

Abwasserprobleme der Viskosefaserindustrie

Dipl.-Ing. Wilhelm Wincor

A. Kurze Übersicht über die Herstellung der Viskosefasern¹

Nach dem Viskoseverfahren wird einerseits Kunstseide, andererseits Zellwolle hergestellt. Da sich die beiden Verfahren apparativ nur wenig, chemisch aber gar nicht unterscheiden, können sie gemeinsam besprochen werden. Auch hinsichtlich der anfallenden Abwässer besteht weitgehend Gleichheit. Wegen der mehrfach höheren Produktion an Zellwolle gegenüber Kunstseide wollen wir im folgenden die den beiden Viskosefasertypen gemeinsamen Abwasserfragen nur am Beispiel der Zellwolle behandeln.

Grundstoff der Zellwollindustrie ist heute meist Buchen- und/oder Fichtenzellstoff, der chemischen Zusammensetzung nach also fast reine Zellulose. Das Endprodukt, die Faser, besteht auch aus reiner Zellulose. Die Faserformgebung erfordert einen großen Aufwand an Chemikalien, die, soweit sie nicht zurückgewonnen werden, nebst Zellstoffanteilen als Reaktionsprodukte z. T. im Abwasser, z. T. in der Abluft erscheinen. Das Schema Abb. 1 möge den Überblick über die Herstellung der Zellwolle erleichtern.

Aus Abb. 1 sind die Ausgangsmaterialien der Zellwolleherstellung ersichtlich: Zellulose, Natronlauge, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure.

Der Zellstoff wird mit starker, etwa 20 prozentiger Natronlauge in Alkalizellulose übergeführt, meist in der Weise, daß er in Flockenform mit der Lauge angemaischt wird. Das Gewichtsverhältnis beträgt dabei etwa 1 : 30 bis 1 : 40. Dabei gehen bis zu 12 % des Zellstoffs, die sogenannten Hemizellulosen, in der überschüssigen Lauge in Lösung. Die nachfolgende Trennung von fester und flüssiger Phase geschieht durch Abpressen, im Falle der Maischalkalisierung meist auf rotierenden Saugzellenfiltern. Die Preßlauge wird im Kreislauf wieder zurückgeführt. Um den Hemizellulosespiegel in der Lauge niedrig zu halten, wird die Preßlauge durch Dialyse gereinigt (Laugenkreislauf). Das am Saugzellenfilter erhaltene Alkalizellulosevlies wird zerfasert und in einem kombinierten Knet- und Lösegefäß mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Bei diesem sogenannten Sulfidieren entsteht das Zellulosexanthogenat, das durch gleich-

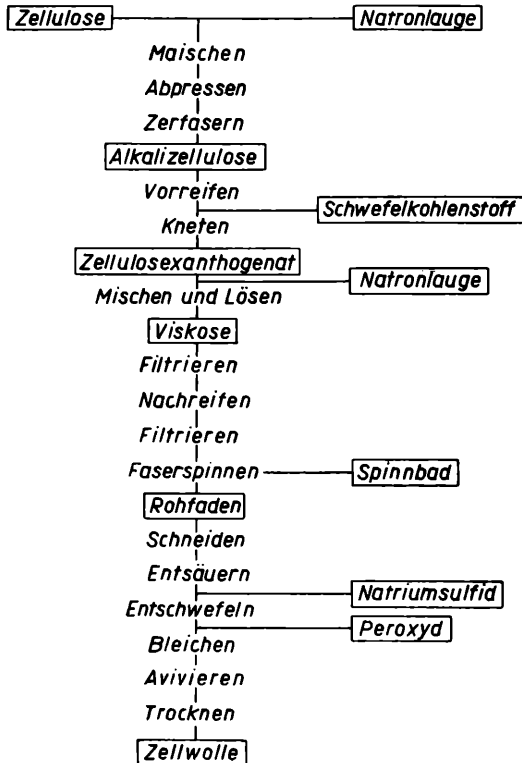


Abb. 1. Schema der Zellwolleherstellung

zeitig anwesende Thiokarbonate, hauptsächlich Natriumtrithiokarbonat, orange gefärbt ist. Das Xanthogenat wird mit Löselauge zu einer honig-ähnlichen zähen Flüssigkeit, der Viskose, gelöst. Nach einer sofortigen ersten Filtration der Viskose durch Filterpressen erfolgt die sogenannte Nachreife, worauf die Viskose ein zweitesmal filtrierte und der Spinnmaschine zugeführt wird. Das Faserspinnen erfolgt in der Weise, daß man die viskose Lösung der Zellulose durch Spinnndüsen in ein Spinnbad einspritzt, wobei die Viskose wieder zerlegt wird. Die Zellulose wird dabei in Faserform zurückerhalten. Das Spinnbad besteht aus einer starken Lösung von Natriumsulfat und Schwefelsäure. Fallweise sind auch Zusätze

in niedrigerer Konzentration enthalten, wie Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Glukose Ammonsalze u. a.

Im Hinblick auf die Abwasserfrage ist der Spinnvorgang besonders bemerkenswert, da große Mengen von Reaktionsprodukten entstehen, die aus dem Spinnbadkreislauf kontinuierlich ausgeschieden werden müssen und z. T. ins Abwasser gelangen.

Der gesponnene Faden wird nun noch geschnitten, mit Heißwasser im Gegenstrom säurefrei gewaschen. Anschließend wird die geschnittene Faser entschwefelt. Dieser Vorgang, der häufig in zwei Stufen gleichfalls im Gegenstrom durchgeführt wird, erfolgt mittels Natriumsulfid- oder Natriumsulfitlösung, wobei Polysulfide, bzw. Thiosulfat, entstehen.

Schließlich wird die Faser mit Hypochlorit, Chlorit oder Wasserstoffperoxyd gebleicht, aviviert und getrocknet.

B. Die im Viskoseprozeß anfallenden Abwässer

Aus der kurzen Darstellung des Herstellungsvorganges der Zellwolle ist auch ersichtlich, wo Wasser oder wäßrige Lösungen zum Einsatz kommen, bzw. wo Abwässer anfallen.

Man kann die gebrauchten Wässer des Viskoseverfahrens in drei Gruppen einteilen:

1. Wässer, die keine oder nur eine unwesentliche Belastung erfahren. Zu diesen gehören vor allem Kühl- und Kondensatwässer. Sie werden unter Umgehung der Kläranlage dem Vorfluter zugeführt und sind nicht näher zu besprechen.

Hingegen sind näher zu erörtern:

2. die alkalischen Abwässer. Hierher gehören die Abwässer aus der Zellstoffalkalisierung und der Laugenregenerierung, die Abwässer der Viskoseherstellung und -filtration, und alkalische Abwässer der Fasernachbehandlung.
3. saure Abwässer, aus dem Spinnbadkreislauf und vom Faserspinnen.

Die Abwässer der Zellstoffalkalisierung spielen mengen- und konzentrationsmäßig nur eine geringe Rolle. Hingegen handelt es sich bei den Abwässern der Viskoseherstellung und -filtration um unangenehme Abwässer, die aus stark verdünnter Viskose bestehen.

Gleichfalls unangenehm sind die Abwässer des Laugenkreislaufes, im besonderen also die Dialysenablauge. Sie enthält gelöste Zelluloseabbauprodukte mit hohem KMnO_4 -Verbrauchswert.

Die gebrauchten Entschwefelungsbäder führen beim Zusammentreffen mit sauren Abwässern zu H_2S -, bzw. SO_2 -bildung.

Unter den sauren Abwässern spielt das mit dem Faserkabel abgeschleppte Spinnbad die größte Rolle. Der erste, als unverdünntes Quetschbad anfallende Teil wird zum Spinnbad zurückgenommen. Die Zurücknahme der stark verdünnten Spritz- und Waschwässer ist jedoch nicht wirtschaftlich. Sie enthalten die Bestandteile des Spinnbades, also in den meisten Fällen Schwefelsäure und Natriumsulfat, fallweise kleinere Mengen Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Glukose u. a., außerdem gelöste Gase CS_2 , H_2S und CO_2 . Beim Sulfidierprozeß spielen sich auch einige Nebenreaktionen ab. Von diesen ist die zwischen Schwefelkohlenstoff und Natronlauge die wichtigste. Es entstehen in solchen Nebenreaktionen in der Viskose das leicht spaltbare Natriumtrithiokarbonat, Natriumkarbonat, möglicherweise auch Natriumsulfid, Kohlenoxysulfid u. a. Zufolge der Instabilität des Zellulose-xanthogenates entstehen weitere Mengen schwefelhaltiger Spaltprodukte bei der Nachreife der Viskose. So nimmt vor allem unter Xanthogenatabnahme der Trithiokarbonatgehalt zu. Die in diesen Nebenreaktionen gebildeten Stoffe führen daher beim Faserspinnen zu gasförmigen Zersetzungsprodukten, vor allem Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, die z. T. im Abwasser, z. T. in der Abluft aufscheinen.

Beim Spinnprozeß wird durch die Viskose Wasser ins Spinnbad eingeschleppt, außerdem bildet sich bei der Neutralisation Reaktionswasser. Das Spinnbad wird also rasch verdünnt. Andererseits nimmt der Gehalt an Natriumsulfat zu und die Säure ab. Es ist daher notwendig, das gebrauchte Spinnbad zu regenerieren. Dies geschieht meist durch Eindampfung im Vakuum und Abscheidung des auskristallisierenden Glaubersalzes. Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure wird das Spinnbad auf seine ursprüngliche Zusammensetzung gebracht und wieder der Spinnmaschine zugeführt. Bei der Kristallisation fallen natriumsulfathaltige Abwässer an.

C. Chemikalienverluste

In den Jahren der Entwicklung der Viskosefaserindustrien war der Chemikalienverbrauch überaus hoch und betrug ein Mehrfaches jener Mengen, mit denen man heute rechnet. Zahlenmäßige Angaben über diese Verluste finden sich in mehreren Publikationen^{2, 3, 5}, von denen die von Barkholt, wenn auch in einigen Punkten überholt, einen guten Überblick bietet (Abb. 2).

D. Reinigung der Viskosefabriksabwässer

a) Einfluß verschiedener Faktoren auf die Reinigungsvorgänge

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, resultiert in der Abwassermischung schließlich eine saure Reaktion. Dies ist deshalb wichtig, weil die Reinigungs-

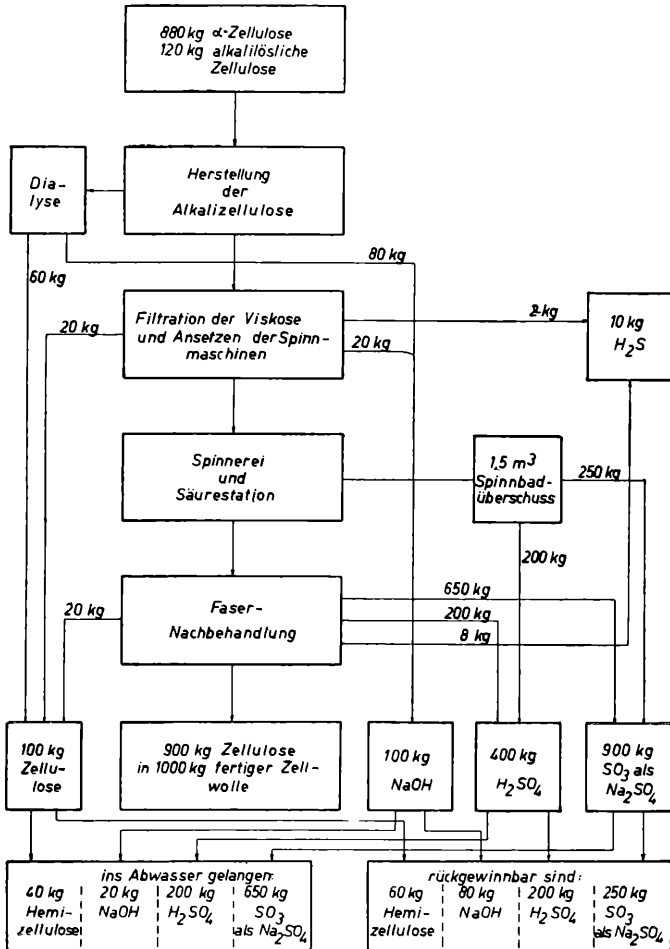


Abb. 2. Chemikalienverluste
in der Zellwolleerzeugung, nach Barkholt.

vorgänge nur im sauren Bereich durchführbar sind. Neben einer Abstumpfung des Alkalis erfolgt die Ausflockung der Zellulosexanthogensäure^{4,5,6} bzw. der Regeneratzellulose und deren Sedimentation, und zwar die der Alpha- und Betazellulose, während die Gammazellulose in Lösung

bleibt. Gleichzeitig erfolgt Freisetzung der gebundenen gasförmigen Stoffe CS_2 und H_2S .

In einer neueren Veröffentlichung⁵ wurden einige grundlegende Einflüsse bei der Reinigung der Viskosefabriksabwässer sowohl in Modellversuchen, als auch mit einer Versuchskläranlage von 19 m^3 Inhalt, mitgeteilt. Beim Ansäuern der viskosehaltigen Abwässer kommt es nach bestimmter, von verschiedenen Faktoren abhängiger Zeit zu einer Zunahme der Trübung durch Übergang der kolloidal gelösten Zellulose in den festen Zustand. Erst wenn das Maximum der Trübung erreicht ist, bilden sich Flocken aus. Die Sedimentation ist von diesem Zeitpunkt an möglich, tritt jedoch nicht ein, wenn nicht eine gegenseitige Relativbewegung der Flocken herbeigeführt wird. Bei Bewegung sedimentieren jedoch die Flocken spontan. Flockung und Sedimentation sind also auseinanderzuhalten.

Während bei der Fällung der gelösten Betazellulose aus Dialysenabläuge mittels Schwefelsäure durch Ionentausch sofort Regeneratzellulose entsteht, bildet sich beim Ansäuern von verdünnter Viskose zunächst die dem Xanthogenat entsprechende freie Zellulosexanthogensäure, die aber unbeständig ist und sekundär in Regeneratzellulose und Schwefelkohlenstoff zerfällt. In den oben genannten Modellversuchen mit verdünnten Viskosen wurde weiter gefunden, daß dieser Zerfall von mehreren Faktoren, insbesondere der Temperatur, H-Ionen- und Elektrolytkonzentration abhängig ist. Dies ist in der Klärtechnik deshalb von Bedeutung, weil sich in ungünstigen Fällen in den sedimentierten Flocken Gasbläschen bilden können, die ein Hochsteigen der Flocken bewirken und den Kläreffekt erheblich verschlechtern können.

Flockung

Den Einfluß des Säureüberschusses auf die Flockung zeigt die folgende Abbildung 3.

Wie aus dieser ersichtlich, ist im Bereich einer Säurekonzentration von 100–300 mg Schwefelsäure/l bereits eine genügend rasche Flockung möglich; eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration bringt nur mehr geringen Zeitgewinn.

Hält man den Schwefelsäure-Überschuß (200 mg/l) und die Temperatur (20°C) konstant und variiert den Na_2SO_4 -Gehalt, zeigt sich die in Abbildung 4 wiedergegebene Abhängigkeit der Flockung von der Salzkonzentration.

Der Flockungszeitpunkt wird durch das Natriumsulfat hinausgeschoben, bei extrem hohem Gehalt tritt jedoch die Flockung früher, u. U. sogar

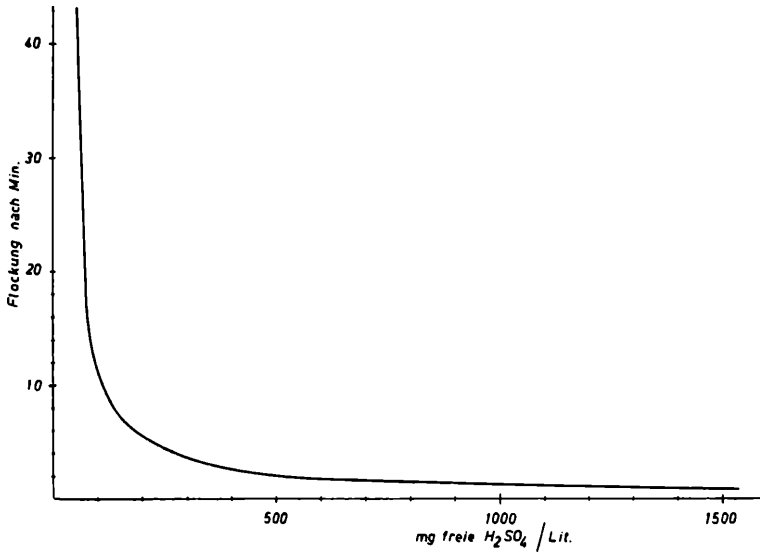


Abb. 3. Einfluß der Konzentration an freier Schwefelsäure auf die Flockung

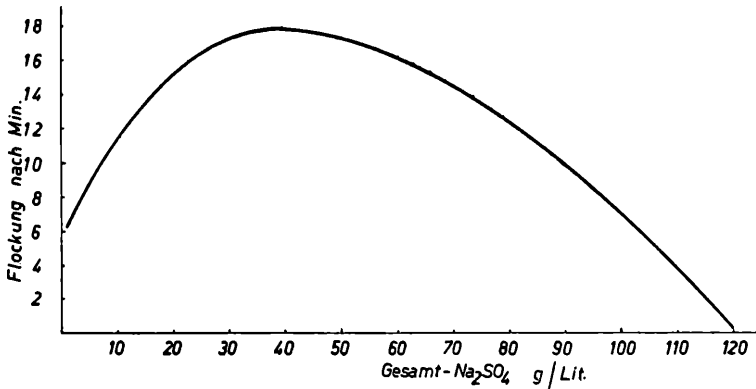


Abb. 4. Einfluß der Natriumsulfatkonzentration auf die Flockung

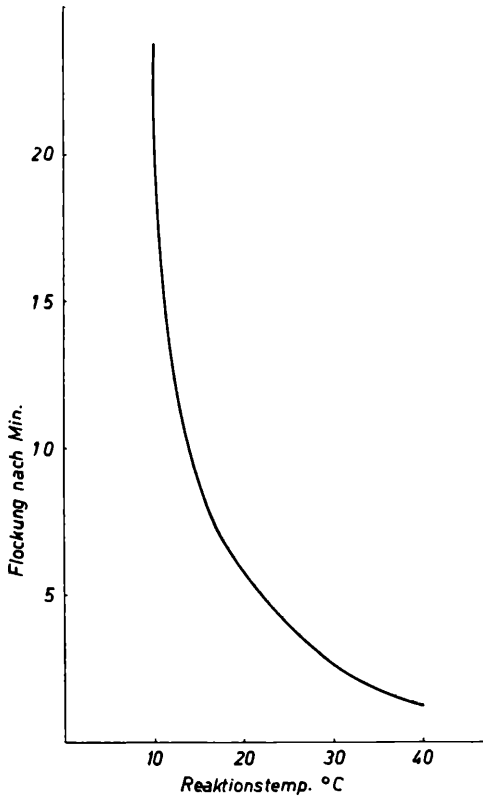


Abb. 5. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Flockung

im alkalischen Bereich (20 mg NaOH/l) ein, wodurch der Natriumsulfateinfluß als Elektrolytwirkung erkennbar wird.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Temperatur. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit des Flockungszeitpunktes bei konstantem Gehalt an freier Schwefelsäure (200 mg/l) und an Natriumsulfat. Bei einer Temperatursteigerung um 15° ergab sich eine Abnahme der Flockungszeit um 80 %; die Abnahme wird bei weiterer Temperaturerhöhung rasch kleiner.

Der Reifegrad der Viskose spielt hingegen keine oder nur eine sehr kleine Rolle.

Sedimentation

Nach der Flockung erfolgt rein physikalisch die Absetzung der Teilchen (Sedimentation). Die Flockungs- und die Sedimentationsgeschwindigkeit sind für die Dimensionierung von Klärräumen von großer Wichtigkeit. Es wurden daher auch Untersuchungen über verschiedene Einflüsse auf das Sedimentieren angestellt.

Zunächst ist schon visuell auffallend, daß beim Sedimentieren mit Gasbläschen behaftete Flocken in Schwebelage bleiben oder sogar an die Oberfläche steigen. Durch leichtes Bewegen dieser Flocken mittels eines Glasstabes werden die größeren Bläschen von den Flocken getrennt und diese sinken ab. Bei kleineren Bläschen, besonders bei eingeschlossenen, ist eine Zerteilung der Flocken notwendig, um die Sedimentation einzuleiten. — Evakuieren begünstigt diese Entgasung. In Modellversuchen mit variiertem Druck zeigte es sich, daß nicht nur die Evakuierung günstig wirkt, sondern bis zu einem gewissen Grad auch eine Druckerhöhung, da dabei ein Teil der kleineren Gasbläschen wieder gelöst wird, größere verkleinert werden. Das Sedimentsvolumen, bezogen auf gleiche Zellulosemenge, war jedoch bei den Versuchen mit erhöhtem Druck gegenüber denen bei Vakuumanwendung größer (Abb. 6). Bei technischen Kläranlagen hat es sich gezeigt, daß größere Schwankungen des Luftdruckes nach bestimmten vorangegangenen Bedingungen der Fällung und mechanischen Behandlung ein Hochsteigen des bereits sedimentierten Schlammes bewirken und zu einer Verschlechterung des Kläreffektes führen können.

Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Sedimentation äußert sich in besserer freiwilliger Entgasung und kleinerem Sedimentsvolumen bei kürzeren Absetzzeiten (s. Abb. 7).

Auch der Gehalt an freier Schwefelsäure und an Natriumsulfat ist auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und das Sedimentsvolumen von Einfluß, indem diese Chemikalien auf die Regeneratzelluloseflocken entquellend wirken. Dieser Einfluß ist jedoch auf die Sedimentation von kleinerer Bedeutung als auf die Flockung.

Mit steigender Schichtdicke des Sediments verdichtet sich dieses in den unteren Partien, was z. T. durch den auflastenden Druck erklärlich ist. In Abb. 8 ist das Ergebnis von Modellversuchen wiedergegeben, bei denen der Gehalt an flockbarer Zellulose variiert wurde (der erste 0,15 g/l, der zweite das 2,5 fache, der dritte das 4 fache). Alle übrigen Faktoren wurden konstant gehalten. Man erkennt, daß bei Bezug auf gleiche Sedimentsgewichte die Volumina der dickeren Sedimentschichten relativ kleiner werden.

Wie aus Untersuchungen an einer Kläranlage mit periodischer Schlamm-

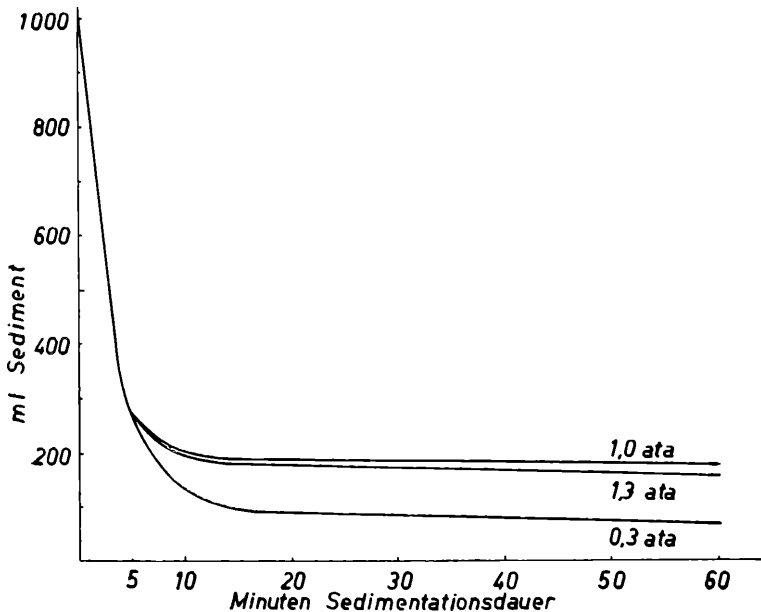


Abb. 6. Einfluß des Druckes auf das Sedimentsvolumen

räumung gefunden wurde, nimmt die Dichte des Schlammes mit der Zeit langsam zu. In dem sechs Monate alten Sediment von 45 cm Dicke wurde in den unteren Partien ein Feststoffgehalt von 6,7 bis 8,6 % gefunden, in den oberen Partien ein solcher von 1,6 bis 2 %, während das frische Sediment einen Feststoffgehalt von nur 0,03 % besessen hatte.

b) Großtechnische Klärung von Viskosefabrikabwässern

Das Prinzip der großtechnischen Reinigung ergibt sich aus dem bisher besprochenen und sei am Beispiel der Reinigungsanlage der Fa. Scheven-Düsseldorf^{7,8} erläutert (Abb. 9).

Die alkalischen und die sauren Abwässer werden in einer Mischkammer vereinigt und von vorhandenen gröberen Bestandteilen wie Anspinnenden und Viskosekoagulaten durch eine oder zwei Rechenpassagen befreit. In einer mit Schikanen versehenen Mischrinne wird die Durchmischung verbessert, was sich bei stärkeren Schwankungen des Säure-, bzw. NaOH-Anfalles günstig auswirkt. Aus schon genannten Gründen soll die Mischung

stets sauer sein. Bei stärkeren NaOH-Stößen muß die maximal zu erwartende Größe des stoßweise ankommenden Alkalis durch spezielle Voruntersuchungen ermittelt worden sein, damit der Gehalt an freier Schwefelsäure von mindestens 100 mg/l gewährleistet bleibt (s. Abb. 3). Dies kann entweder durch entsprechend große Klärbecken, die als Puffer wirken,

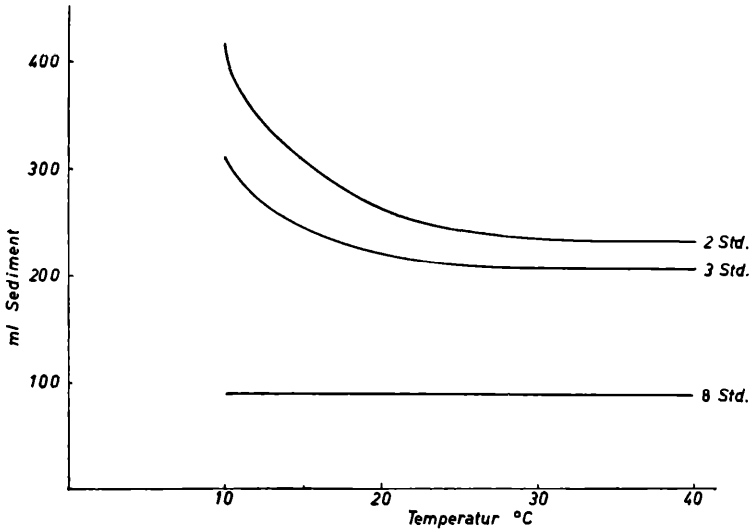


Abb. 7. Einfluß der Temperatur auf die Sedimentation

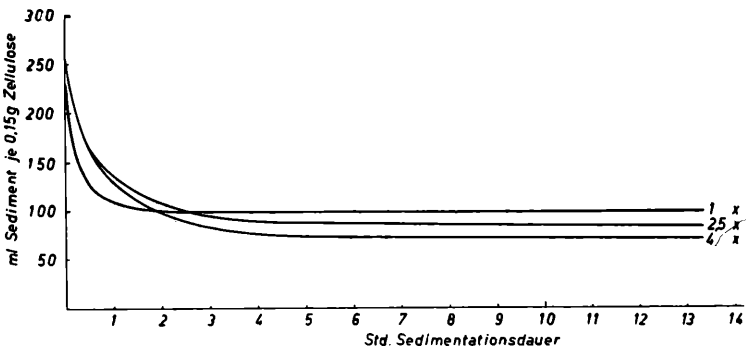


Abb. 8. Einfluß der Schichtdicke des Sediments auf das Sedimentsvolumen, bezogen auf gleiche Zellulosemengen

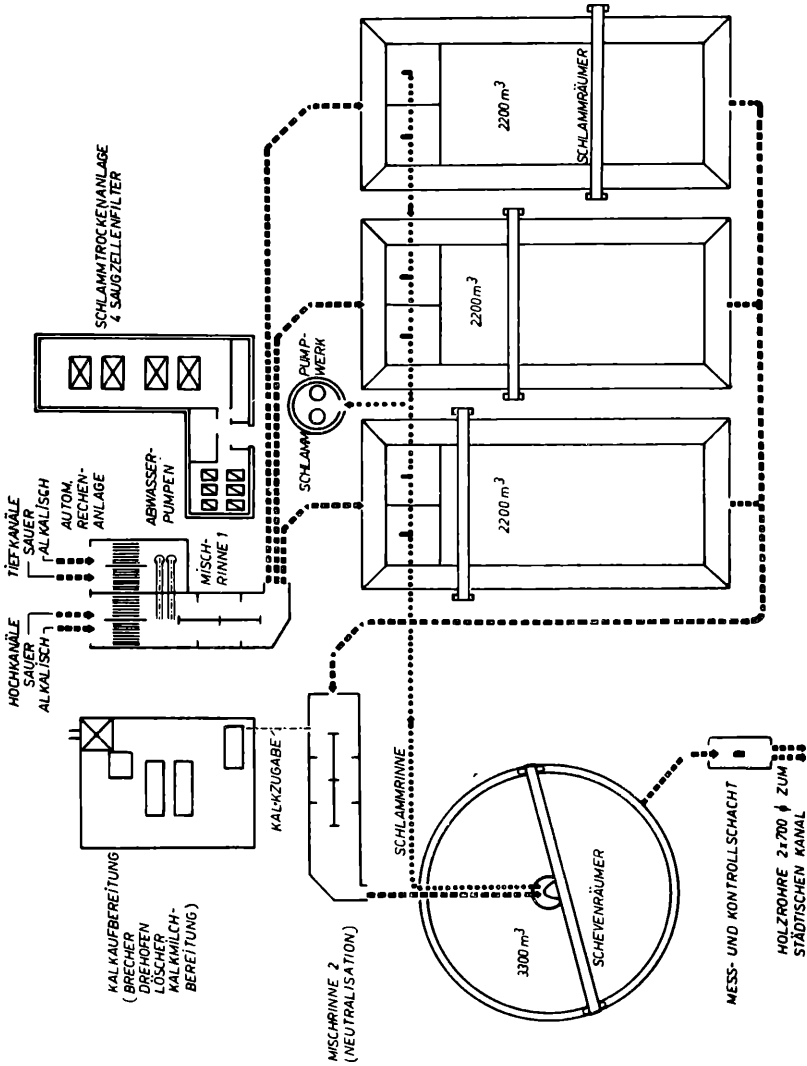


Abb. 9. Reinigungsanlage für Zellwolleabwässer (Fa. Scheven)

bzw. Vorschaltung eines aus der Größe der anfallenden NaOH-Stöße berechneten Ausgleichsbeckens erfolgen, billiger jedoch durch innerbetriebliche Maßnahmen, nämlich durch nur langsame Laugen- und Säureabstoßung. Dadurch kann an Klärraum und an Baukosten gespart werden. Die Becken sind ferner so dimensioniert, daß bei Reparatur eines der Becken die übrigen die Klärung der anfallenden Abwässer noch bewältigen können. Die Beckengröße ist ferner abhängig von der notwendigen Mindest-Sedimentationsdauer = kürzeste Durchflußdauer.

Die ins Klärbecken führende Einlaufrinne kann gleichzeitig als parallel zur kurzen Rechteckseite geführte Tauchwand ausgebildet sein, so daß das aus ihr sich ergießende Abwasser zunächst in die durch die Tauchwand gebildete Beruhigungskammer gelangt. Die Hauptmenge der Zellulose sedimentiert in Einlaufnähe. Die Schlammtrichter befinden sich daher einlaufseitig. Die Räumung des später, also auslaufseitig abgesetzten Schlammes erfolgt kontinuierlich in Richtung Schlammtrichter. Hingegen erfolgt die Räumung der Schlammtrichter diskontinuierlich, meist durch wenig störanfällige Mammutpumpen. Nach Durchströmen der Längsbecken gelangen die vereinigten vorgeklärten sauren Abwässer in eine zweite Mischrinne. Hier werden, wenn es die Verhältnisse des Vorfluters erfordern⁹, die vorgeklärten Abwässer mit Kalkmilch neutralisiert. In einem nachgeschalteten Rundbecken erfolgt die Nachklärung. Der hier anfallende Schlamm wird mit dem aus dem Längsbecken gepumpten Schlamm vereinigt und einer Schlammtrockenanlage zugeführt. Die das Rundbecken verlassenden geklärten Abwässer passieren noch einen Meß- und Kontrollschacht, ehe sie dem Vorfluter zugeführt werden. Erwünscht ist die Messung, bzw. Registrierung der Wassermenge, -temperatur, des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Entgasung des Abwassers mit oder ohne Spülluft erfolgt vorteilhafterweise vor Eintritt ins Klärbecken, gegebenenfalls auch ein zweites Mal vor der Kalkneutralisation. Die dabei gewonnenen Gase, Schwefelwasserstoff, bzw. Schwefelkohlenstoff, werden der Abluftreinigungsanlage — sofern eine solche vorhanden ist — zugeführt und dort der Schwefelkohlenstoff zurückgewonnen, der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder Schwefelsäure aufgearbeitet.

Eine andere Möglichkeit stellt ein aus einer amerikanischen Fabrik bekanntgewordenes Reinigungsverfahren¹⁰ dar. Hier werden die sulfidhaltigen Abwässer der Faserentschwefelung von den übrigen alkalischen Abwässern getrennt erfaßt. Die Sulfide werden auf Tropfkörpern mit Drehsprennern einer chemischen und biologischen Oxydation zum Sulfat unterzogen. Danach werden die mit den über Imhoffbecken und Tropfkörper gereinigten sanitären Abwässer zusammengeführt. Diese vereinigten sulfat-

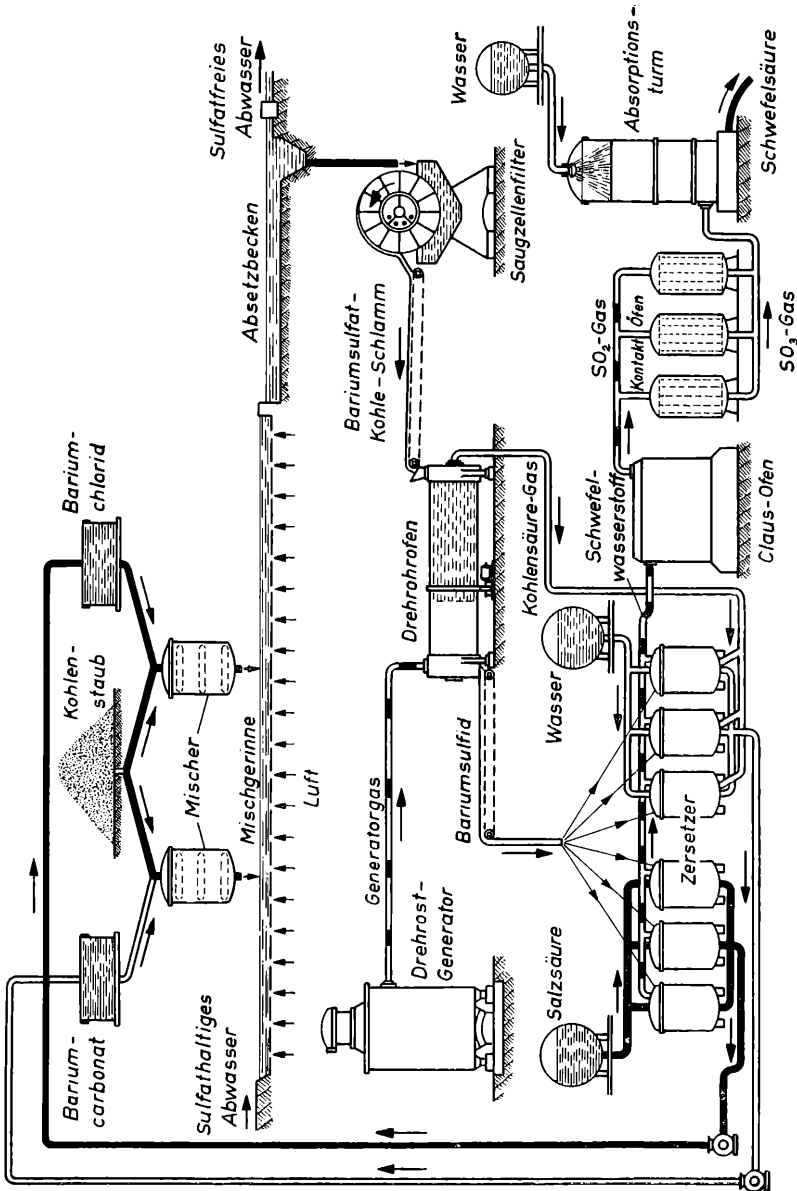


Abb. 10. Wasserreinigungsverfahren des Weißelsterverbandes

hältigen und sanitären Abwässer werden sodann mit den vorgereinigten sauren und gleichzeitig mit den übrigen alkalischen (viskosehältigen) Abwässern in einer Mischkammer vereinigt, geklärt, die Überschußsäure mit Kalk neutralisiert und auf Vakuumfiltern entwässert. Der neutralisierte Ablauf wird in den Vorfluter geschickt.

Einen gänzlich anderen Weg geht das im folgenden kurz beschriebene Verfahren des Weißelsterverbandes ¹¹ (Abb. 10).

Hier wird das saure Mischwasser vor der Klärung durch Einblasen von Spülluft entgast und Bariumkarbonat + Kohlenstaub zur Neutralisation und Fällung der Schwefelsäure, Bariumchlorid + Kohlenstaub zur Fällung des Natriumsulfats zudosiert. In einem Absetzbecken sedimentieren der Zello-schlamm und das Bariumsulfat, beides vermischt mit Kohlenstaub, welcher die nachherige Filtration erleichtert. Das sulfatfreie geklärte und neutrale Abwasser wird in den Vorfluter geleitet. — Nun erfolgt die Aufarbeitung des Schlammes. Er wird auf ein Saugzellenfilter gepumpt und weitgehend entwässert, wobei die Kohle Siebverstopfungen hintanhält. Der Bariumsulfat-Kohleschlamm wird sodann in einen Drehrohrofen geführt, in welchem mittels Generatorgases die Zellulose und die Kohle getrocknet und verbrannt, das Bariumsulfat aber zum Sulfid reduziert wird. Das gewonnene Bariumsulfid wird nun geteilt. Ein Teil wird mit Salzsäure zersetzt, liefert wieder Bariumchlorid, das im Kreislauf zurückgeht. Der andere Teil des Bariumsulfids wird mit Wasser hydrolytisch gespalten und liefert zusammen mit Kohlensäure aus dem Drehrohrofen Bariumkarbonat, das ebenfalls im Kreislauf zurückgeht. Der aus dem Gesamt-Bariumsulfid gewonnene Schwefelwasserstoff wird in einem Clausofen verbrannt und katalytisch zum Schwefeltrioxyd oxydiert.

Ein Nachteil dieses zunächst bestechenden Verfahrens ist der, daß große Mengen an Salzsäure aufgewendet werden müssen, die an Stelle des Natriumsulfats ein Äquivalent an Natriumchlorid in den Vorfluter schicken. Außerdem ist die notwendige genaue Regelung der Dosierung der zwei Bariumsalze schwierig, wenn auch möglich. Ein Verlust an löslichen Bariumsalzen ist aber teuer und sind diese in gewissen Konzentrationen giftig. — Ob sich das Verfahren in der Praxis bewährt hat, ist uns nicht bekannt geworden.

E. Verwertung des anfallenden Glaubersalzes

Für das in Viskosefaserfabriken anfallende Glaubersalz, bzw. das kalzinierete Salz, sind verschiedene Verwertungsmöglichkeiten gesucht worden. Da es sehr rein anfällt, ist es ein begehrtes Produkt z. B. für Sulfat-Zellstofffabriken, Waschmittelerzeuger, Färbereien u. a., doch erreichte die

Nachfrage nicht immer das Angebot. Die Verwertung des Glaubersalzes ist daher auch auf anderem Wege versucht worden.

Die elektrolytische Zerlegung in Natronlauge und Schwefelsäure nach dem Bitterfelder Verfahren hat sich wegen der gegenüber der Chloralkali-elektrolyse nur geringen Belastbarkeit der Zellen bei hohen Stromkosten als unwirtschaftlich erwiesen.

Aussichtsreicher scheint das Wolfener Kreislaufverfahren¹² zu sein (Abb. 11).

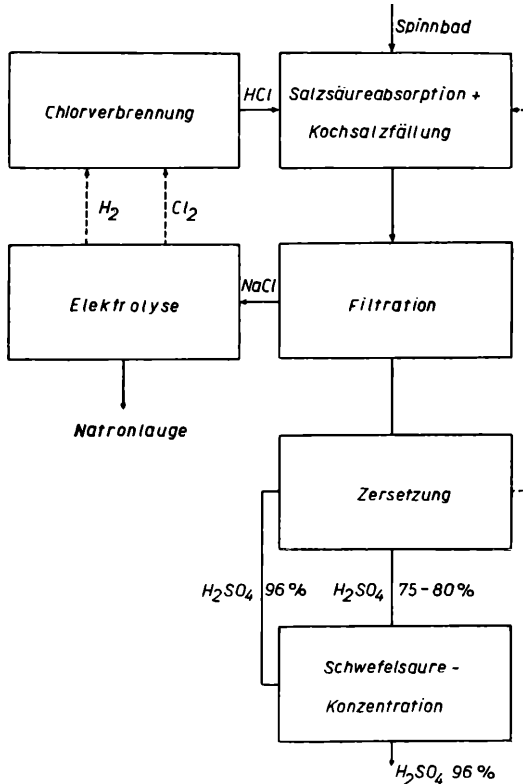


Abb. 11. Das Wolfener Kreislaufverfahren der Spinnbadaufarbeitung

Das Spinnbad wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, das dabei ausfallende Natriumchlorid abfiltriert und der Elektrolyse unterworfen. Man erhält Natriumhydroxyd und Chlor, welches mit Wasserstoff wieder zu Chlor-

wasserstoff „verbrannt“ wird. Die als Filtrat gewonnene chlorwasserstoff-hältige Schwefelsäure wird mit 96-prozentiger Schwefelsäure gemischt. Dabei resultiert eine 80-prozentige Schwefelsäure, in der der Chlorwasserstoff nur wenig löslich ist. Er wird ausgetrieben und geht in die Absorption zurück. Die chlorwasserstofffreie Schwefelsäure wird durch Eindampfung aufkonzentriert. Es lassen sich so 30 % der im Spinnbad enthaltenen Säure als 96-prozentige Schwefelsäure wiedergewinnen.

F. Die Schlammverwertung

Sie ist ein noch weitgehend ungelöstes Problem. Man hat versucht, den Schlamm der Methangärung zu unterwerfen¹³, ihn zu verbrennen (siehe auch Weißelsterverfahren), ihn als Zuschlagstoff zu Papier, zu Bauplatten zu verwenden und ihn zu verzuckern^{14, 15}. Die verunreinigenden Chemikalien, bzw. die Schwierigkeit der Reinigung von diesen, haben jedoch eine generelle wirtschaftliche Lösung dieser wichtigen Frage vereitelt.

Zusammenfassung

Zunächst wurde am Beispiel der Zellwolle der Herstellungsgang von Viskosefasern erläutert. Dabei ergaben sich Hinweise über den Einsatz der benötigten Chemikalien, die, soweit sie nicht zurückgewonnen werden, als solche, bzw. als Reaktionsprodukte, z. T. im Abwasser, z. T. in der Abluft erscheinen.

Zu den belasteten Abwässern der Viskosefaserindustrie gehören

- 1) die alkalischen Abwässer, u. zw. die Abwässer aus der Zellstoffalkalisierung und der Laugenregenerierung, die Abwässer der Viskoseherstellung und -filtration, und alkalische Abwässer der Fasernachbehandlung,
- 2) saure Abwässer aus dem Spinnbadkreislauf und vom Faserspinnen.

Die wichtigsten, im gemischten Abwasser erscheinenden Chemikalien sind demnach: Natriumsulfat, Schwefelsäure, Hemizellulosen und kleine Mengen gelöster Gase wie Schwefelwasserstoff.

Bei der Ausscheidung der im alkalischen Milieu gelösten Hemizellulosen durch Ansäuern muß unter Flockung und Sedimentation unterschieden werden. Es wurde ein Überblick über die Einflüsse verschiedener Faktoren auf diese beiden Vorgänge gegeben. Zur Erzielung einer genügend raschen Flockung muß ein Mindestgehalt von 100 bis 300 mg Schwefelsäure je Liter der Abwassermischung vorhanden sein. Von weiterem großen Einfluß auf die Flockung ist der Gehalt an Natriumsulfat und besonders die Temperatur.

Die Sedimentation ist abhängig von der Temperatur, vom Druck und damit von der Güte der Entgasung. Bei großtechnischen Kläranlagen können sogar rasche Änderungen des Luftdruckes die Reinigungsvorgänge deutlich beeinflussen, sofern vorher keine gute Entgasung stattgefunden hatte.

Die großtechnische Reinigung wurde am Beispiel des Reinigungssystems der Firma Scheven sowie am Beispiel einer amerikanischen Viskosefabrik beschrieben.

Den Versuch, die Restmengen an Natriumsulfat und Schwefelsäure aus dem Abwasser zu entfernen, macht das Verfahren des Weißelsterverbandes, doch erfordert es die Beherrschung komplizierter Regelungsprobleme und erscheint bei den dzt. Preisen für Salzsäure als unwirtschaftlich.

Die Möglichkeiten, die anfallenden Mengen an Natriumsulfat und Schwefelsäure a priori niedrig zu halten, wurden beschrieben.

Die Schlammverwertung ist ein ebenso wichtiges wie bisher wenig befriedigend gelöstes Problem.

Literaturhinweis

¹ K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1951.

² H. Barkholt, Kunstseide und Zellwolle, 25, 312—16 (1947).

P. Sander, Vortrag auf der Wassertagung Essen 1951, Ber. d. Abwassertechn. Vereinigung e. V., Heft 3 (1952).

³ Th. Kleinert, Textilrundschaue, 6, 276—80 (1951).

⁴ Th. Kleinert und W. Wincor, Melliland Text. Ber. 34, 1166—70 (1953).

⁵ E. Treiber, Th. Kleinert, W. Wincor, Melliland Text. Ber. 35, 553—554, 657—659 (1954).

⁶ Weitere Spezialfirmen zur Erstellung Zellwolle-Kläranlagen sind z. B. Passavant, Dorr, Geiger u. a.

⁷ F. Meinck, H. Stooff, K. Kohlschütter, G. Fischer-Verlag, Stuttgart 1956, S. 405.

⁸ F. Meinck in der Diskussion der Essener Abwassertagung 1951, ref. Fußnote 3.

⁹ H. Busath, Kunstseide und Zellwolle 28, 247—52 (1950).

¹⁰ G. Schulz, Wasserw. Wassertechn. 2 (1952) 48, zit. nach F. Sierp, Die gewerblichen und industriellen Abwässer, Springer-Verlag Berlin 1953, S. 341.

¹¹ Lindström, Chem. Technik, 1952, Sonderheft, 11—17, zit. nach Ost-Rassow, Lehrb. d. Chem. Technol., 26. Aufl. 1955, S. 252.

¹² F. Meinck u. G. Thomasch, Stuttgart 1955.

¹³ K. Krüger, Reyon, Synthetica, Zellwolle 29, 362—367 (1951).

¹⁴ Österr. Pat. 162 221, Lenzinger Zellwolle und Papierfabriks AG.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1957

Band/Volume: [1957](#)

Autor(en)/Author(s): Wincor Wilhelm

Artikel/Article: [Abwasserprobleme der Viskosefaserindustrie 254-271](#)