Abwasserprobleme der Zellstoff- und Zellwolleindustrie

P. KEPPELMÜLLER

Der Titel dieses Referates ist sicherlich zu allgemein gehalten. Es wäre in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht annähernd möglich ,die Abwasserprobleme der nach verschiedenen Verfahren arbeitenden Zellstoffindustrie darzustellen. Die Ausführungen beschränken sich daher auf die wahrscheinlich unangenehmste Form des Abwasseranfalls in dieser Branche, eine Buchenkunstfaserzellstofferzeugung mit folgender Zellwolleherstellung.

Das Werk Lenzing eignet sich wegen seiner Größe und Lage sehr gut dazu, die komplexen Abwasserprobleme der Zellstoff- und Zellwolleerzeugung zu beleuchten. Mit 95.000—100.000 Jahrestonnen ist Lenzing der größte kontinentaleuropäische Viskosespinnfaserproduzent, und besitzt auch die größte österreichische Zellstoffabrik mit einer Jahreskapazität von 110.000 Tonnen.

Die Chemiefaser Lenzing AG ist eine Aktiengesellschaft mit einem Umsatz von über 2 Milliarden Schilling, die Aktienmehrheit besitzt die Länderbank. $^2/_3$ der Produkte werden exportiert. In Lenzing sind rund 4000 Mitarbeiter beschäftigt.

Neben den Produktionssäulen Zellstoff und Zellwolle werden in Lenzing Schwefelsäure (vorwiegend für den Eigenverbrauch), Acrylfasern, Polyesterfasern, Papier, Kunststoffolien und -fäden, Natriumsulfat, Plastikverarbeitungsmaschinen und Schnittholz erzeugt.

Diese Vorstellung der Chemiefaser Lenzing AG soll die folgenden Darstellungen der Abwassersituation und Problemlösung abrunden und Vergleiche mit anderen Unternehmungen ermöglichen.

Es muß an dieser Stelle auch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß Zellwolle- und Zellstoffindustrie mit ganz erheblichen und enormen Kosten verursachenden Abluftproblemen zu kämpfen haben.

Die Chemiefaser Lenzing AG investiert jährlich etwa 250—300 Mill. Schilling, wovon etwa 20%, also ein sehr hoher Prozentsatz als Umweltschutzinvestitionen anzusehen sind. Dazu kommen noch die laufenden Betriebskosten für Umweltschutzeinrichtungen und Personal.

Eine eigene Abteilung Umweltschutz überwacht mit modernen Methoden und Geräten ständig den Umwelt-Ist-Zustand (der übrigens auch von der Behörde genau kontrolliert wird) und arbeitet in engem Kontakt mit Produktion, Technik, aber auch werksfremden Institutionen an der Verbesserung der Umweltsituation.

Überzogene und zu kurzfristig angelegte, aber auch nicht durchdachte Umweltschutzinvestitionen können durchaus die Existenz eines Betriebes in Frage stellen. Die Wettbewerbsfähigkeit in der chemischen Industrie setzt heute mehr denn je eine optimale Rohstoffnutzung voraus.

Die Unternehmensleitung war deshalb bei ihren langfristigen Investitionsplanungen immer bemüht, alle Möglichkeiten zur Chemikalienrückgewinnung zu nutzen. Unsere Umweltschutzmaßnahmen beginnen daher nicht erst bei den Abfällen, die das Werk verlassen, sondern setzen bereits in der Produktion durch verstärktes Recycling, Schließung von Kreisläufen, Änderungen der Prozeßtechnologie und Optimierung der Produktionsabläufe ein. Erst wenn alles versucht wurde, die Abwassermengen und Konzentrationen (dasselbe gilt natürlich sinngemäß für die Luft) von vornherein zu verringern, wird dem Restabwasser eine „maßgeschneiderte" Behandlung verpaßt.

Diese Strategie wird vernünftigerweise von den österreichischen Behörden anerkannt und unterstützt.

Ein negatives Beispiel in diesem Zusammenhang: In der Schweiz mußte ein 100.000 Tonnen Zellstoffwerk (also gleiche Größe etwa wie die Zellstoffabrik in Lenzing) unter dem Druck der Behörden (Schließungsandrohung) in kürzester Zeit eine gigantische Abwasserreinigungsanlage bauen, ohne die Chancen zu einer Prozeßänderung zu bekommen. Das Unternehmen wurde dadurch wirtschaftlich schwerstens belastet und wird trotzdem um die kostspielige Prozeßänderung nicht umhin können.

Die derzeitige Abwassersituation in Lenzing:

Das Werk Lenzing ist von vornherein durch die geringe Wasserführung des Vorfluters Ager gehandicapt. Durch das Atterseeklauswehr wird eine Mindestwasserführung von 7 cbm/sec. garantiert. Im Jahresdurchschnitt beträgt die Wasserführung zirka 20 cbm/sek.

Neben unverschmutzten Kühlwässern und den Regenwässern, welche direkt in die Ager eingeleitet werden, gibt es in Lenzing 2 große, getrennte Abwasserstränge:

1. Abwässer der Zellstoffabrik

Diese werden in einem Sammelkanal vereinigt, laufend analytisch überwacht und der Ager zugeführt.

Abwasseranfall	80.000 cbm/Tag
Zellstoffprod.	280 tato
pH-Wert	4—5
Org. Sediment	3.000 kg/Tag
$KMnO_4$-Verbrauch	135 tato = 45 tato ATS
COD	95 tato
BSB_5	28 tato
Spez. Belastung	0,48 tato $KMnO_4$ = 0,16 tato ATS pro Tonne Zellstoff atro, gebleicht

Vergleicht man diese Werte mit der „Urbelastung", das wäre jene Belastung, die bei einer Produktion von 280 tato und keinerlei Abwassersanierungsmaßnahmen vorhanden wäre:

Kocherei: 280 tato × 1,5 t ATS × 3	= 1260 tato $KMnO_4$
Bleicherei: 6,5% Bleichverlust	55 tato
4,6 tato/t Zellstoff	= 1315 tato $KMnO_4$

Die bis jetzt im Zellstoffbereich ergriffenen Maßnahmen, auf die später noch eingegangen werden soll, haben in Lenzing also eine Reduzierung der Permanganatfracht um 90% gebracht. Es sei hier erwähnt, daß sich die meisten Sulfitzellstoffabriken Österreichs noch im „Urzustand" befinden, in jüngster Zeit allerdings (mit Unterstützung des Staates) Sanierungsmaßnahmen ergriffen werden.

2. Abwässer der Viskosefaseranlage

Die alkalischen Abwässer des Viskosebetriebes und die sauren Wässer der Faserhalle werden gemischt und in ein 36.000 cbm Klärbecken, welches mit einer Spezialbitumenschicht ausgekleidet ist, eingeleitet. Neben der Klärung bewirkt das Becken eine Pufferung und gleicht pH-Wertschwankungen in der Abwasserzusammensetzung aus.

Abwasseranfall	25.000	cbm/Tag
Zellwolleproduktion	260	tato
ph-Wert	2,5	
$KMnO_4$-Verbrauch	26	tato (1,037 mg/l)
Schwefelsäure frei	17	tato
Natriumsulfat	200	tato
Zinksulfat	6	tato
COD	20	tato
BSB_5	7,5	tato

Neben diesen „Hauptschmutzwässern" gibt es noch die dimethylformamidhaltigen Abwässer der Polyacrylnitrilfaserfabrik, die ohne Schwierigkeiten in einer neuerstellten Belbtschlammanlage (konzipiert von Prof. Dr. Van der Emde) aufgearbeitet werden.

Die häuslichen Abwässer des Werkes werden nach Reinigung in einem Doppeloxidationsgraben der Ager zugeführt (280—330 cbm/Tag).

Zur Abrundung der Abwassersituation noch einige Daten aus dem Vorfluter:

An der Meßstelle Vöcklabruck (Entfernung vom Werk ca. 5 km) wurde als Durchschnitt der täglichen Messungen abzüglich der Vor- und Nebenbelastungen, durch die Chemiefaser Lenzing ein $KMnO_4$ Verbrauch von 161 tato bestimmt. Diese Fracht setzt sich aus 135 tato Zellstoffabrikanteil und 26 tato Zellwolleanteil zusammen.

Der Hauptteil der organischen Belastung liegt auf seiten der Zellstoffabrik, jener der anorganischen Belastung (Sulfate) bei der Zellwollefabrik.

Bei der Mündungsstelle der Ager in die Traun, am sogenannten Agerspitz in Lambach (Entfernung rund 30 km), 22 Flußkilometer unter Vöcklabruck, ist die Sauerstoffsättigung gegenüber Vöcklabruck um 30% verbessert*.) Der BSB_5 beträgt nur mehr ein Viertel des Vöcklabrucker Wertes. Die Permanganatfracht ist um ein Drittel gesenkt. Hieraus ersieht man die enorme Selbstreinigungskraft des Flusses aber auch das Verhältnis leichtabbaubarer: schwerabbaubarer Substanzen im Abwasser der CFL.

---

*) O_2-Sättigung Vöcklabruck 62,5%
Lambach 80,3%

Zusammenfassung

Der Konsens (Behördenauflage) der Zellstoffabrik bezüglich $KMnO_4$-Verbrauch wird gerade eingehalten (135 tato). Die Permanganatauflage für die Zellwollefabrik (30 tato) wird gut eingehalten.

Der Konsens hinsichtlich Natriumsulfat wird überschritten (1100 g/sek.).

Die geschilderte Lenzinger Abwassersituation ist der Behörde durch Offenlegung unserer laufenden Messungen und Behördenmessungen bekannt. Darüber hinaus mußten wir bis Ende Dezember 1974 ein Abwassersanierungskonzept vorlegen, nach dem in den nächsten Jahren folgende Maßnahmen durchgeführt werden sollen:

1. Steigerung der Zellstoffkocherei-ATS-Erfassung Strang II auf 99,5%.
2. Weitestgehende Wasserkreislaufschließung, Reduktion des spez. Wasserverbrauches.
3. Aufarbeitung der Bleichereiabwässer.
4. Entfernung der flüchtigen organischen Säuren aus den Brüdenkondensaten der Zellstoffablaugeneindampfung.
5. Reduktion der gelösten organischen Substanz in den Abwässern der Viskosefaseranlage.
6. Reduktion der Glaubersalzfracht in der Ager.

Folgen wir nun zum Zweck einer näheren Betrachtung des Abwasserproblems dem Produktionsverlauf vom Holz über den Zellstoff zur Zellwolle:

Zellstoff. Wichtigster Ausgangsrohstoff ist Holz. Etwa 800.000 Raummeter werden in Lenzing jährlich umgesetzt. Kunstfaserzellstoff wird ausschließlich aus Buche erzeugt, daher wird in Lenzing auch zu 90% Buchenholz verarbeitet. Der Rest ist Fichte. (Herstellung von Fichtenpapierzellstoff).

Im Holz liegen die Zellstoffasern in einer Kittsubstanz, bestehend aus Lignin und verschiedenen Kohlehydraten, eingebettet vor. Diese Inkrusten werden im Zellstoffkochprozeß in den Zellstoffkochern mit einer bestimmten Kochflüssigkeit herausgelöst.

Aus 100 kg Holz werden etwa 40—50 kg Zellstoff gewonnen (je nach Holzart und Verwendungszweck des Zellstoffes). Alles übrige fällt als gelöste organische Substanz an.

In der Holzausbeute liegt schon die besondere Schwierigkeit einer Kunstfaserzellstoffabrik gegenüber einer Papierzellstoffabrik. Da ein Zellstoff mit hohem alpha-Cellulosegehalt gewünscht wird, liegt die Holzaus-

beute sehr niedrig. Dazu kommt noch die unterschiedliche Zusammensetzung von Buchen- und Fichtenholz:

	Buche	Fichte
Holz	48% Cellulose	55% Cellulose
	23% Lignin	29% Lignin
	25% Pentosane	12% Pentosane
	2% Extraktstoffe	2% Extraktstoffe
	1% Asche	1% Asche
Ablauge	40% Lignin	60% Lignin
	40% Pentosane	12% Pentosane
	20% andere Kohlehydrate u. Extraktstoffe, org.	30% andere Kohlehydrate, org. Sre, Extraktstoffe

Pro Tonne Buchenzellstoff fallen 1,6 t ATS gelöst an. In der Buchenablauge haben wir auch einen höheren Gehalt an leichtabbaubaren Kohlehydraten.

Ganz im Sinne unserer eingangs geschilderten Umweltstrategie wurde in Lenzing bereits vor 20 Jahren damit begonnen, die Ablaugen der Kocherei zu erfassen. Die erfaßten Ablaugen wurden in Vakuumverdampfern eingedickt und einfach verbrannt. Damals wurde in Lenzing nach dem Calciumbisulfitverfahren gekocht, nach dem heute noch alle anderen österreichischen Sulfitzellstoffabriken arbeiten.

Mit dieser Maßnahme wurde das Problem aber nur vom Wasser in die Luft verlagert. Die verbrannte, schwefelhaltige Lauge setzte große Mengen SO_2 frei, was insbesondere 1962 zu großen Flurschäden führte. Eine Chemikalienrückgewinnung war und ist beim Calciumbisulfitprozeß aus chemisch-technischen Gründen nicht möglich.

Es gab Zeiten, da wurde auch in Lenzing aus Ablauge (aus gewissen Zuckerbestandteilen) Alkohol erzeugt. Aber alle aus Ablaugen erzeugten Produkte ergeben meist wieder Sekundärabwässer und deshalb lehnen wir derartige Wege ab.

In Lenzing wurde die Flucht nach vorne angetreten. Das Zellstoffverfahren wurde im Jahre 1963 auf Magnesiumbisulfit umgestellt — ein Schritt, den die anderen österreichischen Zellstoffabriken erst jetzt nachvollziehen.

Lenzing entwickelte zu diesem Verfahren eigenes know how, einen Prozeß, der es erlaubt, im Gegensatz zu Babcock- und Copelandverfahren an Stelle

des hochreinen, teuren amerikanischen MgO das unreine österreichische MgO aus kaustisch gebranntem Magnesit zu verwenden. (Patent Lenzinger MgO-Verfahren).

Nach diesem Verfahren werden in Lenzing 90% des eingesetzten MgO und 80% des Schwefels zurückgewonnen.

Wesentlich für die Abwasserentlastung im Bereich der Kocherei ist die optimale Ablaugenerfassung. Früher wurde in Lenzing nach dem Prinzip der Diffusionswäsche in Stoffgruben (Behälter mit Siebboden) gewaschen. Die Ablauge wurde zu 95% erfaßt.

1973 wurde mit einem Aufwand von 60 Mio. Schilling der größere der beiden Zellstoffproduktionsstränge an Stelle der Grubenwäsche mit modernen Rauma-Repola-Druckfiltern ausgestattet. Auf diesem ausgebauten Strang erreichen wir eine Ablaugenerfassung von 99,5%. Insgesamt ergibt sich aus beiden Produktionssträngen eine Erfassung von 97,5%. (Strang II noch mit Grubenwäsche).

Zur Zeit wird Strang II mit einem Aufwand von 60—70 Mio. Schilling ausgebaut, so daß auch dort in einigen Monaten eine 99,5% Erfassung möglich sein wird.

Statt 420 Tonnen gelöster Substanz (ATS) des Urzustandes (Zellstoffproduktion ohne Sanierungsmaßnahmen), bezogen auf eine Zellstoffproduktion von 280 tato, fallen in Lenzing zur Zeit aus der Kocherei folgende Belastungen an:

	Strang I	Strang II
Zst. prod.	207 tato	73 tato
ATS	2.06 tato = 6,2 tato $KMnO_4$	8,2 tato = 24,6 tato $KMnO_4$

Die gelöste organische Substanz bleibt im Zellstoff und geht in die Abwässer der Zellstoffsortierung und Bleicherei ein.

Folgen wir zunächst nicht dem Zellstoff sondern der Ablauge. Die „Dünnlauge" gelangt in die Eindampfstation. Sie wird von 13—15 Gew.% ATS auf 55% eingedickt (Mehrstufenvakuumeindampfanlagen). Dabei entstehen saure Brüdenkondensate, die zur Zeit noch eine erhebliche Abwasserbelastung darstellen.

Bei 280 tato Zellstoff fallen 2200 cbm Brüden mit 21000 mg/l $KMnO_4$-Verbrauch an, entsprechend 46,2 tato. Dazu kommen noch rund 10% aus Sekundärabwässern (Stufenspülen, Undichtheiten), in Summe 50,8 tato.

Inhalte saurer Brüden:

	Kondensate aus Fichten-sulfitablaugen	Kondensate aus Buchen-sulfitablaugen
SO_2 in g/l	3 —4	0,4— 0,6
Essigsäure in g/l	3,0—3,5	10 —11
Ameisensäure in g/l	0,4—0,6	3,5— 4,0
Methanol in g/l	0,2—0,3	0,3— 0,4
Furfurol in g/l	0,2—0,3	0,7— 0,9

Des weiteren sind in den Brüdenkondensaten noch geringe Mengen an Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthanol, Brenztraubensäure, Hydroxymethylfurfurol und Cymol enthalten.

COD, BSB_5, $KMnO_4$ saurer Brüden:

	Kondensate aus Fichten-sulfitablaugen	Kondensate aus Buchen-sulfitablaugen
Chemischer Sauerstoffbedarf (COD) in mg O_2/l	6.750	20.500
Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB_5) in mg O_2/l	3.200	8.800
Kaliumpermanganatverbrauch in mg $KMnO_4$/l	7.500	13.000

Diesen sauren Brüdenkondensaten mit ihrem hohen Gehalt an leicht abbaubaren Substanzen gilt zur Zeit unsere besondere Aufmerksamkeit. Entstehen doch bekanntlich aus 1 kg BSB_5 rund 0,2—0,5 kg Biomasse (Abwasserbakterium *Sphaerotilus natans*) d. h. etwa 8,8 tato Biomasse aus den Lenzinger Brüden.

Ohne Behandlung der Brüden ist also auch bei der Eindampfung der Ablaugen die Abwasserbelastung erheblich.

Im Laborversuch haben wir die Dünnlauge stufenweise neutralisiert und die Eindampfkondensate untersucht. Durch Neutralisation werden die organischen Säuren als Salze in der entstehenden Dicklauge gebunden.

Ergebnisse der stufenweisen Neutralisation einer Buchenablauge (mit MgO):

Dünnlauge pH Wert	MgO Zusatz g/l	Dicklauge pH Wert	pH	Kondensat HCOOH mg/l	CH_3COOH mg/l	COD mg/l	BSB_5 mg/l
1,40	o	1,50	1,35	4140	10418	20600	8800
3,0	1,85	3,20	1,65	2985	10172	19200	7900
4,5	5,65	4,65	2.05	1362	6705	12640	2600
6,0	9,15	5,3	2,4	229	1794	6400	2000
7,5	12,5	6,1	2,65	138	438	3710	1400

Diese Methode erproben wir zur Zeit im großtechnischen Versuch und konnten bei mehrwöchigem Betrieb bisher noch keine Verkrustungen der Eindampfanlagen bzw. Minderung der Verdampferleistung feststellen.

Daneben haben wir im Labor auch den biologischen Abbau der Brüdenkondensate untersucht (Verdünnung 1 20, Nährstoffzugabe, Neutralisation) und dabei BSB_5 Reduktionen von 90—95% erreicht. Wir glauben aber, daß eine Biologie wesentlich teurer kommen würde als die Eindampfung neutralisierter Ablaugen.

Selbstverständlich ist es auch wichtig, die Sekundärabwässer, vor allem jene aus der Spülung der Verdampferstufen zu sammeln und wieder der Eindampfung zuzuführen. Ebenso muß auf Dichtheit der Anlagen geachtet werden. Was einmal an Ablauge erfaßt worden ist, darf nicht mehr verloren gehen.

Nach der Trennung des Zellstoffes von der Ablauge wird der Zellstoff in der Sortierung von Verunreinigungen (Rindenreste, Faserbündel, Splitter etc.) befreit. Hier entsteht der Hauptteil der Abwasserbelastung mit organischen Sedimenten (Fasern und Faserbruchstücke). Hier handelt es sich um das technisch gut beherrschbare Problem der Trennung fest — flüssig, wobei ein Abwasser mit 20 mg/l org. Sediment durchaus erreicht werden kann.

Die Bleicherei ist eigentlich ein verlängerter Aufschlußprozeß. Zellstoffe für verschiedene Verwendungszwecke haben auch unterschiedliche Bleichverluste. Im Schnitt rechnen wir mit einem Bleichverlust von 6,5% (Übergang in gelöste organische Substanz).

Das ergibt bei 280 tato Zst. 18,2 tato ATS = 54,6 tato $KMnO_4$.

Kann man das Abwasserproblem im Bereich Kocherei und Aufbereitung als technisch lösbar ansehen, so bereiten uns die Bleichabwässer erhebliche Schwierigkeiten.

Im wesentlichen handelt es sich um die Abwässer aus der Chlorierung und der alkalischen Extraktion der Bleicherei. Hier fallen in Lenzing zur Zeit noch etwa 1100 cbm/Stunde Abwasser an.

Abwasserdaten	COD	BSB_5	TOC
Chlorierung	615	130*)	235
Extraktion	1200	380	463

Wir bemühen uns zur Zeit um eine Kreislaufschließung des Produktionswassers, da die Aufarbeitung der im Wasser gelösten, aber auch der nicht gelösten Schmutzstoffe durch die Senkung des spez. Wasserverbrauches erleichtert wird. (Weniger, dafür konzentriertere Abwässer). Nach erfolgter Kreislaufschließung wird Abwasser im gesamten Bereich der Zellstoffabrik nur mehr nach der Zellstoffchlorierung und der alkalischen Extraktion (beide Bleicherei) anfallen.

In Zusammenarbeit mit Prof. Van der Emde u. Mitarbeitern wurde die biologische Abbaubarkeit der Bleichereiabwässer untersucht.

Die Chlorierungswässer konnten dabei für sich allein biologisch nicht stabil gereinigt werden. (3 mg/l freies Chlor stören.)

Die Extraktionsabwässer ließen sich gut abbauen. Wir erhielten Abbauwerte von COD 62%, BSB_5 95%, TOC 62,6% im Mittel.

Eine aliquote Mischung aus Chlorierung und Extraktion konnte ebenfalls biologisch abgebaut werden: COD 45,5%, BSB_5 92,8%, TOC 47,6%.

Der Vorteil der Biologie ist der Abbau der leichtabbaubaren, Biomasse erzeugenden Substanzen und damit Verhinderung der Sauerstoffzehrung im Vorfluter. Die stark gefärbten, biologisch schwer abbaubaren Stoffe werden praktisch nicht beseitigt, ja ihre Farbintensität sogar durch eine Biologie noch erhöht.

Diese Stoffe sind zwar für den Fluß ungefährlich, optisch und geruchsmäßig aber nicht erfreulich. Und wenn man z. B. an die Abwasserabgabenformelentwürfe der BRD denkt, wo nicht der BSB_5 sondern der COD eingeht, sehr problematisch. Über ihre Auswirkungen auf die Nahrungskette ist wenig bekannt.

*) Zweifelhaft wegen Toxizitat von freiem Chlor.

Es gibt noch kein befriedigendes Verfahren zur Aufarbeitung der Bleichereiabwässer. Außerdem kosten alle Verfahren nur Geld und bringen keine wirtschaftliche Entlastung etwa durch eine Chemikalienrückgewinnung.

Ideal wäre eine Erfassung, Eindampfung und Verbrennung — dem steht natürlich der geringe Gehalt an gelösten Stoffen entgegen, dazu sind chlorhaltige Verbindungen beim Verbrennen problematisch. Vielversprechend, aber noch nicht ausgereift, sind Bleichverfahren, die von den konventionellen Chlorbleichverfahren abweichen, wie z. B. die Sauerstoffbleiche und die Peroxydbleiche.

Im Versuchsstadium befinden sich eine Reihe von nichtbiologischen Verfahren der Bleichereiabwasserbehandlung:

1. Fällung mit Chemikalien. Die chemische Fällung kann die Biologie nicht ersetzen, sondern nur ergänzen (Vor- oder Nachschaltung). Bekannt ist z. B. der „massive Lime-Prozeß". Mit einer Kalkfällung werden die Phenol und Enolgruppen der höhermolekularen (schwerabbaubaren) Substanzen erfaßt. Es gibt auch eine Reihe synthetischer Fällungsmittel, aber auch hier ist das Ergebnis noch unbefriedigend.
2. Katalytische Oxydation wie z. B. das Krupp-Katoxverfahren. Ohne Druck und Temperatur, mit Sauerstoffeintrag und Verwendung bestimmter Katalysatoren. Im Prinzip ähnlich einer Belebtschlammbiologie, nur tritt an Stelle des Belebtschlammes der „Katalysatorschlamm"
3. Naßoxydation. Hier wird bei Drücken von 20—200 atü mit Persäuren, Salpetersäure, Ozon, Perhydrol oxydiert. Das Verfahren ist wegen der hohen Chemikalienkosten sehr teuer und ausschließlich für konzentrierte Abwässer brauchbar.
4. Umkehrosmose. Sie ist im Prinzip eine Druckfiltration durch eine semipermeable Membran. Die Abwässer müssen vorher blank filtriert sein, um Membranverstopfungen zu vermeiden. Außerdem werden noch nicht genügend hohe Durchsätze erzielt.
5. Adsorption an Aktivkohle oder anderen Adsorbentien. Vorteile sind die vollständige Entfärbung und Entgiftung des Abwassers, es fällt kein Überschußschlamm an, der Platzbedarf ist gering ($^1/_7$ der Biologie), Geruchsfreiheit, Wiederverwendbarkeit des gereinigten Wassers, Nachteile die Regenerierverluste der Aktivkohle und ebenfalls die Unausgereiftheit des Verfahrens.
   Versuche werden auch mit speziellen Aluminiumoxyden durchgeführt. (Zellstoffwerk Bayenfuhrt).

Auch in Lenzing haben wir mit gamma-Al_2O_3 Versuche mit unseren Bleichereiabwässern gemacht, interessante Anfangsergebnisse erzielt und wollen auf diesem Gebiet auch weiterarbeiten.
Bei aliquoten Gemischen von Chlorierungs- und Extraktionsabwässern erreichten wir vollständige Entfärbung der Abwässer und COD-Abbau über 70%. Der BSB_5-Abbau betrug dagegen maximal 40%, d. h. auch hier müßte eine Biologie nachgeschaltet werden.
Das Al_2O_3 wird bei zirka 600° regeneriert und wir haben Bedenken wegen der aus den absorbierten Verbindungen entstehenden Reaktionsprodukte. Auch diesen Vorgang wollen wir genauer untersuchen.

6. Naßverbrennung. Die zu behandelnde Flüssigkeit wird in einem Reaktor bei erhöhtem Druck mit Luft erhitzt. Das bekannte Verfahren nach Zimmermann arbeitet bei 300° C und 135 atü. Unter diesen Bedingungen wird ein Großteil der organischen Substanzen oxidiert. Schwierigkeiten gibt es bei Abwässern aus chemischen Betrieben wegen der Salzkorrosion.
7. Behandlung mit Gamma-Strahlen. Durch Zufuhr von Luft oder Sauerstoff bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Gamma-Strahlen werden organische Stoffe im Abwasser abgebaut bzw. oxidiert. Man glaubt, daß sobald aus Atomkraftwerken billige Abfallstrahler zur Verfügung stehen werden, solche Verfahren auch wirtschaftlich interessant werden dürften.
8. Ionenaustauschverfahren.
9. Behandlung mit elektrischem Gleichstrom z. B. anodische Oxydation mit nascierendem Sauerstoff.

Nach der Bleicherei folgt die Zellstoffentwässerung und Zellstofftrocknung, die aber problemlos sind.

Zellwolle

Der Zellstoff ist der eigentliche Rohstoff für die Viskosespinnfaserproduktion. Die kurzen natürlichen Fasern lassen sich im Gegensatz zu den langen Baumwollfasern nicht textil verarbeiten. Daher wird der Zellstoff auf chemischem Weg gelöst und sozusagen umgefällt, wodurch Fasern beliebiger Länge und Dicke erhalten werden können.

Ein kurzer Verfahrensüberblick:

Zellstoff wird mit Natronlauge zur Alkalizellulose umgesetzt und die überschüssige Lauge abgepreßt (Preßlauge). Die Alkalizellulose wird bei

erhöhter Temperatur gereift, wodurch ein Abbau der Celluloseketten erfolgt. Dies ist notwendig, um eine nicht zu zähe, spinnbare Viskose zu bekommen. Anschließend wird mit Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat (orange) umgesetzt. Dieses Produkt wird mit verdünnter Natronlauge zur Viskose, einer honigartigen, gelben Masse gelöst. Die frische Viskose enthält noch viele ungelöste Partikel, die durch Druckfiltration entfernt werden müssen. Die gelöste Luft wird durch Vakuumsiedeentlüftung entfernt. Es folgt dann die Viskosereife, um endgültig ein optimales Spinnverhalten der Viskose zu erreichen. Hier kommen auch Zusätze wie Farbpigmente, Mattierungsmittel, Modifier etc. dazu. Vor dem Verspinnen erfolgt nochmals eine Filtration der Viskose, die Spinnfiltration.

Die spinnfertige Viskose wird den Spinnmaschinen zugeführt und dort durch Edelmetalldüsen von 50—70 μ ⌀ in ein saures Spinnbad ausgepreßt, welches in erster Linie Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat enthält. Im Spinnbad wird die Cellulose regeneriert und durch Neutralisation entstehen Natriumsulfat, CS_2 und H_2S.

Das aus dem Spinnbad kommende Faserbündel durchläuft ein Zweitbad und wird verstreckt, um an Festigkeit zu gewinnen. Danach wird das Kabel in Faserlängen von 25—150 mm geschnitten und in einer Nachbehandlungsmaschine ein Faservlies aufgeschwemmt. Das zusammenhängende Vlies wandert nun durch verschiedenen Behandlungszonen, wo es mit Sauerwasser, Entschwefelungs- und Bleichmitteln, Avivage, Permutitwasser etc. berieselt wird. Anschließend wird das Vlies aufgelockert, getrocknet, zerfasert und die Zellwolle zu Ballen gepreßt.

Im Bereich der Zellwolleproduktion fallen neben unverschmutzten Kühlwässern, die, um das Abwasser nicht zu verdünnen, direkt in die Vorflut eingeleitet werden, 2 Arten von Abwasser an:

1. Alkalische Abwässer aus der Zellstoffalkalisierung, Laugenregenerierung (Hemicellulosenreiche Abfallauge aus der Dialysestation), Abwässer der Viskosebereitung und Viskosefiltration (Wasch- und Spülwässer mit schwankenden Mengen gelöster Viskose). In diesen Abwässern sind auch erhebliche Mengen Schwefelverbindungen enthalten. (100 mg/l H_2S). Beim Zusammentreffen mit sauren Abwässern werden flüchtige Schwefelverbindungen freigesetzt, wodurch starke Geruchsbelästigung entstehen kann. An den Spinnmaschinen fallen noch Kurbelviskose an und aus der Fasernachbehandlung kommen ebenfalls noch alkalische Abwässer (aus Entschwefelung etc.).
2. Saure Abwässer aus dem Spinnereibereich. Sie enthalten vor allem anorganische Stoffe wie freie Schwefelsäure, Natriumsulfat, Zink-

sulfat und flüchtige Schwefelverbindungen (H_2S, CS_2). Diese Belastungen stammen aus Spinnbadverlusten, Spinnbadabschleppungen durch das Kabel, Quetschbäder (Abpressung der Kabel zwischen Walzen), Zweitbäder, Spülwässer der Spinnbadfiltration und saure Nachbehandlungsbäder. Dazu kommen noch Verdampferfallwässer, in Lenzing 1700—1800 cbm/h, die unter Umgehung des Klärteiches direkt der Ager zugeführt werden.

Die alkalischen und sauren Abwässer werden vereinigt und einem großen 36.000 cbm-Klärbecken mit Spezialbitumenauskleidung zugeführt. Die Abwasserführung erfolgt in Holzrinnen (Wirtschaftlichkeitsgründe). Kaskaden dienen dazu, die flüchtigen Schwefelverbindungen noch im Werksbereich auszutreiben.

Maßnahmen in der Produktion:

Verbrauchte Spinnbänder wurden früher in die Vorflut abgelassen. Heute wird das Natriumsulfat in Form von Glaubersalz zurückgewonnen. Das Glaubersalz wird dann noch kalziniert, das heißt in kristallwasserfreie Form übergeführt.

Sulfatbilanz derzeit: 260 tato Zellwolle, 95.000 tato.

264	tato Sulfat	=	100 %	
101,5	tato	=	38,5 %	Rückgewinnung
30	tato	=	11,4 %	Quetschbadverluste
29	tato	=	11 %	Zweitbadabstoß
18,7	tato	=	7,1 %	Spülung Spinnbadfiltr.
6,5	tato	=	2,4 %	Verluste über Verdampferfallwasser
48,0	tato	=	18,2 %	Einschleppung ins Sauerwasser
28,05	tato	=	10,51 %	unerfaßte Verluste

Rest: kleinere Verluststellen
Summe der Verluste: 162,5 tato Sulfat

Von der Wasserrechtsbehörde bereits genehmigt, bauen wir zur Zeit die Natriumsulfatrückgewinnung aus, wobei Kristallisation und Kalzinierung auf 180 tato, das entspricht einer Leistungsverdoppelung gesteigert werden. Alle Zweit- und Quetschbäder sollen zurückgenommen werden.

Mit diesen Maßnahmen werden wir den behördlichen Konsens hinsichtlich der Sulfatfracht gut einhalten.

Das wasserfreie Natriumsulfat verkauft sich gut (Waschmittel-, Glasindustrie u. a.). Wir decken mit unserer Produktion den Inlandsbedarf und exportieren auch.

Infolge der steigenden Natriumsulfatrückgewinnung und der Unsicherheit des künftigen Absatzes beschäftigt sich die Zellwolleindustrie und in diesem Sinn auch unsere Forschung mit der elektrolytischen Gewinnung von Schwefelsäure und NaOH aus dem Natriumsulfat, also einer Chemikalienrückgewinnung. Eine Versuchsanlage haben wir in Betrieb.

Nicht nur aus Umweltschutzgründen, sondern auch aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus wird man sich verstärkt der Zinkrückgewinnung zuwenden müssen. Immerhin werden bei 100.000 jato Zellwolle 6—7 Tonnen Zinksulfat pro Tag abgestoßen.

a) Mit Ionenaustauschern — schwach kationische Ionenaustauscher absorbieren Zink neben einwertigen Ionen.
b) Fällung im alkalischen Milieu — der anfallende Schlamm kann entweder pyrometallurgisch oder durch Zinkatelektrolyse aufgearbeitet werden. Es sollte aber auch möglich sein, ihn gleich mit Schwefelsäure zu lösen und die Lösung den Spinnbädern zuzuführen.

Neben der innerbetrieblichen Maßnahme der Sulfatrückgewinnung beschränkt sich die Abwasserreinigung der Zellwolleindustrie auf die Ab-

Klärteich-Zulauf
(stufenweise Neutralisation)

ph-Wert mit NaOH eingestellt	Sedimente nach 24 Stdn. ccm/l	Trocken-schlamm mg/l	Zn** vom Filtrat mg/l	Extinktion nach 24 Stdn. dekantiert
2,4	14	228,7	72,0	0,030
3,0	14	226,0	75,0	0.045
4,0	15	235,0	71,5	0,057
5,0	16	247,3	70,0	0,062
6,0	21	250,5	63,5	0,066
7,0	25	263,7	63,5	0,084
8,0	35	280,5	47,5	0,013
9,0	35	356,0	13,5	0,011
10,0	35	381,1	3,8	0,013

scheidung ungelöster Teilchen und die Herabsetzung des Sulfidgehaltes durch Belüften.

Der Umstand, daß sich ein schwefelsaures Mischwasser ergibt, ist für die Flockung und Sedimentation der organischen Stoffe von Bedeutung. Wichtig ist auch die schon erwähnte Pufferwirkung des Klärbeckens.

Eine optimale Fällung der Hemicellulosen erfolgt im sauren Bereich. Dabei werden nur die beta-Cellulosen, nicht die gamma-Cellulosen gefällt. Auch die Sedimentationsgeschwindigkeit ist hier am besten.

Im neutralen Gebiet besteht nur eine geringe Sedimentationsneigung. Wie wir aber feststellen konnten, kommt es im alkalischen Bereich pH 9—10 zu einer günstigen Flockung und Sedimentation, bei der auch das Zink beteiligt ist.

Steigender Natriumsulfatgehalt zögert die Flockung hinaus, ebenso ist eine starke Abhängigkeit der Flockung von der Temperatur gegeben. (Schlechter bei tiefen Temperaturen — Bedeutung im Winter). Bei 25° erzielt man eine sehr gute Flockung.

Wichtig sind zusammenfassend eine gute Durchmischung, freie Säure nicht unter 100 mg/l, zweckmäßig über 250 mg/l, Bewegung der Mischung bis zur Flockung und Entfernung suspendierter Gasbläschen durch genügende Umwälzung des Abwassers.

Ein gewisses Problem stellt auch die Schlammverwertung dar. Wir saugen den abgesetzten Schlamm laufend ab. In Schlammdepots erfolgt durch Schlammalterung bereits eine Entwässerung. Anschließend wird der Schlamm vermischt mit Braunkohlenasche (um ihn überhaupt entwässerbar zu machen), in Lenzing in einer großen, automatischen Filterpresse entwässert, was aber sicher nicht das optimalste Verfahren darstellt. Der Preßkuchen wird verbrannt.

Wir sind in Lenzing mit der Funktion unserer Klärbecken noch nicht zufrieden, weshalb wir versuchen, die Klärleistung zu verbessern. Gleichzeitig soll die Schlammerfassung und Schlammbeseitigung modernisiert und effektiver gestaltet werden.

Pro Tag fallen etwa 10 Tonnen atro Schlamm an.

Eine gewisse Zukunftsmusik ist letztlich die Abwasserbehandlung in einer biologischen Kläranlage. Untersuchungen in dieser Richtung liegen von uns vor und laufen weiter.

Der Abbau schwankt sehr:

Klärteichabwasser

	Schwankung%	Abbau%
COD 826±271	30	65,9
BSB_5 314±152	45	87
TOC 387± 87	22	61,5

Bei diesen Versuchen haben wir das Zink zunächst durch Fällung im alkalischen Milieu entfernt. Seit längerem führten wir aber in Laborversuchsanlagen eine Adaptierung an Zink und sinkenden pH-Werten durch und erhielten interessante, der Literatur widersprechende Ergebnisse. (Grenze für Biologie 3 mg/l Zink). Diese Versuche trachten wir zur Zeit im halbtechnischen Maßstab zu wiederholen.

Es gelingt uns im Labor, das Klärteichabwasser mit Zinkgehalten von 50—70 mg/l und pH-Wert 5,5 entsprechend den oben angeführten Werten abzubauen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Abwässer einer Zellwollefabrik und einer für sie produzierenden Zellstoffanlage zu den unangenehmsten Abwässern gehören. Es wurden die Bemühungen der Chemiefaser Lenzing aufgezeigt und auch die weitergehenden Maßnahmen skizziert. Es wurden Zahlen genannt, die man von ähnlichen Betrieben kaum zu sehen bekommt. Wir können uns das leisten, weil wir schon seit Jahren an der Verbesserung unserer Abwassersituation arbeiten und investieren und uns nicht auf Beschönigen und Verschleiern verlassen. Aber eines muß man selbstverständlich bedenken: Alle diese Maßnahmen, alle Investitionen müssen verdient werden.

DISKUSSION

WENINGER: Der pH-Wert hat einen großen Einfluß auf das Vorkommen bzw. die Dominanz einzelner Biozönosen; so z. B. überwiegen Pilze im sauren Bereich.

KEPPELMÜLLER: Daß der pH-Wert einen Einfluß auf das Vorkommen, bzw. auf die Dominanz bestimmter Mikroorganismen hat, ist uns klar. Ausgangspunkt war für uns der Schlamm einer kommunalen vollbiologischen Kläranlage. Wir schauen uns natürlich unsere „Schlämme" ständig im Mikroskop an, in die „Bakterienwelt" können wir aber mit unseren Mitteln nicht vordringen. Wir wollen aber diesbezüglich kompetente Stellen mit Untersuchungen beauftragen.

WENINGER: Das Problem liegt in der Abstimmung der äußerst komplexen, diffizilen Biozönosen (biochemische Spezialtypen) auf die normalen Schwankungen in Vor-

flutern beim Abführen der Abläufe. Bei „Spezialabbau" sind nur engste Schwankungen ohne Störung des Systems zu verkraften.

Es besteht die allgemeine Tendenz, aquatische Abbaubereiche in den Abbauzyklus des Schlammes allgemein zu verlagern. Die Kontrolle und Analyse ist hier vielfach erschwert. Das biologische Gütebild müßte somit mehr und mehr auch den Schlamm der Fußsohle ect. mit erfassen.

STUNDL: Die in den biologischen Stufen der Schlammbelebung auftretenden Ciliaten und Rotatorien sind vor allem Bakterienfresser und am Abbauprozeß der Schmutzanteile kaum beteiligt.

Die verbesserten Abbauleistungen im Laborversuch bei höheren Zinkgehalten dürften durch eine geänderte Biozönose bedingt sein, worauf auch das gezeigte Mikrophoto hindeutet; wahrscheinlich sind es Pilze.

Möglicherweise sind in dieser Biozönose auch Hefen vorhanden; beim Abbau von Abwässern der Zellstofferzeugung sollen nach Angaben jugoslawischer Forscher Pilze und Hefen stark beteiligt sein; das Zink könnte hier als begrenzende, empfindliche Organismen (z. B. Bakterien) ausschließende Komponente oder als Biokatalysator wirken. Es wäre sehr wichtig, diese Versuche gezielt weiterzuführen.

KEPPELMÜLLER: Es handelt sich nicht um Abwässer der Zellstofferzeugung, sondern des Viskosefaserbetriebes. Die Versuche werden von uns weitergeführt, demnächst auch in halbtechnischem Maßstab; wenn wir aber gezielt weiterarbeiten, werden wir sicher Fachleute zu Hilfe rufen müssen.

DONNER: Wie lange wurden die Versuche mit 10 mg Zn/l gefahren und wurde der Zinkgehalt in der Belebtschlamm TKS festgestellt?

KEPPELMÜLLER: Die Versuche laufen bereits einige Wochen; wir sind bereits bei Zinkkonzentrationen im Zulauf von 60—70 mg/l bei gutem Abbau angelangt. Die Zinkkonzentration im Belebtschlamm wird zur Zeit erst ermittelt. Teilergebnisse sprechen aber dafür, daß das Zink im Schlamm in erster Linie als Sulfid bzw. Hydroxid vorliegt. Der Schlamm ist auch sehr hell gefärbt.

Anschrift des Verfassers: Dr. Peter KEPPELMÜLLER, Chemiefaser Lenzing AG., A-4860 Lenzing.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Wasser und Abwasser

Jahr/Year: 1975

Band/Volume: 1975

Autor(en)/Author(s): Keppelmüller P.

Artikel/Article: Abwasserprobleme der Zellstoff- und Zellwolleindustrie 171-188