

Die Kühl- und Prozesswasserversorgung und -behandlung von Warmwalzwerken erfordert zum Teil sehr komplexe Systeme, wie dies am Beispiel der Wasserkreisläufe eines Warmbreitbandwalzwerkes (Abbildung 9) gezeigt wird. Das Wasserversorgungs- und -behandlungssystem ist in drei Wasserkreisläufe aufgeteilt:

Vor- und Fertigstraße	8 030 m <sup>3</sup> /h
Auslaufrollgang	8 000 m <sup>3</sup> /h
Elektrische Anlagen	<u>2 200 m<sup>3</sup>/h</u>
Summe	18 230 m <sup>3</sup> /h

Die Kreisläufe der dargestellten Anlage sind miteinander vernetzt. Das Einsatzwasser der Kreisläufe 2 und 3 wird aus der Reinwasserseite des Kreislaufes 1 gedeckt. Der Filteranlage des Kreislaufes 1 fließt auch Prozesswasser aus dem Kreislauf 2 zur Reinigung zu. Abschlämmwasser kann z. B. bei dieser Schaltung nach der Filtration in Kreislauf 1 abgeleitet werden. Die Anlage ist für eine Warmbreitbanderzeugung von 270 000 t/Monat ausgelegt. Es werden keine Betriebs- und Hilfsstoffe (z.B. Biozide) zu den Wasserkreisläufen zugesetzt.



**Abbildung 9:** Wasserkreislaufsystem eines Warmbreitbandwalzwerkes

Bei der Warmfertigung von Rohren wird Wasser zum Kühlen der Walzvorrichtungen und der Werkzeuge gebraucht. Die thermische Belastung und der Eintrag ungelöster Stoffe sowie von Ölen und Fetten ist mit den Verhältnissen an Warmwalzstraßen vergleichbar.

### 2.1.1.6 Kaltumformung

Die beiden wichtigsten Verfahren der Kaltumformung stellen das Kaltwalzen und das Kaltziehen dar. Die Kaltumformung ermöglicht eine hohe Maßgenauigkeit bis zur Enddicke von 0,15 mm, glättet die Oberfläche und erhöht die Festigkeit. Durch eine nachträgliche Wärmebehandlung können z. B. durch Rekristallisation vorgegebene technologische Eigenschaften eingestellt werden.

Wichtige Voraussetzung für die Kaltumformung ist die sorgfältige Entfernung des Zunders. Dies geschieht entweder mechanisch z. B. durch Strahlentzunderung und/oder chemisch durch Beizen. Ziel des Beizens ist es, durch eine chemische Behandlung die auf der Metalloberfläche anhaftenden nichtmetallischen und meistens oxidischen Stoffe zu entfernen, um eine metallisch blanke Oberfläche zu erzielen. Zum Beizen werden hauptsächlich Mineralsäuren bei Temperaturen von 20 bis 80 °C verwendet. Beizeempfindliche Stähle werden in Alkalihydroxidschmelzen, die entweder Alkalihydride oder oxidierende Stoffe und evtl. geringe Mengen an Borax enthalten, behandelt. Die Zusammensetzung der Beizbäder richtet sich nach der Stahllegierung und wird häufig dem späteren Verwendungszweck angepasst. Zum Beizen von Kohlenstoffstählen werden überwiegend Schwefel- und Salzsäure verwendet. Stähle mit höheren Legierungsbestandteilen werden meist in zwei Arbeitsgängen behandelt, wobei für RSH-Stähle in der Fertigbeize Mischsäuren aus Salpetersäure und Flußsäure verwendet werden.

Wasser wird zur Reinigung der Oberfläche des Walzguts vor der Kaltumformung, zum Ansetzen der Beizlösungen und zum Spülen des gebeizten Materials gebraucht. Zur Kühlung und Schmierung bei der Kaltumformung werden Emulsionen verwendet, die im Kreislauf geführt werden.

## Kaltfertigung Band

Das Kaltwalzen von Stahl dient vornehmlich der Herstellung von Flacherzeugnissen wie Tiefziehblech, Weißblech und nichtrostendes Blech. Am weitesten verbreitet ist dabei das Kaltwalzen von Bändern. Die Erzeugung von Kaltband verläuft in fünf Arbeitsschritten:

- Beizen zum Säubern der Oberfläche,
- Kaltumformung,
- Glühen zur Beseitigung der Kaltverfestigung,
- Dressieren zur Einstellung der Oberflächengüte,
- Besäumen und Inspektion.

Vor der Kaltverformung kann ein zusätzliches Glühen und vor dem Dressieren ein zusätzliches Beizen erforderlich werden.

Ein wesentlicher Verfahrensschritt ist das Kaltwalzen des Warmbandes, das zwischen zwei Arbeitswalzen umgeformt wird. Um die erforderlichen hohen Geschwindigkeiten (bis zu 2400 m/min) zu ermöglichen und die bei der Kaltumformung entstehende Wärme abzuführen, ist eine Schmierung mit Ölemulsionen erforderlich. Die Walzen und das Band müssen gekühlt werden. Die Ölemulsion hat die Aufgabe, die unerwünschte Wärme abzuführen und die für den Walzprozess erforderliche Restschmierung einzustellen.

Die Schmier- und Kühlmittel werden getrennt oder als Emulsion aufgegeben. Kühlschmiermittel werden ausschließlich im Kreislauf geführt. Der Kühlschmiermittelgebrauch moderner Tandemstraßen liegt zwischen 1 800 und 3 000 m<sup>3</sup>/h.

Vor dem Einlaufen in die Tandemstraße wird der Zunder entfernt, der sich bei der vorangegangenen Warmumformung bzw. Wärmebehandlung auf der Bandoberfläche gebildet hat. Unlegierte und niedrig legierte Kohlenstoffstähle werden hierzu in Salz- oder Schwefelsäure gebeizt und anschließend gespült.

Durch die Formänderung beim Kaltwalzen wird der Werkstoff hart und spröde. Die notwendige Verformbarkeit wird durch rekristallisierendes Glühen wiederhergestellt. Vor diesem Schritt muss die Werkstoffoberfläche, abhängig von den verwandten Hilfsstoffen und Verfahren, entfettet und gereinigt werden. Hierzu kommt die Anwendung folgender Reiniger in wässrigen Systemen und Maßnahmen in Betracht:

- Alkalische Reiniger,
- Emulsionsreiniger,
- organische Lösemittel,
- elektrolytische Entfettung.

In der Kaltumformung werden zum Entfernen von Ölen und Fetten alkalische Reinigungsmittel mit einem überwiegenden Anteil an anorganischen Stoffen eingesetzt. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um Alkaliphosphate, Alkalisilikate, Natriumcarbonat und Natriumhydroxid. Eine Sonderstellung kommt der elektrolytischen Entfettung zu, die als eine Feinentfettung anzusehen ist. Ist das Band nur mit leicht entfernbaren Fetten und Ölen

verschmutzt, kann eine elektrolytische Entfettung gleichzeitig als Vor- und Feinentfettung dienen. Die anodische Entfettung hat sich weitgehend gegenüber der kathodischen Entfettung durchgesetzt. Die Zusammensetzung der Elektrolyte wird in Abhängigkeit von der Stahlqualität gewählt. An die Entfettung schließt sich eine ein- oder mehrstufige Spülung an. Bestimmte Stähle müssen zudem abgespritzt werden.

Die Wärmebehandlung wird in Hauben-Glühöfen oder Durchlauf-Glühöfen durchgeführt. Sie besteht aus folgenden Stufen:

- Temperaturerhöhung auf über 600 °C,
- Halten auf der erforderlichen Temperatur,
- Kühlen.

Beim Einsatz von Hauben-Glühöfen kann die Entfettung entfallen. Die Kühlung wird überwiegend mit Inertgas durchgeführt, doch sind auch Anlagen mit Gas-Wasserkühlung und Wasserquenchen im Einsatz.

Der Wärmebehandlung folgt eine Dressierstufe, um ein ungleichmäßiges Umformverhalten des Werkstoffes zu verhindern (Fließfigurenbildung) und die Oberflächeneigenschaft zu verbessern. Dressieren ist ein Nachwalzen, das überwiegend trocken, aber auch unter Verwendung von Seifen mit einem geringen Anteil an Mineralölkorrosionsschutzmitteln durchgeführt wird. Eine nachfolgende Spülung ist nicht erforderlich. Mit dem Dressieren wird auch die Ebenheit des Bandes verbessert.

### **Kaltfertigung Rohre, Profile, Blankstahl und Draht**

Die größte technologische Bedeutung neben dem Kaltwalzen hat das Kaltziehen, bei dem das meistens warm vorgewalzte Werkstück durch eine profilierte Öffnung hindurchgezogen wird. Ein Schmiermittelfilm zwischen Werkzeug und Ziehgutoberfläche vermindert die Reibung und die Ziehkräfte. Ein Sonderverfahren des Kaltziehens ist das Blankziehen zur Herstellung von Blankstahl. Ein weiteres wichtiges Verfahren zur Kaltumformung ist die Herstellung von Kaltrohren und Kaltprofilen aus Warm- oder Kaltband. Mit Kaltfließpressen werden Kleinteile der Maschinenindustrie wie Hülsen hergestellt.

An die Kaltumformung können sich unterschiedliche Verfahren zur kontinuierlichen Oberflächenveredlung anschließen. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um eine Oberflächenveredlung durch elektrolytische Verzinkung oder um eine Kunststoffummantelung. Der Wasserbedarf und der Abwasseranfall richten sich nach den jeweils angewandten Verfahrensstufen. Beide sind der Kaltfertigung von Band sehr ähnlich, doch handelt es sich dabei in der Regel um kleinere Produktionseinheiten.

### **Kaltumformung höherlegierter Stähle**

Zum Beizen von Stählen mit höheren Legierungsbestandteilen als 6 % werden meistens zwei Arbeitsgänge aus einer Vor- und Fertigbeize gewählt. Für das Beizen von RSH-Stählen sind Mischbeizen üblich. Beizlösungen für nichtrostende Stähle sind in Tabelle 2 ausgewiesen. Zur Vorbehandlung sind elektrolytische Verfahren üblich. Die beim Glühen auf RSH-Stählen gebildete Zunderschicht wird durch eine neutralelektrolytische Beizung in Natriumsulfatlösung mit anschließender Nachbeize austenitischer Güten in einem Salpetersäure/Flusssäure-Gemisch oder ferritischer Güten in elektrolytischen Salpetersäurebeizen entfernt. Als Elektrolyte werden Alkalisulfatlösungen wie z. B. Natriumsulfat- und

Mischsäurelösungen verwendet, durch die das Band an abwechselnd anodisch und kathodisch gepolten Elektroden vorbeigeführt wird. Der Vorteil des elektrolytischen Beizens liegt in dem im Vergleich zum chemischen Beizen geringeren Metallverlust, dem glänzenden Aussehen des Beizguts sowie in der besonderen Eignung der Verfahren für kontinuierliche Anwendungen und in der einfachen Steuerung. Die Verwendung von Salpetersäure führt zur Entwicklung nitroser Gase und zu nitrathaltigem Abwasser.

Beispiel	Vorbeize	Fertigbeize	Anwendung
1	8 bis 10 Teile konz. Schwefelsäure 90 Teile Wasser Temperatur 60 – 80 °C	36,5 Teile konz. Salzsäure 4 Teile konz. Salpetersäure 6,5 Teile techn. Flussäure Temperatur 20 °C	Für warmgewalzte Rohre oder Teile mit starkem Zunderpelz
2	10 bis 15 Teile konz. Salpetersäure 75 bis 90 Teile Wasser Temperatur 60 °C (bei 10 %) 20 °C (bei 25 %)	10 bis 15 Teile konz. Salpetersäure 1 bis 5 Teile techn. Flussäure 100 Teile Wasser evtl. Zusatz von 3 Teilen konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Temperatur 20 °C	für Rohre oder Teile mit schwachem Zunderfilm

**Tabelle 2:** Beizlösungen für RSH-Stähle

Hochlegierte RSH-Stähle werden nach dem Beizen teilweise durch Salpetersäure passiviert. Danach werden das Walzgut und insbesondere Rohre durch Eintauchen in ein Neutralisationsbad von Säureresten befreit.

### 2.1.1.7 Kontinuierliche Oberflächenveredlung

In der Stahlindustrie werden kontinuierliche Verfahren zur Oberflächenveredlung eingesetzt. Das zu veredelnde Gut wird dabei in vergleichsweise großen Gebinden verarbeitet und den Verarbeitungslinien kontinuierlich und zusammenhängend zugeführt. Das Vormaterial wird deshalb in der Regel in einem vorbereitenden Arbeitsgang, z.B. durch Schweißen, verbunden. Die kontinuierliche Oberflächenveredlung von Halbzeug und Halbfertigerzeugnissen aus Stahl fällt unter den Anwendungsbereich dieses Anhangs. Besondere Bedeutung haben die Verzinkungsanlagen.

Bei der kontinuierlichen metallischen Oberflächenveredlung wird vorwiegend kaltgewalztes Flachzeug aus weichen unlegierten Stählen eingesetzt. Die wichtigsten eingesetzten Verfahren sind:

- das Schmelztauchen,
- das elektrolytische Abscheiden von Überzugsmetall aus wässrigen Lösungen,
- das Gießplattieren nichtrostender Stähle.

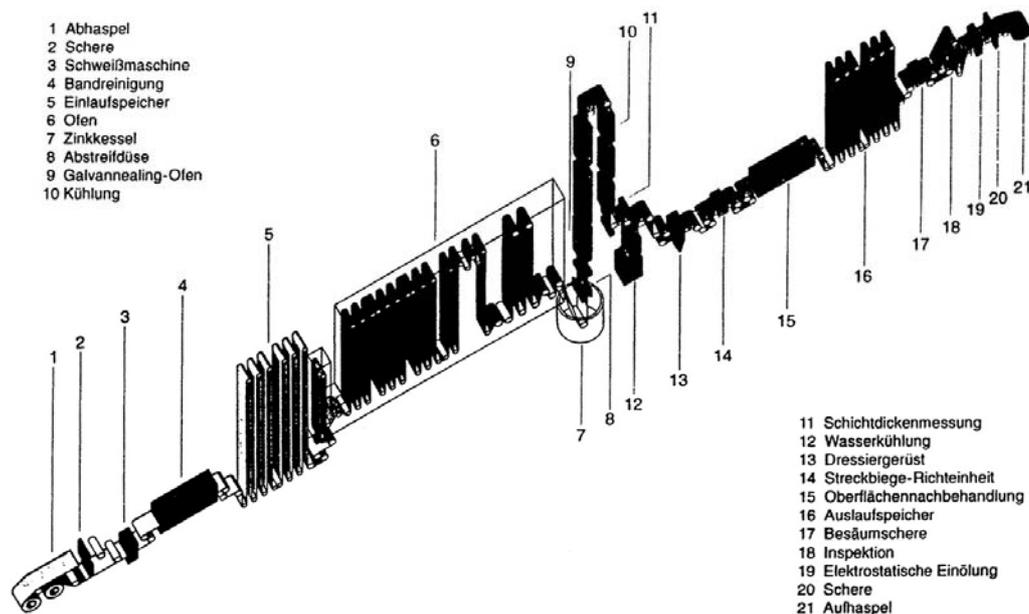
Die Veredlung kann einseitig oder zweiseitig und hierbei mit unterschiedlichen Beschichtungen erfolgen. Neben Metallüberzügen aus reinen Metallen wie Zink und Aluminium haben Legierungsüberzüge zunehmend an Bedeutung gewonnen. Beispiele hierfür sind Schmelztauchüberzüge aus Zink/Aluminium und Zink/Eisen sowie elektrolytisch abgeschiedene Überzüge aus Blei/Zinn und Zink/Nickel. Die Dicke der metallischen Überzüge reicht von 2,0 bis 45 µm, die der organischen Beschichtungen von 1 bis 200 µm.

Neben den Verfahren zur metallischen Veredlung hat die Bandbeschichtung mit organischen Stoffen Bedeutung erlangt. Unterschieden wird zwischen der Beschichtung mit Lacken oder Kunststoffdispersionen bzw. Kunststofffolien.

### Schmelztauchverfahren

Schmelztauchveredlungsanlagen arbeiten als Einzweck- oder Mehrzweckanlagen. Bei Mehrzweckanlagen können im Wechsel auch mehrere Metallüberzugsarten aufgetragen werden. Der Behandlungsteil von Schmelztauchveredlungsanlagen ist beispielhaft an einer Feuerverzinkungslinie (Abbildung 10 Nr. 6 - 15 ) dargestellt:

- Durchlaufofen zur rekristallisierenden Wärmebehandlung (6)
- Veredlungsteil mit beheiztem Zinkkessel und Einstellung der Dicke der Metallauf-  
lage (7 bis 9),
- Kühlung und Nachbehandlung durch Luft und Wasser (10 bis 12),
- Nachwalzen zur Herstellung einer definierten Oberflächenrauigkeit und Einstellung  
der mechanischen Eigenschaften (13 bis 15).



**Abbildung 10:** Schema einer Feuerverzinkungslinie

Oberflächenveredelte Produkte erfordern eine unterschiedliche chemische Nachbehandlung, die vor allem dem zusätzlichen temporären Korrosionsschutz dient und eine Vorbehandlung für die anschließende Fertigungsstufe bedeuten kann. Typische Nachbehandlungsvarianten sind:

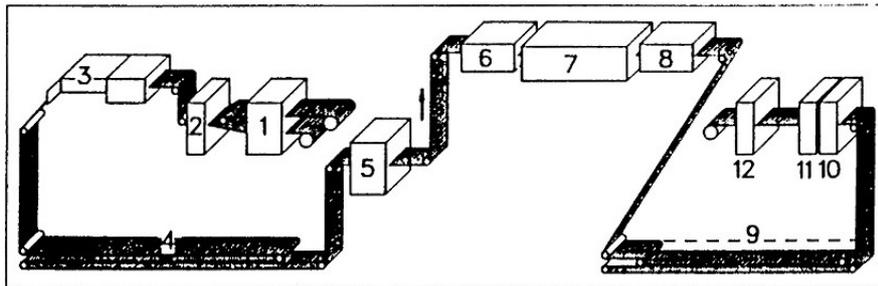
- Einölen,
- Phosphatieren,
- Chromatpassivieren ohne oder mit Einölen,

- Versiegeln.

### Elektrolytische Beschichtung von Flachprodukten

Der Aufbau einer kontinuierlichen elektrolytischen Veredlungsanlage ist in Abbildung 11 dargestellt. Kaltgewalzte Bänder tragen auf der Oberfläche Fremdstoffe wie Walzabrieb, Emulsions- und Korrosionsschutzöle, die durch Reinigung auf Restbeläge von 5 bis 10 mg/m<sup>2</sup> vermindert werden müssen. Die Bandvorbehandlung besteht aus einem mehrstufigen Prozess:

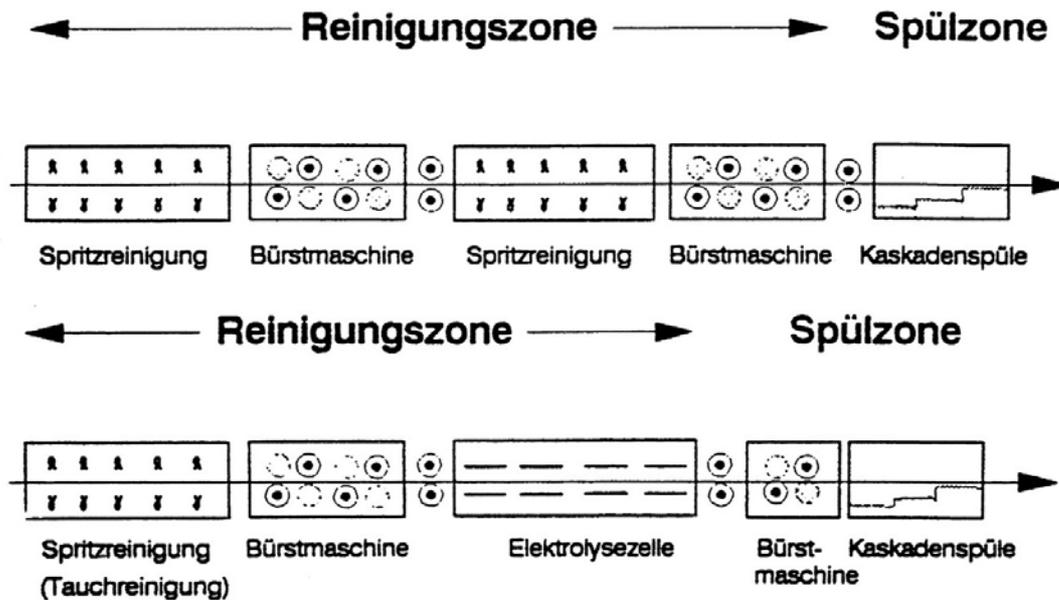
- alkalische Reinigung mit Spritz- und Bürstenbehandlung,
- elektrolytische Entfettung,
- Beizen.



1 Abwicklergruppe	5 Streckrichter	9 Auslauf-Bandspeicher
2 Schweißmaschine	6 Beizer	10 Besäumschere
3 Alkalische Reinigung	7 Elektrolyt. Veredlung	11 Einölmachine
4 Einlauf-Bandspeicher	8 Nachbehandlung	12 Aufwicklergruppe

**Abbildung 11:** Vereinfachter Aufbau einer kontinuierlichen elektrolytischen Veredlungsanlage für Stahlband

Zur Oberflächenreinigung werden wässrige Reinigungsmittel eingesetzt. Einer chemischen Behandlung folgt eine elektrolytische Entfettung. Das Abwasser darf keine organisch gebundenen Halogene, die aus Löse- und Reinigungsmitteln stammen, enthalten. Zur chemischen Vorentfettung haben sich daher weitgehend alkalische Reiniger durchgesetzt. Die Wirkung der alkalischen Reinigung wird durch Spritzen und Bürsten und durch Erwärmung bis auf Temperaturen von etwa 80 °C verstärkt. Abbildung 12 zeigt Varianten von Reinigungslinien zur Bandentfettung. Die kurzlebigen Prozessbäder reichern sich mit Ölen und Fetten sowie mit sonstigen suspendierten Rückständen an, die eine Badpflege erfordern. Der Verbrauch an Reinigungsmitteln ist wesentlich von der Art und Stärke der Oberflächenverschmutzung abhängig. In der Regel liegt er zwischen 2 bis 10 g/m<sup>2</sup>.



**Abbildung 12:** Reinigungslinien von Bandbeschichtungsanlagen

Die verwendeten alkalischen Reiniger bestehen aus Buildern und Tensiden. Builder sind Hydroxide, Silikate, Phosphate (Ortho-, Pyro- und Polyphosphate), Silikate, Borate und Carbonate, deren Wirkungen und Wirkungsbereiche in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

Alkalien	hoher pH-Wert Verseifung Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit
Silikate	gutes Schmutztragevermögen Inhibierung des Metallangriffs Silikatschichtbildung
Phosphate	Pigmentschutzentfernung Komplexierung von Ca/Mg-Ionen Phosphatschichtbildung
Borate und Carbonate	Puffersystem Zusatz zu schwachalkalischen Produkten pH-Wert-Stabilisierung

**Tabelle 3:** Wirkungen anorganischer Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln zur Bandentfettung

Tenside besitzen eine besondere Bedeutung für die Reinigung von Bändern mit organischen Oberflächenrückständen, mit denen eine Entfettung der Oberfläche bis zur Wasserbenetzbarkeit erreicht werden kann. Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Tenside ist ihre biologische Abbaubarkeit. Zur Aktivierung der Oberflächen werden Komplexbildner wie Polyphosphate, Alkanolamine, Polycarbonsäuren, Polyoxycarbonsäuren und Phosphonate verwendet. Das Abwasser darf keine organischen Komplexbildner enthalten, die einen DOC-Abbaugrad nach 28 Tagen von 80 % nicht erreichen. Daher finden Chelatbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure und ihre Na-Salze (EDTA) keine Anwendung.

Eine zweckmäßige anlagentechnische Maßnahme ist die Anwendung mehrstufiger Reinigungsanlagen. Eine Standzeitverlängerung ist durch eine geeignete Badpflege wie durch die Abtrennung und Ausschleusung aufschwimmender Öle und Fette zu erreichen, doch

sind der Wirksamkeit dieser Maßnahmen durch chemische Reaktionen, Eintrag von Emulgatoren und Verseifung von Fetten Grenzen gesetzt. Die elektrolytische Entfettung beseitigt die noch auf dem Behandlungsgut verbleibenden Restverunreinigungen. Stand der Technik ist die Entfettung von Kohlenstoffstählen und auch von nichtrostendem Stahl durch anodische Entfettung unter Verwendung cyanidfreier Lösungen. Die verwendeten Elektrolyte enthalten in jedem Fall Natriumhydroxid und -silikat bzw. -phosphat. Es handelt sich dabei in der Regel um die gleichen Chemikalien, die auch als alkalische Reiniger eingesetzt werden. Einflussgrößen und Maßnahmen zur Optimierung der Reinigung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Reinigerkomponenten	gezielte Auswahl hochalkalische Reiniger sind für kurze Reinigungsvorgänge erforderlich Einsatz nur biologisch abbaubarer Tenside
Konzentration der Lösungen	Einstellung innerhalb der empfohlenen Spanne ständige Badkontrolle erforderlich Ziel: Konzentration ausreichend für die Reinigung und so niedrig wie möglich
Temperatur	mit steigender Temperatur verbesserte Reinigung bei hohen Temperaturen hohe Wärme- und Verdampfungsverluste Ziel: Ermittlung der optimalen Temperatur
Spüle	Minimierung des Wasserverbrauchs und Optimierung der Spülung durch Kaskadenspüle
Badpflege	Ölabscheidung, Separatoren, Filtration, Magnetabscheider

**Tabelle 4:** Einflussgrößen und Maßnahmen zur Optimierung der Reinigung

Verzunderte und angerostete Teile müssen nach der Entfettung gebeizt werden. Hierzu wird das vorbehandelte Band in elektrolytischen Beizen für die nachfolgende Verzinkung aktiviert.

Bevor anschließend galvanisiert wird, werden die Werkstücke zur Entfernung alkalischer Elektrolytrückstände in der Regel dekapiert, d. h. sie werden in eine verdünnte Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Tetrafluoroborsäure) getaucht.

Nach der Reinigung und Dekapierung gelangt das Band in den Beschichtungsteil. Der Beschichtungsteil besteht aus mehreren Elektrolysezellen, deren Anzahl nach dem Durchsatz der Anlage gewählt wird.

Die elektrolytischen Beschichtungsanlagen erfordern eine sorgfältige Auswahl der verwendeten Elektrolyte, die Wahl eines geeigneten Ansatzwassers und eine Badpflege, um die Anreicherung störender Badbestandteile zu verhindern. Zum Ansetzen der Elektrolyte reicht in der Regel weiches Rohwasser mit einer maximalen Härte bis 2 mval/l oder entkarbonisiertes Wasser. Um Trübungen zu vermeiden, sind die möglichen Reaktionen insbesondere von Härtebildnern mit Inhaltsstoffen der Elektrolyte wie beispielhaft die Bildung von Calciumfluorid in flusssäurehaltigen Lösungen zu berücksichtigen.

Die Zusammensetzung der Elektrolyte und die Betriebsbedingungen schwanken in Abhängigkeit von den gestellten Anforderungen und dem Durchsatz der Anlagen in weiten Grenzen. **Tabelle 5** zeigt eine Auswahl der Zusammensetzungen und Betriebsbedingungen wesentlicher elektrolytischer Bäder.

Art der Beschichtung	Typ der Lösung	Typische Inhaltsstoffe der Elektrolytbereiche		pH-Wert	Temperatur [°C]
		Bestandteil	[g/l]		
Nickel	matt	Nickelsulfat (NiSO <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	330	1,5-4,5	45-65
		Nickelchlorid (NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	45		
		Borsäure	38		
	Glanzvernickelung	Nickelsulfat (NiSO <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	330	3,0-4,5	50-65
		Nickelchlorid (NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	45		
		Borsäure	38		
	Hartvernickelung	Nickelsulfat (NiSO <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	180	5,6-5,9	43-60
		Aluminiumchlorid	25		
		Borsäure	30		
Chrom	Glanzverchromung	Chromsäure	250	-	39-49
		Schwefelsäure	2,5		
	Hartverchromung	Chromsäure	250	-	52-63
		Schwefelsäure	2,5		
Zink	sauer	Zinksulfat	180	1,5-4,5	25-55
		Zinkchlorid	14		
		Borsäure	12		
	neutral	Zinkchlorid	71	4,8-5,8	21-35
		Kaliumchlorid	207		
	cyanidisch	Zinkcyanid	61	> 13,0	20-40
		Natriumcyanid	42		
Natriumhydroxid		79			
Zinn	alkalisch	Natriumstannat	100	-	80-85
		Natriumhydroxid	10		
	sauer	Zinnsulfat	60	-	20-30
		Phenolsulfat Säure	60		
		β-Naphthol	2		
		Zinnchlorid			
Zinnfluorid					

**Tabelle 5:** Zusammensetzung elektrolytischer Bäder- und Betriebsdaten der elektrolytischen Oberflächenbeschichtung.

Zink ist bei der Oberflächenbeschichtung von Stahl von Bedeutung. Zur Oberflächenveredlung von Stahlband, Rohren und Drähten in automatischen Anlagen erfolgt die Zinkabscheidung aus schwefelsauren Elektrolyten. **Tabelle 6** enthält Angaben über die Zusammensetzung und Betriebsbedingungen zweier üblicher Elektrolyte zur Band- und Drahtverzinkung.

Inhaltsstoffe der Elektrolyten und Betriebsparameter	Maßeinheit	Elektrolyt	
		I	II
<b>Bestandteil:</b>			
Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	g/l	380	350
Metallisches Zink Zn	g/l	87	80
Natriumsulfat $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	g/l	72	-
Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	g/l	61	-
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	g/l	-	30
<b>Arbeitsbedingungen:</b>			
pH-Wert		3,0 bis 4,0	3,0 bis 4,5
Temperatur	°C	57 bis 65	38 bis 55

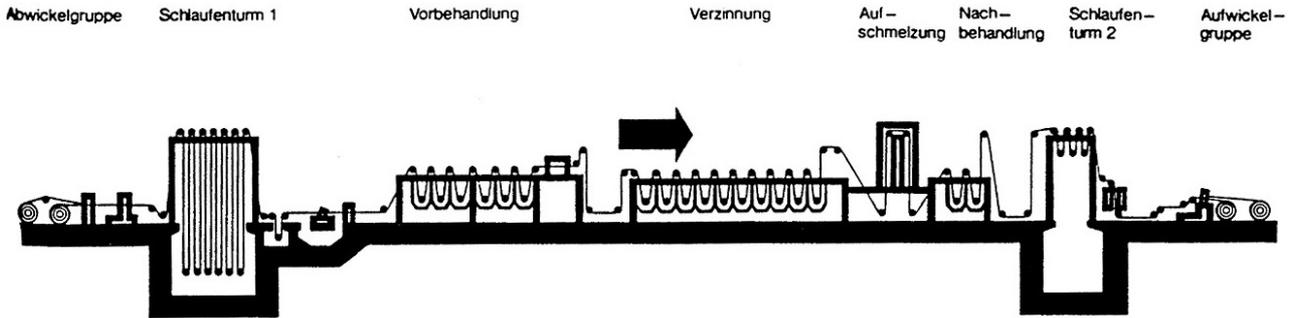
**Tabelle 6:** Sulfatelektrolyte für die Band- und Drahtverzinkung

Für die Bandstahlbeschichtung ist die Zink-Nickel-Abscheidung wegen ihrer erhöhten Korrosionsbeständigkeit von Bedeutung. **Tabelle 7** zeigt Badparameter für saure Zink-Nickel-Beschichtungen.

Parameter	Maßeinheit	Zink-Nickel sauer	Zink-Nickel alkalisch
Zn	g/l	30-40	6-12
Ni	g/l	20-30	0.7-1.5
Zn/Ni	l	1,1-1,4	6,0 - 7,1
$NH_4Cl$	g/l	240-270	-
NaOH	g/l	-	100-130
Temperatur	°C	38-43	20-32

**Tabelle 7:** Zusammensetzung von Zink-Nickelelektrolyten

Die zur elektrolytischen Verzinnung angewandten Verfahren zur Herstellung von verzinnem Feinstblech (Weißblech) unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der eingesetzten Elektrolyte. Dabei werden alkalische und saure Elektrolyte auf anorganischer und organischer Säurebasis unterschieden. Auf Zinn(II)-sulfat basierende Elektrolyte sind auch heute noch in großem Umfang im Einsatz. Zur Vermeidung der Zinnoxidation werden diesen Elektrolyten Kresolsulfonsäure oder Phenolsulfonsäure und zur Glättung der Niederschläge  $\beta$ -Naphthol und Gelatine oder andere organische Zusätze zugegeben. Die bisher in der Stückverzinnung eingesetzten Fluorboratelektrolyte haben wohl auch wegen der Anwendbarkeit höherer Stromdichten in der Weißblecherzeugung Eingang gefunden. Abbildung 13 zeigt das Schema einer elektrolytischen Verzinnungsanlage sowie den Schnitt durch eine Verzinnungszelle.



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung einer Beschichtungslinie zur Herstellung von Weißblech

Den Behandlungszonen mit chemischen Lösungen sind Abstreif- und Bürsteneinrichtungen sowie mehrstufige Spülbehälter nachgeschaltet, um verbliebene Reste der Behandlungslösungen zu entfernen. Dies ist erforderlich, um eine wirksame Trennung der Behandlungsbäder zu erzielen und eine Fleckenbildung und Fehlstellen auf dem Behandlungsgut zu verhindern.

Oberflächenveredelte Produkte werden vielfach einer chemischen Nachbehandlung unterzogen, die einem zusätzlichen temporären Korrosionsschutz dient und auch bereits eine Vorbehandlung für die anschließende Fertigungsstufe bedeuten kann. Typische Nachbehandlungsvarianten sind:

- Aufbringen von Korrosionsschutzölen,
- Lackieren,
- Phosphatieren,
- Phosphatieren und Einölen,
- Phosphatieren und Nachspülen mit Chromsäure,
- Chromatpassivieren,
- Chromatpassivieren und Einölen.

Bei der Phosphatierung bildet sich eine grob- bis feinkristalline Zinkphosphatschicht, die Korrosionsschutz bietet, der jedoch in vielen Fällen durch eine zusätzliche Nachbehandlung verbessert werden muss. Zinkphosphatschichten haben eine gute Adsorptionsfähigkeit für Öle und Fette, wodurch die Umformbarkeit erleichtert wird. Zinkphosphatschichten bilden einen guten Haftvermittler für Lackierungen.

Das Chromatieren umfasst chemische und elektrolytische Verfahren, bei denen die Metalloberfläche vorzugsweise durch Tauchen mit chromsäurehaltigen Lösungen in Berührung gebracht wird, um anorganische Deckschichten zu bilden. Diese Schichten schließen zum Beispiel in Phosphatschichten auftretende Poren. Die Chromatpassivierung durch Aufspritzen erzeugt einen Chromatfilm, der einen zeitlich begrenzten Korrosionsschutz gegen Feuchtigkeitsangriff bei Transport und Lagerung des Materials gewährleistet.

Abwasser fällt bei der Oberflächenveredlung insbesondere in folgenden Behandlungsstufen an:

- Entfettung und Reinigung,
- Spülstrecken nach der Schwefelsäure- und Salzsäurebeize und der Dekapierung,
- Spülung nach der elektrolytischen Veredlung.

Schwefel- und Salzsäurebeizen können in Anlagen zur kontinuierlichen Oberflächenveredlung unmittelbar regeneriert oder in Abwasserbehandlungsanlagen behandelt werden. Der mittlere Spülwassergebrauch liegt bei 0,5 bis 1 l Spülwasser je m<sup>2</sup> galvanisierter Oberfläche.

### **Elektrolytische Beschichtung von Draht**

Die elektrolytische Oberflächenbeschichtung von Draht erfolgt wie die entsprechende Oberflächenveredlung von Flachstahl. Die wichtigsten elektrolytischen Verfahren in der Drahtveredlung sind:

- Verzinnung,
- Verkupferung,
- Vernickelung.

In geringerem Umfang wird Draht auch verzinkt, verchromt und vermessingt. Stahldraht wird auch mit Edelmetallen beschichtet, doch werden diese Arbeitsschritte nicht in der Stahlindustrie durchgeführt.

### **Kunststoffbeschichtung**

In Deutschland werden jährlich etwa 800 000 t organisch beschichtetes Band und Bleche hergestellt.

Flüssigbeschichtungen sind auf der Basis von Polyester, Polyurethan, Polyvinylchlorid und Polyvinylidenfluorid aufgebaut. Neben Flüssigbeschichtungen werden in weit geringerem Umfang auch Folien eingesetzt. Dabei werden Polyvinylchlorid- und Polyvinylfluorid-Folien auf einen mit Heißluft aktivierten Kleber aufgewalzt. Zum Oberflächenschutz können auf das lackierte oder laminierte Material verklebbare Polyethylenschutzfolien aufgebracht werden.

Als Trägerwerkstoffe werden zunehmend mit Zink, Zink-Aluminium- und Zink-Nickel-Legierungen überzogene Flachprodukte verwendet.

Die Reinigung der Träger entspricht den Vorstufen der beschriebenen Schmelztauch- und elektrolytischen Verfahren. Nach dem Reinigen wird die Bandoberfläche bei Temperaturen unter 40 °C unter Druck spritzphosphatiert und/oder -chromatiert. Anschließend wird das Band mit vollentsalztem Wasser gespült und ggf. nachpassiviert. Die Chromat- oder Phosphatschicht verbessert neben dem Korrosionsschutz des Gesamtsystems auch die Haftung der nachfolgend aufgetragenen Kunststoffbeschichtung. Vor dem Einlaufen des Bandes in die Beschichtungsstation wird die Vorbehandlungsschicht im Heißluftstrom getrocknet.

In der ersten Beschichtungsstation wird der Grundlack (Primer) durch verschiedene Walzen ein- oder beidseitig aufgetragen. Die Trocknung des Bandes erfolgt zwischen 200 und 240 °C. Das mit Luft und Wasser gekühlte Band läuft dann in die zweite Beschichtungsstation, in der der Decklack aufgetragen und zwischen 240 und 260 °C eingebrannt und

durch Luft und Wasser gekühlt wird. Abwasser fällt bei der Kunststoffbeschichtung ausschließlich in der Bandvorbehandlung und bei der Kühlung des beschichteten Bandes an.

### 2.1.2 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Das Abwasser aus der Eisen- und Stahlerzeugung enthält mit Ausnahme bestimmter Emulsionen aus der Kaltumformung und des sanitären Abwassers nur anorganische Inhaltsstoffe und Feststoffe wie Zunder und Stäube. Eine Übersicht zeigt Tabelle 8.

Roheisen- erzeugung	Stahl- Erzeugung	Formgebung	Oberflächen- Veredlung
CSB Feststoffe (Möller- und Koksteilchen u.a.) Eisen Blei Kupfer Nickel Zink Cyanid	CSB Feststoffe (Eisenoxide, Zu- schlagstoffe u.a.) Eisen Blei Chrom Nickel Zink	CSB Kohlenwasserstoffe Feststoffe (Zunder) Eisen Stickstoff aus Nitrit Phosphor Fluorid Chrom Chrom (VI) Nickel Zink	CSB Kohlenwasserstoffe Feststoffe Phosphor Eisen Blei Chrom Chrom (VI) Kupfer Nickel Zink Zinn Fluorid Cyanid

**Tabelle 8:** Relevante Inhaltsstoffe des Abwassers

## 2.2 Abwasservermeidungsverfahren und Abwasserbehandlungsverfahren

### 2.2.1 Maßnahmen zur Abwasservermeidung

Entsprechend den Allgemeinen Anforderungen des Teils B ist die Schadstofffracht im Abwasser so gering zu halten, wie dies nach Prüfung der Verhältnisse im Einzelfall durch folgende Maßnahmen möglich ist:

1. Weitergehende Kreislaufführung des Prozesswassers aus den Gaswäschern sowie des sonstigen Prozesswassers,
2. Wiederverwendung von Prozesswasser,
3. Schlackengranulation mittels Prozesswasser oder Kühlwasser,
4. Nutzung des verschmutzten, von befestigten Flächen abfließenden gesammelten Niederschlagswassers,
5. Mehrfachnutzung von Spülwasser mittels geeigneter Verfahren wie Kaskadenspülung oder Kreislaufspültechnik mittels Ionenaustauscher,
6. Rückgewinnung oder Rückführung von dafür geeigneten Badinhaltsstoffen aus Spülbädern in die Prozessbäder,
7. Verminderung des Austrags von Inhaltsstoffen aus Behandlungsbädern der Oberflächenveredlung mittels geeigneter Verfahren wie Spritzschutz und Abstreifen,

8. Badpflege zur Verlängerung der Standzeiten mittels geeigneter Verfahren wie Membranfiltration, Ionenaustauscher oder Elektrolyse.

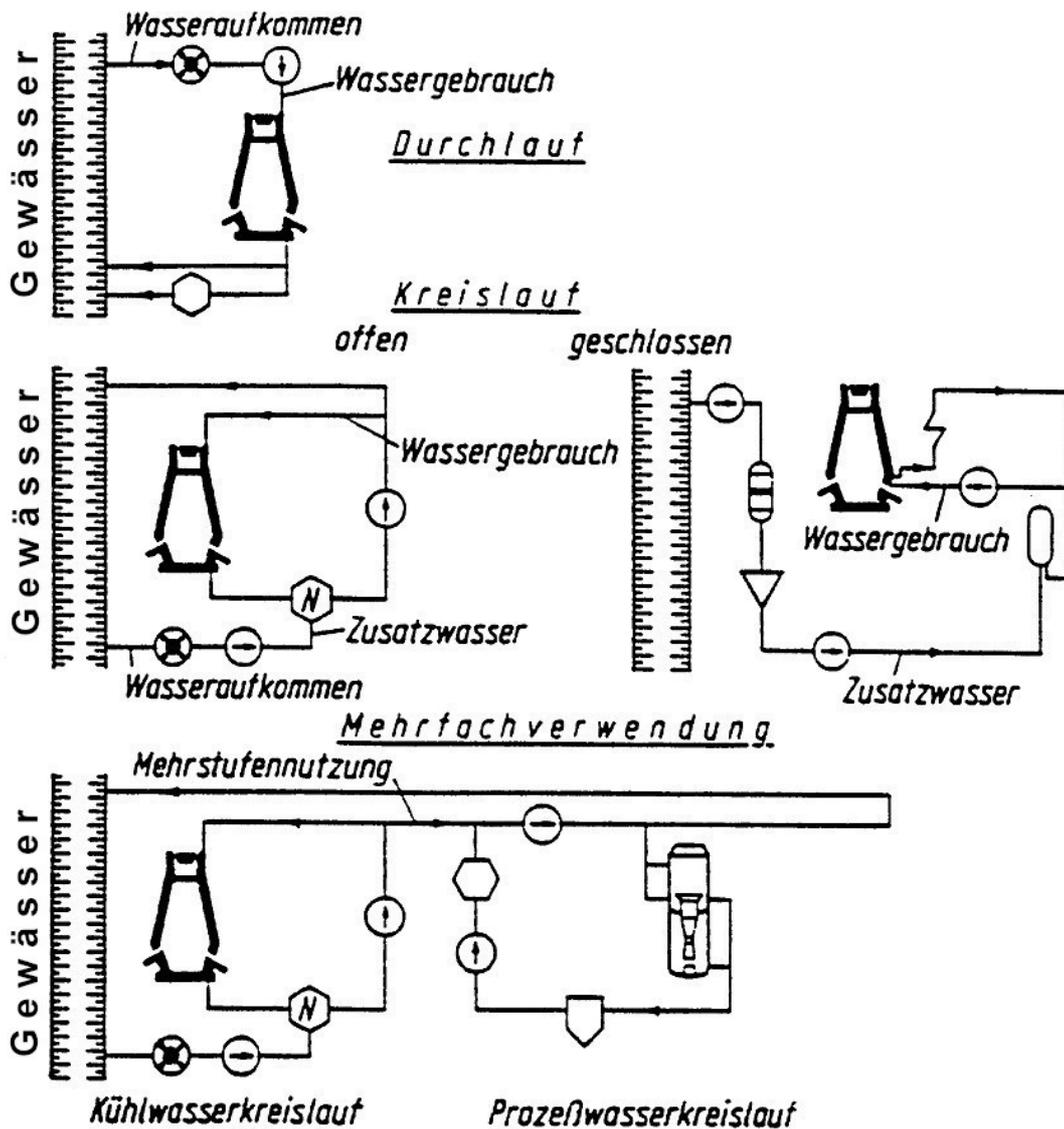
Ziel der allgemeinen Anforderungen ist es, den Einleiter zu einer systematischen, durch die Behörden nachvollziehbaren Überprüfung und Umsetzung des diesbezüglichen technischen Potentials zu veranlassen. Die o.g. möglichen Maßnahmen (Prüfkriterien) konkretisieren die in § 3 Abs. 1 der Abwasserverordnung aufgeführten Maßnahmen und präzisieren den für den Einleiter zu fordernden Prüfumfang. Die Erfüllung der allgemeinen Anforderungen beinhaltet, dass der Nachweis im Sinne des Teils B des Anhangs 29 erbracht wird. Die technischen Möglichkeiten zur Verwirklichung der allgemeinen Anforderungen befinden sich in ständiger Entwicklung. Eine erneute Überprüfung der Anforderungen nach Teil B ist dann erforderlich, wenn ein Wasserrechtsbescheid neu erteilt oder grundlegend angepasst wird.

In der Stahlindustrie wird zum größten Teil (90 %) Niederschlagswasser als Prozess- und Kühlwasser eingesetzt und dieses mehrfach genutzt. Schwerpunkte zur Mehrfachnutzung von Wasser sind:

- Einsatz geschlossener Kühlsysteme an Hochöfen und in Elektrostahlwerken,
- Kreislaufführung von Prozesswasser zur Gasreinigung und zur Warmumformung,
- Kreislaufführung von Spül- und Spritzwasser in der Oberflächenbehandlung,
- Mehrstufennutzung von Kühl- und Prozesswasser in den gleichen oder in Reihe versorgten Anlagen.

Durch die Einführung von Kreisläufen für Kühl- und Prozesswasser durchläuft das Wasser zur Zeit fast acht mal den Produktionsprozess, bevor es als Abwasser ausgeschleust wird.

Grundsaltungen zur Mehrfachverwendung von Wasser mit den hierfür wichtigsten Verfahren der Kreislauf- und Mehrstufennutzung sind in Abbildung 14 dargestellt. In einem Kreislauf wird das Wasser mehrfach an der gleichen Stelle genutzt, bei der Mehrstufennutzung werden mehrere Gebrauchsstellen und auch Kreisläufe in der Rangfolge ihrer betrieblichen Güte- und Temperaturanforderungen in Reihe geschaltet.



**Abbildung 14:** Durchlauf und Mehrfachverwendung von Wasser durch Kreisläufe und Mehrstufennutzung

Eine Mehrstufennutzung kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass geringfügig mit Feststoffen belastetes Wasser aus dem Prozesswasserkreislauf eines Warmwalzwerkes als Zusatzwasser für den Prozesswasserkreislauf der Sekundärkühlung einer Stranggießanlage verwendet wird. Ebenso kann das Abschlämmwasser der Kreisläufe von Stranggießanlagen oder Warmwalzwerken entsprechend den Betriebserfordernissen zur thermischen Behandlung von Schlacken verwendet werden.

Eine Senkung des Wassereinsatzes und des Abwasseranfalls kann je nach den Besonderheiten des Einzelfalles durch prozessintegrierte Maßnahmen erreicht werden. Prozessintegrierte Maßnahmen erfordern in der Regel umfassende Änderungen des Produktionsprozesses:

- Ersatz nasser durch trockene Verfahren,
- Schaffung prozessintegrierter Kreisläufe und Mehrstufennutzungen,

- mechanische und physikalisch-chemische Aufbereitung von Prozesslösungen bzw. -bädern.

Ein Beispiel ist der Ersatz von Nassabscheidern durch Trockenfilter zur Abgasreinigung.

Abwasser aus Sinteranlagen, der Roheisenentschwefelung sowie der Rohstahlerzeugung darf nicht in ein Gewässer eingeleitet werden (Teil B Abs. 1). Für bestehende Anlagen die vor dem 01.08.2002 rechtmäßig im Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, darf abweichend von Teil B, Abs. 1 bei Rohstahlerzeugung Abwasser aus der Gasreinigung anfallen.

### **Offene Kreisläufe**

Bei offenen Kreisläufen steht das Kreislaufwasser mit der Atmosphäre in Berührung. Es wird zwischen Kühlwasserkreisläufen und Prozesswasserkreisläufen, bei denen das Wasser in unmittelbarer Berührung mit dem Produkt steht, unterschieden. Das Abwasser aus der Abflutung indirekter Kühlsystem fällt unter den Anwendungsbereich des Anhangs 31 der Abwasserverordnung.

Der Betrieb wärmebelasteter Kühl- und Prozesswasserkreisläufe ist ohne Wasseraustrag technisch nicht möglich. In offenen Kreisläufen werden Stoffe über das Einsatzwasser und durch den Prozess eingetragen, deren Konzentration durch Verdunstung erhöht wird. Diese Stoffe müssen aus dem System ausgeschleust werden. Dies erfolgt vor allem durch

- Ableitung von Abwasser,
- Austrag über Schlämme,
- Mehrstufennutzung.

Prozesswasser ist weitgehend im Kreislauf zu führen. Die Realisierung einer weitgehenden Kreislaufführung des Prozesswassers erfordert eine Prüfung der zu ergreifenden Maßnahmen im Einzelfall.

Vom Prozesswasser zu unterscheiden sind Prozesslösungen (Konzentrate, Halbkonzentrate) der Kaltumformung und der Oberflächenveredlung.

### **Geschlossene Kreisläufe**

Geschlossene Kreisläufe werden ausschließlich zur Wärmeübertragung und zum Wärmetransport eingesetzt. Derartige Systeme werden praktisch abwasserfrei betrieben. Typische Beispiele für den Einsatz geschlossener Kühlwasserkreisläufe sind die Mantelkühlung moderner Hochöfen und die Kokillenkühlung von Stranggießanlagen. Das Abwasser von geschlossenen Kühlwasserkreisläufen fällt unter den Anwendungsbereich des Anhangs 31 der Abwasserverordnung.

### **Mehrstufennutzung**

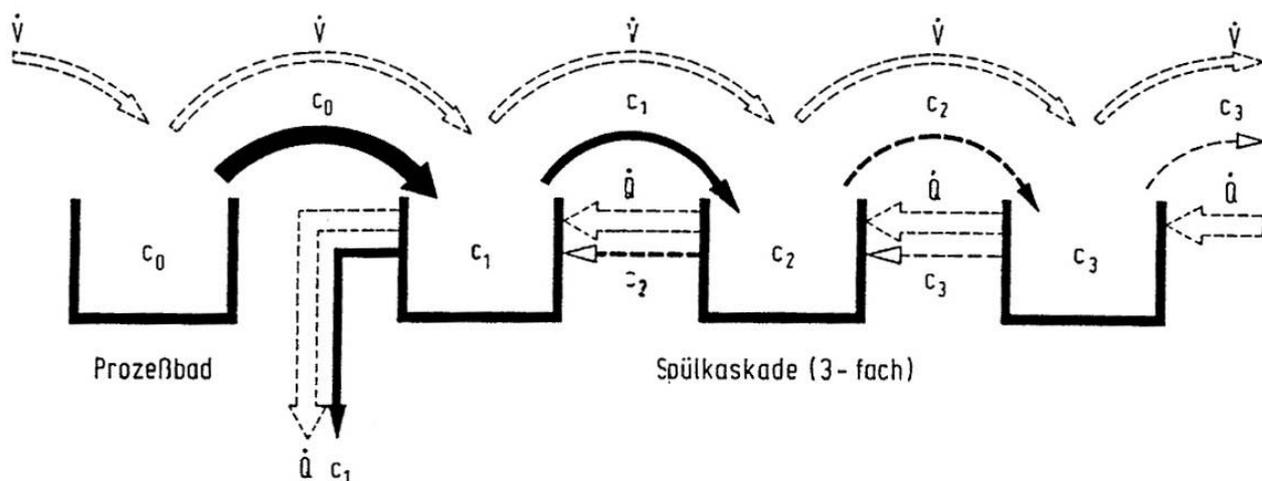
Die Mehrstufennutzung (Kaskadennutzung) ist die mehrmalige nacheinander folgende Nutzung von Wasser im Durchlauf oder im Kreislauf an verschiedenen aufeinanderfolgenden Nutzungsstellen in einem Umlauf. Hierfür kommen im Einzelfall in Betracht:

- Weiterverwendung von Prozesswasser,

- Schlackengranulation mittels Prozesswasser, Kühlwasser,
- Mehrfachnutzung von Spülwasser mittels geeigneter Verfahren, wie Kaskadenspülung.

Bei der Mehrstufennutzung unterscheidet man zwischen Mehrstufennutzung innerhalb der Produktionseinheit und zwischen verschiedenen Produktionseinheiten. Kennzeichnende Beispiele für die Mehrstufennutzung innerhalb einer Produktionseinheit sind die Reihenschaltung von Kühlelementen, z. B. am Hochofen, und Hintereinanderschaltung von Spülstufen in der Oberflächenveredlung.

Die Mehrstufennutzung in der Oberflächenveredlung durch Anwendung einer Kaskadenspülung ist ein Mittel zur Verminderung des Abwasseranfalls (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Kaskadenspülung einer Oberflächenveredlungsanlage

Eine Mehrstufennutzung zwischen verschiedenen Produktionseinheiten bedeutet die wasserwirtschaftliche Verkettung unterschiedlicher Anlagen. Beispiele hierfür sind die Nutzung von im Kreislauf geführtem Kühlwasser als Einsatzwasser für Prozesswasserkreisläufe oder die Nutzung der Abschlämung aus Prozesswasserkreisläufen zur Schlackengranulation. Eine nach abgestuften Temperatur- und Qualitätsanforderungen ausgerichtete Mehrstufennutzung verringert die Menge des Einsatz- und Abwassers. Es ist jedoch zu beachten, dass betriebliche Schwierigkeiten und Änderungen in einer Stufe sich auf alle nachfolgenden Systeme und sich ändernde Anforderungen an das Einsatzwasser auf alle vorgelagerten Stufen auswirken können.

### Sonstige Verfahren

Weitere Maßnahmen zur Verminderung der Abwasserfracht im Einzelfall kommen bei Anlagen zur Oberflächenbehandlung und -veredlung in Betracht:

- Verminderung der Verschleppung von Prozesslösungen in das Spülwasser,
- Rückgewinnung von Beizlösungen durch Regeneration,
- Rückgewinnung von Elektrolyten mit Rückführung in die Prozessbäder,
- Kreislaufspültechnik mittels Ionenaustauscher,

- Badpflege zur Verlängerung der Standzeiten mittels geeigneter Verfahren wie Membranfiltration, Ionenaustauscher oder Elektrolyse.

Maßnahmen zur Verminderung der Ausschleppverluste sind das Abstreifen, das Abbürsten und ein geeigneter Spritzschutz.

Durch Aufbereitung und Regeneration der Beizlösungen ist es möglich,

- die Neutralisation der Beizkonzentrate und damit den mit diesem Prozess verbundenen Schlammanfall zu vermeiden,
- Neutralisationsmittel einzusparen,
- den Restsäuregehalt der aufbereiteten Beizlösungen zu nutzen,
- die Abwasserfracht wesentlich zu vermindern.

Zur Regeneration von schwefelsauren Eisenbeizen wird die Vakuumkristallisation und zur Behandlung von Salzsäurebeizkonzentraten das Sprühröstverfahren angewandt. Beim Sprühröstverfahren wird der Wasseranteil vollständig verdampft und das entstehende Eisenchlorid thermisch zu Eisenoxid und Salzsäure gespalten. Das Verfahren ermöglicht auch eine begrenzte Rückführung des Kondensats als Spülwasser. Salzsäure Beizlösungen werden zum Teil auch von der chemischen Industrie zur Aufarbeitung zurückgenommen.

Die Regeneration der zum Beizen höher nickel- und chromlegierter Stähle verwendeten Beizlösungen aus Salpeter- und Flusssäure befindet sich derzeit in der anwendungstechnischen Erprobung. Untersucht wird der Einsatz der Elektrodialyse, des bei der Regeneration von Salzsäurebeizen bewährten Sprühröstverfahrens, der Flüssig-Flüssigextraktion mit Tributylphosphat, der Fluoridkristallisation sowie der Retardation. Näher betrachtet werden das Sprühröstverfahren sowie die Elektrodialyse. Bei der Elektrodialyse werden die in der Beizlösung enthaltenen Metalle als Hydroxide gefällt, wobei Fluorid und Nitrat in Lösung bleiben. Nach Filtration wird die gewonnene HF/HNO<sub>3</sub>-Salzlösung in einer Elektrodialysezelle in Kaliumhydroxid und eine HF/HNO<sub>3</sub>-Lösung getrennt.

Anlagen zur Oberflächenveredlung verfügen über Standspülen, in denen ein erheblicher Teil der ausgeschleppten Elektrolyte zurückgehalten wird. Standspülen werden mit dem Ziel eingesetzt, die Elektrolyte soweit anzureichern, bis sie zum Ausgleich der Verdampfungsverluste in die Elektrolysezelle zurückgeleitet werden können. Die Konzentration in der Standspüle erreicht in der Regel 10 bis 30 % der Elektrolytbadkonzentration, so dass vor der Rückführung eine Anreicherung, z. B. durch Verdampfung, erforderlich wird.

### **2.2.2 Abwasserbehandlung**

Prozesswasser wird durch Behandlungsverfahren soweit aufbereitet, dass es weiterhin genutzt oder als Abwasser eingeleitet werden kann. Verfahren zur Behandlung von Abwasser sind:

- Sedimentation,
- Neutralisation,
- Flockung,

- Fällung,
- Elektroflotation,
- Ultrafiltration,
- Umkehrosmose,
- Ionenaustausch,
- Verdampfung.

Daneben werden auch andere Verfahren wie Strippen, Flotation und Kristallisation angewandt.

Der wesentliche Teil des Prozesswassers kommt aus der Warmumformung und wird durch mechanische Behandlungsverfahren wie Sedimentation und Filtration behandelt.

### 2.2.2.1 Roheisenerzeugung

Die Hochofengasreinigung erfolgt durch trockene Gasreinigung (Wirbler, gegebenenfalls mit Staubsack) und nachgeschalteter zweistufiger Wäsche (Druckzonenwäscher und Hochdruckwäscher). Der weitaus größte Teil der Feststoffbeladung des Hochofengases wird bereits im Druckzonenwäscher abgeschieden. Der Ablauf des Hochdruckwäschers ist nur gering belastet, so dass er im Druckzonenwäscher genutzt wird (Mehrstufennutzung). Die Behandlung des Ablaufs aus dem Druckzonenwäscher erfolgt überwiegend in Rundklärbecken unter Zugabe von Flockungsmitteln (z.B. anionische Polyelektrolyte, Mischpolymerisate) oder in Schlammkontaktanlagen. Das Prozesswasser der Hochofengasreinigung wird im Kreislauf geführt und so behandelt, dass Korrosion sowie Ab- und Anlagerungen vermieden werden. Dabei kann es erforderlich werden, die Konzentration der im Kreislaufwasser durch Verdunstung angereicherten und mit Staub eingetragenen Erdalkalien zu begrenzen, den pH-Wert des Kreislaufwassers zu korrigieren und/oder Härtebildner zu stabilisieren. Besondere Beachtung kommt dabei dem Zink-Kohlensäuregleichgewicht und der Ausfällung von Zinkcarbonat zu. Um eine gezielte Ausfällung des Zinkcarbonates zu erreichen, kann z. B. CO<sub>2</sub> vor dem Einlauf in die Sedimentationsstufe in einer Vorbelüftung unter alkalischen Bedingungen gestrippt werden.

Abhängig von der Erzeugung und den Betriebsbedingungen des Hochofens werden mit dem Hochofengas gasförmiges Dicyan und Alkalicyanide ausgetragen, die im Hochofengaswaschwasser gelöst werden. Die Erzeugung von Gießereirohisen, Hämatitrohisen, Ferrosilizium und Ferromangan ist mit steigender Cyanbildung verbunden. Die Massenkonzentration von Dicyan und cyanidhaltigen Verbindungen im Hochofengas steigt an, je näher die Zonen hoher Temperatur an der Gicht liegen. Cyanid liegt im Hochofengaswaschwasser als gelöstes Cyanid oder als Schwermetallcyanokomplex vor. Zur **Entcyanisierung** von Hochofengaswaschwasser bieten sich folgende Möglichkeiten an:

- Strippen,
- Oxidation,
- katalytische Oxidation,
- biochemischer Abbau,
- Komplexierung des freien Cyanids,
- Addition von Cyanid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe,

- Cyanhydrinreaktion (z.B. Addition von Cyanid an Formaldehyd).

Das überwiegend angewandte Verfahren zur Entcyanisierung von Hochofengaswaschwasser ist die Zugabe von Formaldehyd zum Umlaufwasser. Dabei wird freies und leicht freisetzbare Cyanid zu relativ stabilem Glykonitril (Cyanhydrinreaktion) umgesetzt.

Der bei der Behandlung von Gaswaschwasser des Hochofens abgeschiedene Schlamm kann mit Vakuumdrehfiltern oder, vor allem bei Neuanlagen, durch Filterpressen entwässert werden. Die Anordnung zusätzlicher Eindicker vor der Filtration, die Zugabe von Polyelektrolyten sowie Vollmantelzentrifugen zur Schlammentwässerung haben sich nicht bewährt.

### **Schlackengranulation**

Hüttensand wird durch Wassergranulation schmelzflüssiger Hochofenschlacke erzeugt. Dabei werden die Verfahrensstufen Granulation im Spritztopf, Entwässerung des Hüttensandes und Verladung unterschieden. Die bisher eingesetzten Granulationsverfahren unterscheiden sich vor allem in der gewählten Entwässerung des Hüttensandes und in der Verladung. Die Entwässerung erfolgt in Filterbecken (OCP-System), Entwässerungssilos, Filterbunkern mit integrierter Beladung oder einer Filtertrommel (INBA-Verfahren).

Bei der Schlackengranulation werden neben Wasserdampf auch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid freigesetzt. Granulationsanlagen sind deshalb mit einem Schwadenkamin ausgerüstet, in dem der aus der Granulierung aufsteigende Dampf mit Kaltwasser kondensiert wird. Die Kondensate und das Entwässerungswasser werden im Kreislauf geführt.

#### **2.2.2.2 Stahlerzeugung**

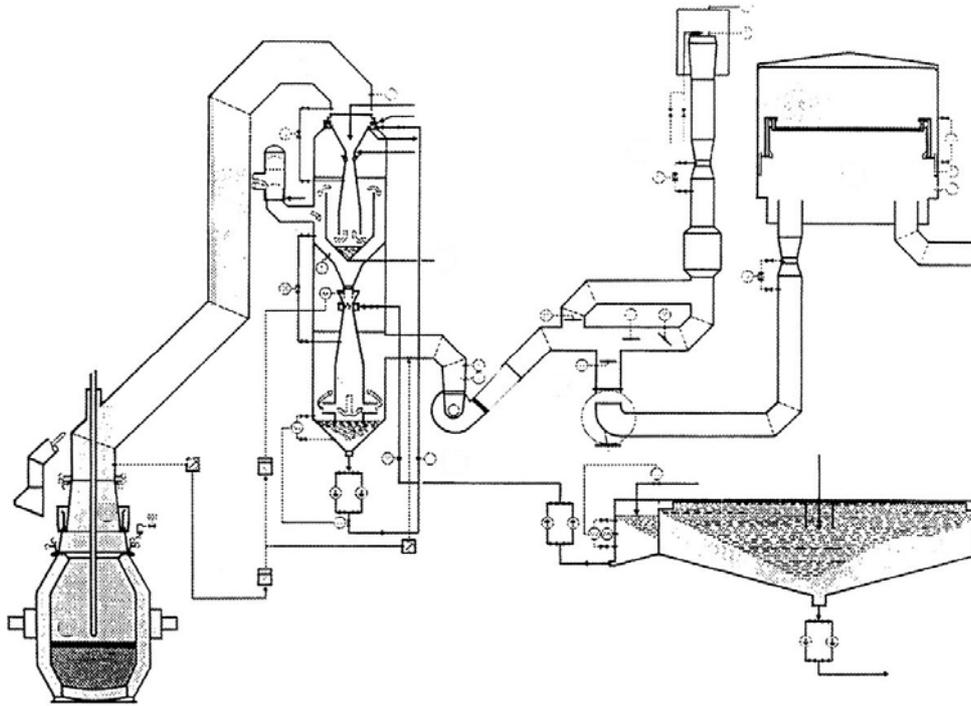
Das bei der Sauerstoffblasstahlerzeugung entstehende Abgas wird nass oder trocken entstaubt. Auch bei einer trockenen Abgasreinigung ist Wasser zur Abgaskühlung erforderlich. Das Prozesswasser der Nassentstaubung wird in Sauerstoffblasstahlwerken im Kreislauf geführt (Abbildung 16).

Die Behandlung des Prozesswassers erfolgt in der Regel zweistufig. Zur Grobabscheidung werden Hydrozyklone, Staubklassierer oder mit hoher Oberflächenbeschickung beaufschlagte Abscheider eingesetzt, in denen der grobkörnige Anteil abgeschieden wird. Die abgetrennte Grobkornstufe kann z. B. in einem Rechenklassierer oder in einem baulich mit einem Abscheider verbundenen Kratzbandförderer entwässert werden, wobei Restfeuchten um etwa 10 % erreicht werden.

Die Abscheider werden überwiegend als Rundklärbecken ausgebildet. Zur Verbesserung der Prozesswasserreinigung werden Flockungsmittel zugegeben und durch die dabei stattfindende Entkarbonisierung wird die Häufigkeit der Abschlammung vermindert. Zur Entwässerung des in der zweiten Reinigungsstufe anfallenden Schlammes werden vorrangig Vakuumdrehfilter in Zellenbauweise eingesetzt, wobei Restfeuchten des Filterkuchens zwischen 25 und 40 % erreicht werden. Filterpressen gewinnen zunehmend Bedeutung, da geringere Restfeuchten erreicht werden.

In der Sekundärmetallurgie wird Wasser z. B. zur Entstaubung von AOD-Konvertern (Argon-Oxygen-Decarburization), Pfannenöfen, bei der Vakuumbehandlung und beim Heiß-

flammen benötigt. Bei der Kreislaufführung dieses Prozesswassers werden mechanische Behandlungsverfahren mit Flockung und Filtration angewandt.



**Abbildung 16** Nasse Abgasreinigung in einem Sauerstoffblasstahlwerk

Nach Teil B Absatz 1 dieses Anhangs darf Abwasser aus der Rohstahlerzeugung nicht in ein Gewässer eingeleitet werden. Für vorhandene Einleitungen von Abwasser aus Anlagen, die vor dem 1. August 2002 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, darf bei der Rohstahlerzeugung Abwasser aus der Gasreinigung anfallen.

### 2.2.2.3 Stranggießen und Warmumformung

In Stranggießanlagen und Warmwalzwerken wird je nach der gegebenen Wassernutzung zwischen Kühl- und Prozesswasser unterschieden.

Das Prozesswasser nimmt bei der Berührung mit den Walzen und dem Walzgut Walzzunder und Öl auf. Das Prozesswasser aus Stranggießanlagen und Warmwalzstraßen wird überwiegend im Kreislauf geführt. Zur Behandlung des mit Wärme, ungelösten Stoffen und Kohlenwasserstoffen belasteten Prozesswassers hat sich eine mehrstufige Behandlung als die technisch zweckmäßigste Lösung erwiesen. Hierbei sind im Kreislauf die Verfahrensschritte

- Grobreinigung durch Abscheider- und Absetzanlagen,
- Feinreinigung durch Kies-, Zweischicht- oder Anschwemmfilter,
- Kühlung des Wassers durch Verdunstung

üblich.

Bei der Grobreinigung werden grober Zunder und Kohlenwasserstoffe soweit zurückgehalten, dass in der anschließenden Feinreinigung Störungen vermieden werden. Auch werden in unmittelbarer Nähe der Anfallstellen häufig kleinere Abscheider zur Zurückhaltung von Grobzunder angeordnet, der sich sonst in den Spülrinnen absetzen oder Erosionen verursachen könnte.

Zur Feinreinigung des in den Absetzanlagen vorgeklärten Prozesswassers werden überwiegend Kiesfilter, aber auch Zweischicht- und Anschwemmfilter verwendet. Zweischichtfilter verfügen über eine Füllung aus Kies und Anthrazitkohle.

Die Verdunstungsverluste müssen durch Zusatzwasser ersetzt werden. Eine Zugabe von Frischwasser ist bei wärmebelasteten Kühl- und Prozesswasserkreisläufen auch deshalb erforderlich, um Korrosionen sowie An- und Ablagerungen durch Anreicherung von Wasserinhaltsstoffen zu vermeiden. Gleichzeitig muss in der Regel Wasser aus den offenen Kreislaufsystemen abgeleitet werden. Die Obergrenze der Eindickung wird im Allgemeinen durch Neutralsalze (Chlorid und Sulfat) oder durch Härtebildner bestimmt.

Das Prozesswasser der Sekundärkühlung von Stranggießanlagen wird in gleicher Weise wie das Prozesswasser aus Warmwalzwerken behandelt.

Bei der Warmfertigung von Rohren wird derzeit der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) durch den Einsatz von Betriebs- und Hilfsstoffen wie zum Beispiel vegetabilen und mineralischen Ölen und Fetten, Natriumseifen, Cellulosekleister, Graphit, Festschmierstoffen, organischen Additiven sowie Emulgatoren bestimmt. Die Auswahl und der Einsatz dieser Kühl- und Schmiermittel bieten Möglichkeiten zur Reduzierung des CSB.

#### **2.2.2.4 Kaltumformung**

Bei der Kaltumformung entsteht Abwasser im Zusammenhang mit dem Beizen der metallischen Oberflächen und dem Schmieren und Kühlen des Walzgutes. Die Oberflächenbehandlung durch Beizen wird in den entsprechenden Abschnitten im Zusammenhang mit der kontinuierlichen Oberflächenveredlung beschrieben.

Als Kühlschmiermittel werden Öl- und Öl-in-Wasser-Emulsionen verwendet. Grundöle sind naphthenische oder paraffinische Mineralöldestillate oder vegetabile Fettöle. Zur Bildung der Öl-in-Wasser-Emulsion finden überwiegend anionische und nichtionogene Emulgatoren Verwendung. Die Ölkonzentration der Öl-in-Wasser-Emulsionen liegt zwischen 1 und 25 %. Bei bestimmten Walzbedingungen kann das Grundöl überwiegend oder auch vollständig aus natürlichen Fettölen bestehen. Zur Minderung der Reibung und des Verschleißes werden auch Schmierstoffe eingesetzt, in denen das Mineralöl durch synthetische Produkte ersetzt wurde, denen besondere Additive zum Korrosionsschutz, als Antischäummittel und zum Schutz gegen den biologischen Abbau zugegeben werden.

Walzöle und Kühlschmiermittel werden heute ausschließlich im Kreislauf geführt. Die Einrichtungen der Umlaufsysteme richten sich nach der Art der eingesetzten Phasensysteme. Umlaufsysteme sollten dabei so flexibel ausgestaltet sein, dass verschiedene Verfahrenskombinationen möglich sind. Zur Pflege der Hilfsstoffe werden Abscheider, Separatoren, Magnetabscheider, Bandfilter, Anschwemmfilter, Flockungsverfahren und Umkehrosmose eingesetzt.

Gebrauchte Ölemulsionen können einstufig ohne Emulsionsspaltung durch Ultrafiltration oder zweistufig mit Emulsionsspaltung und anschließender Phasentrennung behandelt

werden. Beim zweistufigen Verfahren wird die Emulsion durch Zugabe von Salzen, Säuren, organischen Demulgatoren oder thermisch durch indirekte Verdampfung gespalten. Die Wirksamkeit der Chemikalien kann durch physikalische Verfahren wie Erwärmen verbessert werden. Die durch Spaltung vorbehandelte Ölemulsion muss in eine Öl- und Wasserphase getrennt werden, wobei ggf. auch Schlamm anfällt. Hierzu bieten sich folgende Verfahren an:

- Sedimentation,
- Belüftung und Sedimentation,
- Koaleszenzabscheidung,
- Separation,
- Adsorption,
- Flotation,
- Elektroflotation,
- Mikrofiltration.

Bei den beiden letztgenannten Verfahren ist eine Emulsionstrennung auch ohne vorherige Spaltung möglich.

#### **2.2.2.5 Kontinuierliche Oberflächenveredlung**

##### **Schmelztauchverfahren**

Die kontinuierliche Feuerverzinkung wird vorwiegend zur Oberflächenveredlung von Breitband eingesetzt. Die Werkstoffoberfläche wird gereinigt, im Durchlaufofen gegläht und anschließend feuerverzinkt. Nach der Verzinkung werden die Bänder beölt oder chromatiert. Abwasser fällt nur in der Vorbehandlung an. Die Abwasserbehandlung entspricht der bei der elektrolytischen Beschichtung.

##### **Elektrolytische Beschichtung**

Das Abwasser fällt bei der Entfettung, beim Spülen nach dem Beizen und nach der elektrolytischen Oberflächenveredlung an.

Die Standzeit alkalischer **Entfettungsbäder** kann durch Öl-Skimming-Vorrichtungen, mechanische Filtration oder durch Ultrafiltration verlängert werden. Das gereinigte Prozesswasser kann in die Entfettung zurückgeführt werden. In manchen Fällen reicht der Einsatz von Abscheidern aus, in denen Öle und Fette an die Oberfläche aufschwimmen und Schwerstoffe sedimentieren. Eine optimierte Kreislaufführung macht eine weitgehend abwasserfreie Vorbehandlung möglich (Abbildung 17).

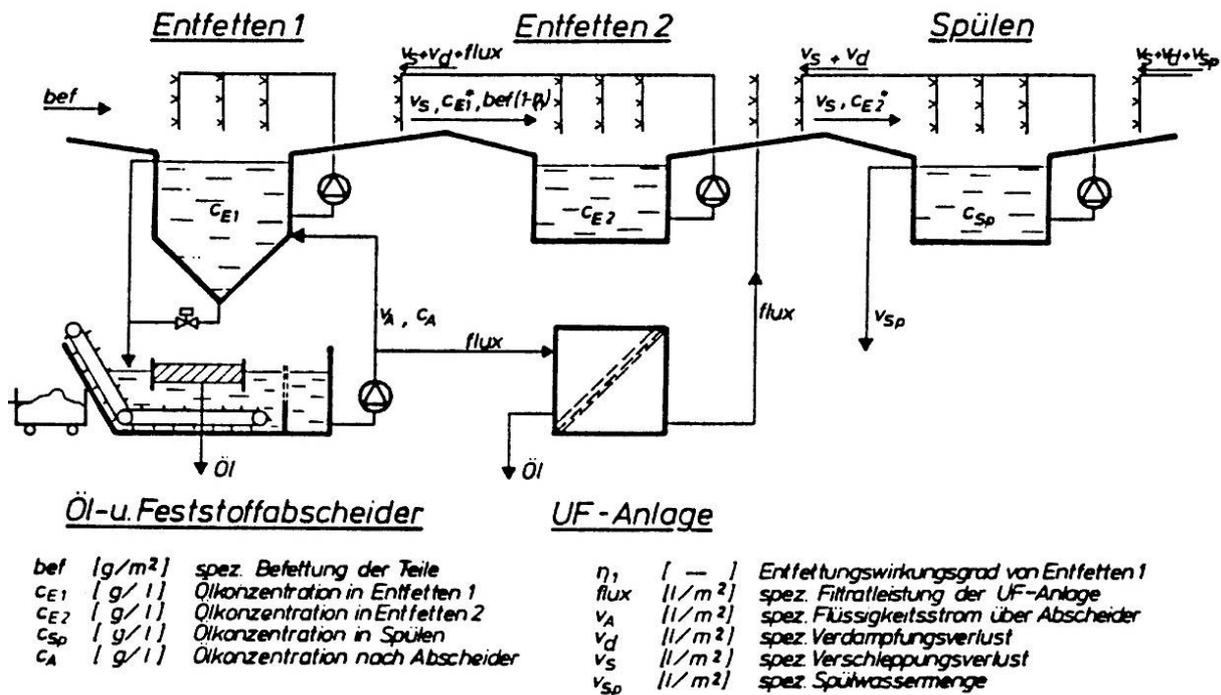


Abbildung 17: Kreislaufführung einer 2-Stufen-Entfettung in Kaskadenschaltung

Für die Regeneration von **Beizbädern** zur Säurerückgewinnung werden u. a. Vakuumkristallisationsverfahren (bei Schwefelsäure) und das Sprühröstverfahren (bei Salzsäure) eingesetzt. Beim Sprühröstverfahren wird der Wasseranteil vollständig verdampft und das entstehende Eisenchlorid thermisch zu Eisenoxid und Salzsäure gespalten. Das Verfahren ermöglicht auch eine begrenzte Rückführung von Spülwasser. Die Badverschleppung kann z. B. durch

- Abtropfen,
- Abquetschen,
- Abstreifen (Düsen und Bürsten),
- Abblasen,
- Absaugen

wesentlich gesenkt werden. Zu diesen Maßnahmen gehören auch der Spritzschutz, die Badzusammensetzung und die Badpflege. Den Bädern sind mehrere Spülschritte nachgeschaltet, in der Regel in Anordnung einer Standspüle mit Konzentratrückführung und einer Kaskadenspülung im Gegenstrom. Das Spülwasser der letzten Spülstufe kann durch Einsatz von Ionenaustauschern im Kreislauf geführt werden. Beim Betrieb der Prozessbäder bei höheren Temperaturen ersetzt das Spülwasser die Verdunstungsverluste.

Bei der **Oberflächenbehandlung** von Stahl sind im Abwasser je nach Oberflächenbeschichtung z.B. Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn zu erwarten.

Die Standzeit der Bäder kann durch folgende Maßnahmen verlängert werden:

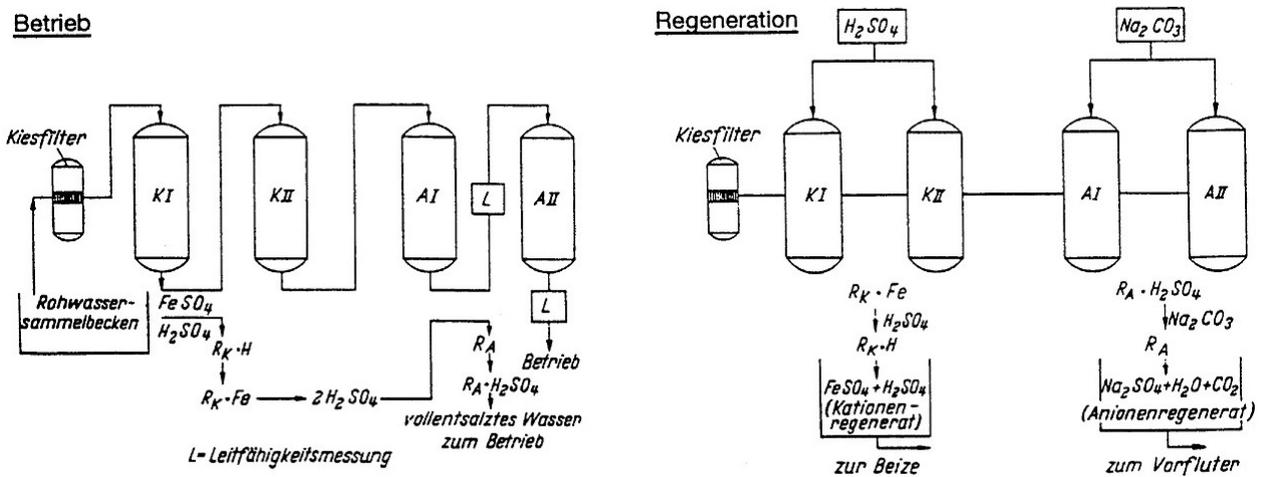
- Verminderung von Ausschleppverlusten, z. B. durch Spritzschutz und Abstreifen,

- thermische Optimierung der Prozesslösungen durch Erwärmen und Kühlen,
- Entfernen von Verunreinigungen z. B. durch Filtrationsverfahren.

Die verbrauchte Chromsäure wird teilweise auch unter Einsatz von Ionenaustauschern zurückgewonnen und wieder eingesetzt.

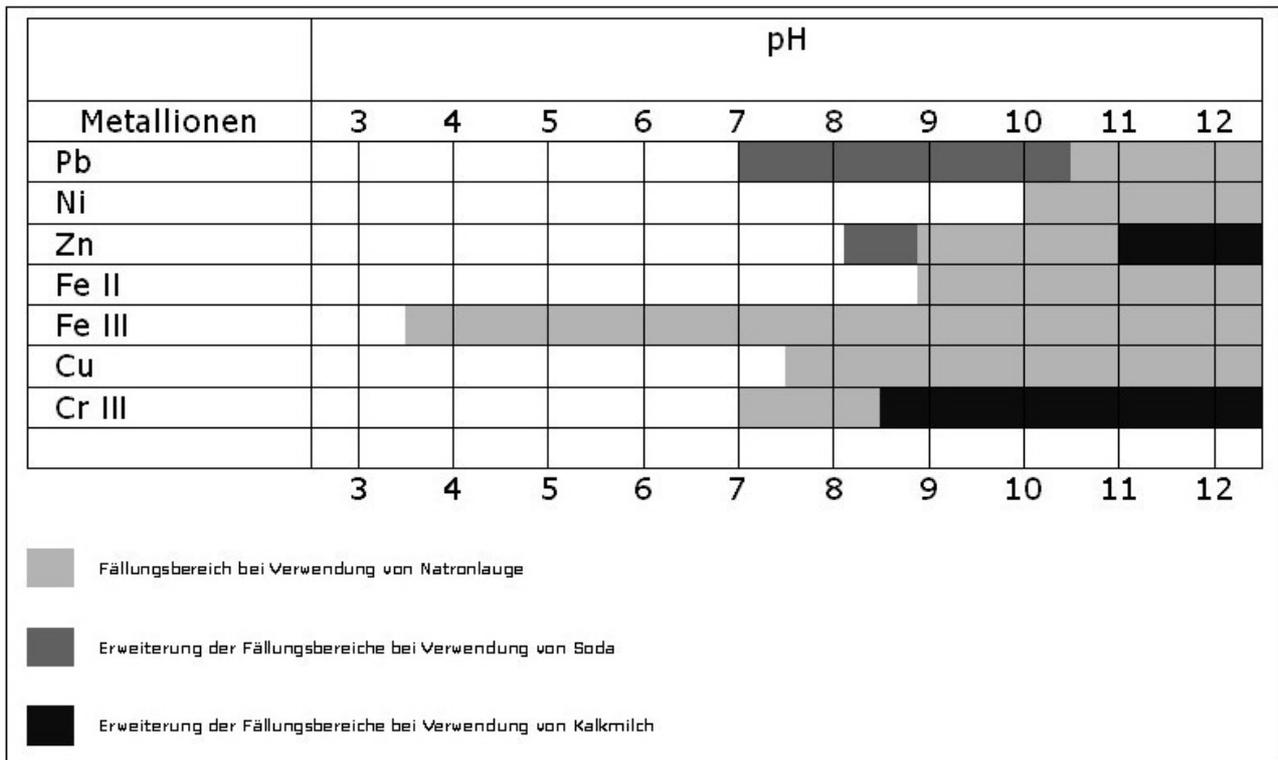
Durch den Einsatz von Spülwasserkreisläufen in Verbindung mit Ionenaustauschern können die zu behandelnde Abwassermenge und somit die Schadstofffracht erheblich reduziert werden.

In Abbildung 18 ist ein Anwendungsbeispiel zur Behandlung von Beizereispülwasser einschließlich der Rückführung von Badinhaltsstoffen dargestellt. Das behandelte Reinwasser wird in das letzte Spülbad und das Regenerat der Kationenaustauscher in die Beize zurückgeführt.



**Abbildung 18:** Ionenaustauscheranlage im Spülwasserkreislauf einer Eisenbeize

Bei der Metallfällung sind je nach eingesetztem Fällungsmittel die in Abbildung 19 dargestellten pH-Bereiche zu beachten. Zur Chromatentgiftung eignen sich im sauren Bereich Natriumdisulfat und im alkalischen Bereich Natriumdithionit und Eisen(II)-verbindungen. Bei Anwendung von Eisen(II)-verbindungen ergibt sich ein wesentlich höherer Schlamm-anfall, so dass dieses Verfahren nur bei kleineren Chrom(VI)-konzentrationen eingesetzt werden sollte.



**Abbildung 19:** pH-Bereich zur Metallfällung

### Kunststoffbeschichtung

Abwasser fällt bei der Kunststoffbeschichtung beim Entfetten, Phosphatieren, Chromatieren sowie bei der Kühlung des beschichteten Bandes an.

Das Tauchlackieren ist abwasserfrei. Inhaltsstoffe des Abwassers sind im Wesentlichen Säuren, Laugen, Alkaliphosphate, Fluorid, Beizlösungen und Schwermetalle. Nitrit- und chromathaltiges Abwasser ist getrennt zu erfassen und vorzubehandeln. Zur Vermeidung unnötiger Aufsalzungen sollten alkalisches und saures Abwasser in separaten Auffangbecken gesammelt und zur gegenseitigen Neutralisation genutzt werden. In der anschließenden Schlussneutralisation werden die Metalle als Hydroxid gefällt.

### 2.3 Abfallverwertung und Abfallbeseitigung

Die bei der Behandlung von Prozesswasser und Abwasser der Roheisen- und Stahlerzeugung anfallenden produktionsspezifischen Abfälle sind:

- Schlamm aus der Hochofengaswaschwasserreinigung,
- Grob- und Feinschlamm aus der Primärabgasreinigung von Sauerstoffblasstahlwerken,
- Schlamm aus der Sekundärmetallurgie,
- Zunder und Zunderschlämme,
- Fällungsschlamm,
- Schlamm aus der Oberflächenveredlung.

Der Schlamm aus der Wäsche des Hochofengases wird überwiegend deponiert oder zur Herstellung von Spezialroheisen verwendet. Durch den Einsatz von Hydrozyklonen kann die Recyclingrate dieses Schlammes wesentlich erhöht werden.

Zunder und Zunderschlamm, die bei der Behandlung von Prozesswasser aus der Warmumformung und des Rückspülwassers aus Filteranlagen dieses Betriebsbereiches anfallen, werden fast vollständig über die Sinteranlagen in die Roheisenerzeugung zurückgeführt. Der Wiedereinsatz von ölhaltigem Walzzunder und Walzzunderschlamm in Sinteranlagen ist durch den Ölgehalt begrenzt. Das Öl aus Walzzunder und Walzzunderschlamm kann in Drehrohröfen abgebrannt werden.

Schlacken werden durch eine geeignete metallurgische Prozessführung, durch thermische und mechanische Behandlung und durch Zusatzstoffe so aufbereitet, dass sie nach vorgegebenen Spezifikationen verwertet werden können. Sie werden werksintern im Hochofen und im Stahlwerk oder extern, z.B. im Straßen- oder Wasserbau, für Anschüttungen und zur Stabilisierung von Deponien eingesetzt. Stahlwerksschlacke wird bei geeigneter Zusammensetzung auch als Düngemittel verwertet.

Bei der Herstellung von Elektro Stahl werden Schlacken erzeugt, deren Eigenschaften im Hinblick auf ihre spätere Nutzung durch die Einsatzstoffe, die Prozessführung, die Wärmebehandlung und mechanische Aufbereitung beeinflusst werden. Wichtige Einsatzgebiete sind der Straßen- und Wegebau und der Wasser- und Erdbau.

### **3 Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind**

#### **3.1 Hinweise für die Auswahl der Parameter**

Der **chemische Sauerstoffbedarf** (CSB) ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe. Mit dem CSB werden auch schwer abbaubare organische Stoffe erfasst. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

**Eisen** wurde begrenzt, weil es als Hauptbestandteil des Stahls in den verschiedenen Herstellungsstufen auch ins Abwasser gelangen kann.

**Stickstoff aus Nitrit (NO<sub>2</sub>-N)** wurde aufgenommen, da dieser Parameter im Abwasser enthalten sein kann, wenn nitrit-/nitrat-haltige Beizlösungen oder Gleitmittel bei der Kaltumformung bzw. Kaltfertigung von Rohren eingesetzt werden. Nitrit ist bereits in geringen Konzentrationen gegenüber Wasserorganismen toxisch. Nitritstickstoff ist ein Teil des Gesamtstickstoffes und damit ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

**Phosphor, gesamt** wurde aufgenommen, weil er als Pflanzennährstoff das Algenwachstum fördert. Phosphor ist in vielen Gewässern limitierender Faktor für die Eutrophierung. Phosphorverbindungen werden bei der Metalloberflächenbehandlung und bei der Kaltumformung bzw. Kaltfertigung von Rohren eingesetzt. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

**Kohlenwasserstoffe** werden bei der Eisen- und Stahlerzeugung in Form von Ölen und Fetten als Schmiermittel und Betriebsstoffe eingesetzt. Sie liegen in gelöster, emulgierter oder ungelöster Form vor und können die Gewässerbeschaffenheit in verschiedener Hinsicht beeinträchtigen.

**Fluorverbindungen** werden bei der Kaltumformung bzw. Kaltfertigung und beim Beizen von legiertem Stahl eingesetzt und gelangen auch als Flusssäure ins Abwasser. Die Einleitung in das Gewässer ist deshalb zu begrenzen.

**Die Metalle Blei, Chrom, Chrom (VI), Kupfer, Nickel, Zink und Zinn** werden durch die Einsatzstoffe als Haupt-, Begleit- oder Spurenelemente in die Verfahren eingetragen. Blei, Chrom, Kupfer und Nickel sind auch für die Abwasserabgabe maßgebende Parameter.

**Cyanid** entsteht bei bestimmten pyrometallurgischen Hochtemperaturprozessen unter reduzierenden Bedingungen, z. B. bei der Roheisenerzeugung, und kann bei Anwendung von Gaswäschern in das Abwasser gelangen. Daneben kann Cyanid im Prozesswasser der Schlackengranulation auftreten. Cyanid wurde aufgenommen, weil es toxisch gegenüber Wasserorganismen ist.

**AOX (Adsorbierbare organisch gebundene Halogene)** ist ein Maß für die Summe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene. AOX kann durch Einsatzstoffe in das Abwasser gelangen. Der Vorteil einer Bestimmung als Summenparameter besteht unter anderem darin, dass der Aufwand der Überwachung gegenüber der Bestimmung einer Vielzahl von Einzelstoffen erheblich reduziert wird. Ferner ist AOX ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Die **Giftigkeit gegenüber Fischeiern  $G_{Ei}$**  des Abwassers ist ein Maß für die Schädlichkeit der Abwasserinhaltsstoffe (u.a. Metallionen, Cyanid) gegenüber Fischeiern. Sie ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Hinsichtlich der Überwachung dieses Parameters wird auf § 6 Abs. 4 AbwV hingewiesen.

### **3.2 Hinweise auf Parameter, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen**

Im Einzelfall kann es erforderlich sein, zusätzlich den pH-Wert und die Temperatur des Abwassers zu begrenzen.

## **4 Anforderungen an die Abwassereinleitung**

### **4.1 Anforderungen nach § 7a WHG**

Siehe Anhang 29 zur Abwasserverordnung.

### **4.2 Weitergehende Anforderungen**

Wenn aus Gründen des Gewässerschutzes weitergehende Anforderungen an die Einleitung zu stellen sind, können durch geeignete Maßnahmen, zum Beispiel durch Hinzufügen einer weiteren Reinigungsstufe, geringere Schadstofffrachten erreicht werden.

### 4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen

keine

### 4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen

Die Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24.09.1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (**IVU-Richtlinie**) legt integrierte, medienübergreifende Regelungen für die Genehmigungsverfahren für bestimmte industrielle Tätigkeiten und Anlagen fest. Zu den im Anhang 1 der Richtlinie festgelegten Tätigkeiten und Anlagen gehören auch

- Röst- oder Sinteranlagen für Metallerz einschließlich sulfidischer Erze,
- Anlagen für die Herstellung von Roheisen oder Stahl (Primär- oder Sekundärschmelzung) einschließlich Stranggießen mit einer Kapazität von mehr als 2,5 t pro Stunde,
- Anlagen zur Verarbeitung von Eisenmetallen durch
  - Warmwalzen mit einer Leistung von mehr als 20 t Rohstahl pro Stunde
  - Schmieden mit Hämmern, deren Schlagenergie 50 Kilojoule pro Hammer überschreitet, bei einer Wärmeleistung von über 20 MW
  - Aufbringen von schmelzflüssigen metallischen Schutzschichten mit einer Verarbeitungskapazität von mehr als 2 t Rohstahl pro Stunde,
- Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen durch ein elektrolytisches oder chemisches Verfahren, wenn das Volumen der Wirkbäder 30 m<sup>3</sup> übersteigt.

Die Mitgliedstaaten haben durch diese Richtlinie sicherzustellen, dass die der Richtlinie unterliegenden Anlagen gemäß den besten verfügbaren Techniken (BVT) genehmigt und betrieben werden. Zu den besten verfügbaren Techniken werden von der Kommission BVT-Referenzdokumente (BAT-Reference Documents – BREF) herausgegeben. Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen zum Anhang 29 beschriebenen Techniken sind nach Vorliegen des BREF-Dokuments hinsichtlich der besten verfügbaren Techniken zu prüfen. Das Reference-Document on the application of Best Available Techniques Production of Iron and Steel, Dezember 2001 ist bei der Festsetzung des Standes der Technik zu berücksichtigen.

Die Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (**Wasserrahmenrichtlinie**) ist am 21. November 2001 in Kraft getreten (ABl. EG vom 15.12.2001 Nr. L 331 S. 1). Damit sind prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe als Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) aufgelistet worden. Die Überprüfung, Anpassung und Erweiterung dieser Stoffliste kann neuen Erkenntnissen angepasst werden. Nach Artikel 16 festzulegende Strategien gegen die Wasserverschmutzung werden vom Europäischen Parlament und dem Rat festgelegt. Dies betrifft Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung der prioritären Stoffe sowie zur

Beendigung oder schrittweisen Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten prioritärer gefährlicher Stoffe.

Der Zeitplan für die Beendigung der Emissionen der prioritären gefährlichen Stoffe darf nach Verabschiedung entsprechender Maßnahmen auf europäischer Ebene 20 Jahre nicht überschreiten. Für prioritäre Stoffe zielen die Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung ab.

Folgende Stoffe von der Liste der prioritären Stoffe haben für die Eisen- und Stahlherstellung Bedeutung:

- Nickel (prioritärer Stoff) und Blei (Blei wird von der Kommission noch überprüft, ob es als prioritärer gefährlicher Stoff einzuordnen ist),
- Halogenorganische Verbindungen der Liste der prioritären Stoffe, sowie die mit dem AOX erfassten Halogen organischen Verbindungen.

## **5 Übergangsregelungen und -fristen (§ 7a Abs. 3 WHG)**

Soweit die Anforderungen noch nicht eingehalten sind, muss u.a. entsprechend der IVU-Richtlinie die Errichtung oder Erweiterung der Abwasserreinigungsanlagen unter Berücksichtigung der Planungs- und Ausführungsfristen bis 31. Oktober 2007 abgeschlossen sein.

## **6 Hinweise für die Fortschreibung**

Der Anhang 29 ist fortzuschreiben, sobald erkennbar ist, dass sich der Stand der Technik geändert hat oder die Überwachungsergebnisse eine Anpassung rechtfertigen.

## **7 Literatur**

Statistisches Jahrbuch 2001/2002 der Stahlindustrie. Hrsg.: Wirtschaftsvereinigung Stahl, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 2001

Stahlfibel. Hrsg.: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1992

Lüngen, H. B.; Theobald, W.: Umweltschutz an europäischen Sinteranlagen und Hochöfen. Stahl und Eisen 111 (1991), Nr. 12, S. 97 - 104

Kaskas, A. A.; Hotz, R.; Rasim, A.: Einsatz eines Hybridfilters im Blasstahlwerk. Stahl und Eisen 116 (1996) Nr. 11, S. 105/109

Geiseler, J.: Der Baustoff Elektroofenschlacke - Entstehung, Nutzung, Erfahrungen - Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, H.3. S. 1/8

Philipp, J. A.; Johann, H. P.; Seeger, M.; Brodersen, H. A.; Theobald, W.: Recycling in der Stahlindustrie. Stahl und Eisen 112 (1992) S. 75/86

Schwarz, W.; Furken, L.; Brisberger, R.; Litzke, H.; Petsch, N.: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von schmelztauchveredeltem Band und Blech. Stahl und Eisen 113 (1993) Nr. 5, S. 57 – 65

Imlau, K.-P.; Ehlers, K.-D.; Göklü, S. M.; Mohr, K.-P. und Wolfhard, D.: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von elektrolytisch veredeltem Band und Blech. Stahl und Eisen 113 (1993) Nr. 5, S. 69 – 76

Guinomet, I.: Reinigung von Stahlband vor der Oberflächenveredlung. In: Oberflächenveredlung von Band. Hrsg.: Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf. 1990

Hater, W.: Standzeitverlängerung wässriger Lösungen durch Badpflege. MO Metalloberfläche 48 (1994) Nr. 10

Kurpjoweit, M.: Einsatzmöglichkeiten moderner Zinklegierungselektrolyte. Galvanotechnik 85 (1994) S. 3252/3256

Vogtenrath, G.; Klinge, M.; von Laer, P.; Nabbeffeld-Arnold, E.: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von organisch beschichtetem Band und Blech. Stahl und Eisen 113 (1993) Nr. 5, S. 91/98

Philipp, J. A.; Endell, R.; Möller, J.: The management of wastewater in Steel Technology International. Sterling Publications Limited, London 1994, S. 33 – 38

Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik. 2. Auflage. München, Wien. 1991

Mc Ardle, J. G.; Piccari, J. A.; Thornburg, G. G.: Aquatech Systems pickle liquor recovery process - 68 Washington Steel reduces waste disposal costs and liability. Iron and Steel Engineer 68 (1991) H. 5, S. 39 – 43

Fischer, B.; Rüffer, H.; Duppers, W.; Nagch, G.; Knorre, G.: Entgiftung cyanidhaltigem Gichtgaswaschwassers von Hochöfen. Z. Wasser Abwasser Forsch. 14 (1989), S. 210/17

Knorre, H.; Fischer, J.: Entgiftung von HCN-haltigen Abgasen aus Hochöfen und anderen Hochtemperaturprozessen. Steel & Metal Magazine 26 (1988), S. 937/941  
Theobald, W.; Maas, H.: Rückstände der Eisen- und Stahlindustrie In: Müll-Handbuch. Hrsgb.: Hösel, G.; Bilitewski, B.; Schenkel, W.; Schnurer, H. (Loseblattsammlung).

Philipp, J. A.; Johann, H. P.; Seeger, M.; Brodersen H. A. und Theobald, W. : Recycling in der Stahlindustrie. Stahl und Eisen 112 (1992) Nr. 12, S. 75 – 86

Philipp, J.-A.: Abfallwirtschaft in der Stahlindustrie. Rohstoff Rundschau, Band 46 (1991), Heft 3, S. 64 – 67

Engledow, D.: IISI report on the management of steel plant ferruginous by-products. La Revue de Metallurgie - CIT, 1994, S. 991 – 998

Philipp, J. A.; Theobald, W.: Recycling in the Steel industry. United Nations, Economic Commission for Europe: Seminar on Metallurgy and Ecology, Nancy, 10. - 14. Mai 1993, STEEL/SEM 19/R. 38

Reference document on the application of Best Available Techniques to Production of Iron and Steel (BREF), December 2001, European IPPC Bureau Sevilla, Internet: <http://eippcb.jrc.es/>

Abwasserrecht, 3. Auflage, Bundesanzeiger-Verlag 2003, ISBN 3-89817-285-6

## 8 Erarbeitung der Grundlagen

Die Grundlagen für die Fortschreibung des Anhanges 29 der Abwasserverordnung wurden in einer Arbeitsgruppe von Behörden- und Industrievertretern unter der Leitung von Dr. Hans-Peter Weigel beim Senator für Bau und Umwelt, Bremen erarbeitet.

## 9 Glossar

Abschlammung	Zeitweise oder ständig abgeleitetes eingedicktes Wasser, damit mittels Zusatzwasser eine gewünschte Qualität des Kreislaufwassers eingestellt werden kann.
Agglomerieren	Vereinigung von feinkörnigen Stoffen zu größeren Stücken, z. B. durch Pelletieren, Sintern.
AOD-Verfahren	Sonderfrischverfahren zur Erzeugung höher chromhaltiger Stähle im Konverter mittels Durchblasen eines Argon-Sauerstoffgasgemisches variabler Zusammensetzung durch das Stahlbad (AOD: Argon Oxygen Decarburisation).
Blankstahl	Stabstahl, der gegenüber dem warmgeformten Zustand durch mechanische Oberflächenbearbeitung und/oder spanlose Kaltumformung eine blanke Oberfläche und eine große Maßgenauigkeit erhalten hat.
Blech	Warmgewalztes Flacherzeugnis mit nicht festgelegter Verformung der Kanten, das walzroh oder entzündert in Tafeln unterschiedlicher Form mit einer Mindestbreite von 600 mm geliefert wird. Flacherzeugnisse werden üblicherweise unterteilt in Feinblech und –band mit einer Dicke unter 3 mm und Grobblech und –band über 3 mm.
Bramme	Roherzeugnis, das durch Gießen flüssigen Stahls eine Form mit etwa rechteckigem Querschnitt erhalten hat, oder Halbzeug, das durch Walzen aus Rohbrammen entstanden und für die Umformung in ein Fertigerzeugnis bestimmt ist.
Desoxidation	Verfahren zur Entfernung von überschüssigem Sauerstoff aus dem Frischprozeß aus Stahlschmelzen.

## Eisenhütten-/Stahl-/Walzwerk

In Eisenhüttenwerken wird im Hochofen Eisenerz zu Roheisen verhüttet. Das Roheisen wird im Stahlwerk zu Stahl umgewandelt und vergossen. Der Stahl wird im Walzwerk und in der unmittelbaren Weiterverarbeitung zu Halbzeug oder Fertigerzeugnissen weiterverarbeitet.

Fertigerzeugnis	Unter Fertigerzeugnis wird ein Erzeugnis verstanden, dessen Formgebung beendet ist. Querschnitt und Oberfläche von Fertigerzeugnissen der Stahlindustrie sind im Allgemeinen so beschaffen, dass der Verwender sich häufig auf ein Trennen beschränken kann, um gebrauchsfähige Abmessungen zu erreichen.
Halbzeug	<p>Erzeugnisse, die durch</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Stranggießen und gegebenenfalls anschließendes Walzen, Schmieden und Längsteilen,</li><li>• Druckgießen,</li><li>• Walzen, Schmieden oder Längsteilen zu Blöcken oder Brammen</li></ul> <p>entstanden und im Allgemeinen für die Umformung zu Flach- und Langerzeugnisse durch Warmwalzen, durch Warm Schmieden oder für die Herstellung warmgeformter Schmiedestücke bestimmt sind.</p>
LD-Verfahren:	Sauerstoffblasverfahren, das in den Stahlwerken Linz (L) und Donawitz (D) zur Betriebsreife entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren wird technisch reiner Sauerstoff zum Frischen phosphorarmen Roheisens (Stahlroheisen) durch wassergekühlte Lanzen auf das flüssige Stahlbad aufgeblasen. Das Verfahren wird in einem kippbaren Konverter durchgeführt.
LD-AC-Verfahren:	Abwandlung des LD-Verfahren, bei dem mit dem Sauerstoff zum Frischen von phosphorreicherem Roheisen (Thomasroheisen) Kalk auf das Stahlbad geblasen wird. Entwickelt wurde das Verfahren von ARBED und dem CRM. (Centre National de Recherches Metallurgiques).
LF-Verfahren:	Metallurgische Behandlung im Pfannenofen (LF: Ladle furnace mit Lichtbogenzusatzheizung).
OBM-Verfahren:	Sauerstoffblasverfahren für bodenblasende Konverter mit gekühlten Düsen (OBM: Oxygen-Boden-Maxhütte).
RE (Roheisen):	Roheisen ist eine Eisenlegierung mit mehr als 2 Gew.% Kohlenstoff
Rohstahl:	Noch nicht weiterverarbeiteter Stahl, der als Rohblock, Rohbramme, Flüssigstahl für die Gießerei, für Stranggussanlagen vorliegt.

- Stahl:** Eisenwerkstoff, der im Allgemeinen für eine Warmumformung geeignet ist und dessen Kohlenstoffgehalt mit Ausnahme einiger chromreicher Stähle 2 Gew.% nicht überschreitet.
- Stahlroheisen:** Roheisensorte mit einem Phosphorgehalt von 0,08 bis 0,25 Gew.%. Stahlroheisen hat etwa folgende Zusammensetzung:
- |             |                   |
|-------------|-------------------|
| Silicium    | bis 1,0 Gew.%     |
| Mangan      | 0,4 bis 1,0 Gew.% |
| Schwefel    | bis 0,04 Gew.%    |
| Kohlenstoff | 3,5 bis 4,5 Gew.% |
- Strangguss:** Gießverfahren, bei dem der flüssige Stahl aus der Gießpfanne in eine Verteilerpfanne gegossen wird und dann in eine oder mehrere wassergekühlte Kokillen fließt. Der aus der Kokille auslaufende erstarrende Strang wird unter ständigem kontinuierlichem Nachgießen nach unten abgezogen.
- Thomasroheisen:** Thomasroheisen ist eine Roheisensorte mit einem Phosphorgehalt zwischen 1,5 bis 2,2 %. Thomasroheisen hat etwa folgende Zusammensetzung:
- |             |                   |
|-------------|-------------------|
| Silizium    | bis 1,0 Gew.%     |
| Mangan      | 0,4 bis 0,8 Gew.% |
| Schwefel    | bis 0,12 Gew.%    |
| Kohlenstoff | 3,2 bis 3,8 Gew.% |
- Umformen** Umformen ist Fertigung durch bildsames (plastisches) Ändern der Form eines festen Körpers (Walzen, Schmieden, Strecken, Pressen, Ziehen).
- Weißblech:** Flacherzeugnisse in Tafeln oder Rollen mit einem elektrolytisch oder schmelzflüssig aufgetragenen Überzug aus Zinn.
- Zunder:** Auf der Metalloberfläche bei höheren Temperaturen entstehendes vorwiegend oxidisches Reaktionsprodukt. Eine Zunderdecke besteht aus mehreren Oxidschichten, die sich beim Glühen, Walzen oder Schmieden bilden können. Oxidschichten bestehen aus chemisch unterschiedlichen Oxiden, vorwiegend jedoch aus FeO.
- Zurichterei** Betriebsabteilung, in der Walz- oder Schmiedeerzeugnisse zur Weiterverarbeitung vorbereitet oder versandfertig gemacht werden. Arbeitsvorgänge sind z. B. Richten, Putzen, Strahlen, Sortieren, Beschneiden, Prüfen und gegebenenfalls auch Beizen und Oberflächenveredlung.