

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

W. V.D. EMDE – H. FLECKSEDER –
L. HUBER – K. VIEHL

**ZELLSTOFFABWÄSSER
ANFALL UND REINIGUNG**

BAND 13 – WIEN 1973

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

BAND 13

Wilhelm

W.V.D. EMDE - H. FLECKSEDER -
L. HUBER - K. VIEHL

ZELLSTOFFABWÄSSER ANFALL UND REINIGUNG

HERAUSGEBER:
PROF. DR. ING. W.V.D. EMDE
TECHNISCHE HOCHSCHULE WIEN
INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERREINIGUNG UND GEWÄSSERSCHUTZ

116.813 II

13

V O R W O R T

Die Verfasser waren vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft der Republik Österreich mit der Abfassung eines Gutachtens über die Behandlung der Abwässer aus der Zellstofferzeugung beauftragt worden. Auf dieser Arbeit aufbauend entstand der vorliegende Band der "Wiener Mitteilungen - Wasser-Abwasser-Gewässer". Es ist das Ziel des Beitrages, Abwasserfachleute in die Problematik der Zellstoffabwässer einzuführen. Andererseits sollen den Fachleuten der Zellstofferzeugung gewisse Kenntnisse über Möglichkeiten der außerbetrieblichen Reinigung von Zellstoffabwässern vermittelt werden.

Die im Anhang auszugsweise hinzugefügte Dissertation des Dipl.-Ing. Dr.techn. Hellmut Fleckseder, M.S., vermittelt Ergebnisse von Messungen und Untersuchungen in zwei österreichischen Zellstoffwerken. Bei den Abwasserreinigungsversuchen in einem auf Magnesium als Base arbeitenden Werk ist zu berücksichtigen, daß die erzielten günstigen Abbauergebnisse nur für diesen Einzelfall gelten und nicht verallgemeinert werden sollten.

Die aufgeführten Kosten können nur als grobe Schätzungen betrachtet werden. Sie werden angeführt, um einen gewissen Überblick über die Größenordnungen zu erhalten. Bedingt durch die örtlichen Verhältnisse (zur Verfügung stehende Flächen, Grundstückskosten, Verwertung von abgeschiedenen Feststoffen, erforderliche Neutralisation, zusätzliche Nährstoffzugaben) werden sich an anderen Stellen wesentliche Abweichungen ergeben können.

Die Verfasser hatten im Laufe der letzten Jahre Gelegenheit, verschiedene Zellstofffabriken und Forschungsanstalten zu besuchen. Die dabei geführten Fachgespräche waren

von besonderem Wert für die Ausarbeitung des vorliegenden Bandes. Der besondere Dank ergeht daher an die Herren der folgenden Unternehmen und Dienststellen:

Cellulose Attisholz AG, Solothurn, Schweiz

Ingenieurbüro EKONO, Helsinki, Finnland

Feldmühle AG, Werk Baienfurt, BRD

Finnische Reichswasserverwaltung (Vesihallitus),
Helsinki

Hannover'sche Papierfabrik Alfeld/Leine, BRD

Iggesund AB, Werk Strömsbruk, Schweden

The Institute of Paper Chemistry, Division of Environmental Systems, Effluent Processes Group,
Appleton, Wisconsin, USA

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, Stockholm, Schweden

Oy Kaukas, Lappeenranta, Finnland

Koppafors AB, Werk Hammarby bei Storvik, Schweden

Chemiefaser Lenzing AG, Oberösterreich

Naturvårdsverk, Stockholm, Schweden

Netttingsdorfer Papier- und Sulfatcellulose-AG, Netttingsdorf, Oberösterreich

Schwäbische Zellstoff-AG, Ehingen bei Ulm, BRD

Steyrermühler Papierfabriks- und Verlags-AG, Steyrermühl, Oberösterreich

Papier- und Zellstofffabriken Waldhof-Aschaffenburg AG,
Werke Aschaffenburg, Kelheim, Mannheim und Stockstadt, BRD

Westfälische Zellstoffwerke "Alphalint", Werke Bonaforth an der Fulda und Wildshausen an der Ruhr, BRD

Abschließend muß festgehalten werden, daß die Arbeit aus dem Blickwinkel der Reinhaltung der Gewässer verfaßt wurde. Die Darstellung der innerbetrieblichen Maßnahmen in der Zellstoffindustrie dürfte daher für den Zellstoffachmann keine neuen Erkenntnisse enthalten.

Wien, im Juni 1973
München
Hildesheim

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Bisherige Entwicklung und derzeitiger Stand der Zellstofferzeugung in Österreich und im Ausland. Die Bedeutung der Abwasserfrage.	
<hr/>		
1.1	Allgemeines	1- 1
1.2	Bisherige Entwicklung und derzeitiger Stand der Zellstoffindustrie in Österreich und im Ausland	1- 2
1.3	Die Bedeutung der Abwasserfrage und des Umweltschutzes unter Beachtung technischer und wirtschaftlicher Aspekte und Fragen der Gewässergüte	1-11
2.	<u>Chemie des Holzes</u>	
<hr/>		
2.1	Allgemeines	2- 1
2.2	Zellulose	2- 3
2.3	Hemizellulosen	2- 4
2.4	Lignin	2- 5
2.5	Extraktivstoffe	2- 6
2.6	Anorganische Bestandteile	2- 8
3.	<u>Herstellung von Zellstoff</u>	
<hr/>		
3.1	Allgemeines	3- 1
3.2	Sulfitzellstoff	3- 3
3.3	Neutralsulfitzellstoff	3-14
3.4	Sulfat- (Kraft-) Zellstoff	3-16
3.5	Bleichung	3-22

4.	Abwasserhältnisse - Innerbetriebliche Maßnahmen	
4.1	Inhaltsstoffe von Zellstoffabwässern	4- 1
4.11	Allgemeines	4- 1
4.12	Kennwerte für Abwasserinhaltsstoffe	4- 1
4.13	Die Bedeutung der Kennwerte	4- 5
4.14	Beziehungen zwischen BSB ₅ , COD und TOC	4- 6
4.15	Automatische Erfassung der Kennwerte	4- 7
4.16	Ermittlung von Schmutzstofffrachten	4- 7
4.2	Schmutzstofffrachten bei verschiedenen Betriebsverhältnissen	4- 9
4.21	Allgemeines	4- 9
4.22	Schmutzstofffracht aus Entrindung	4- 9
4.23	Schmutzstofffracht aus Kochung	4-14
4.24	Schmutzstofffracht aus der Wäsche/Sortierung	4-15
4.25	Schmutzstofffracht aus Kondensat	4-17
4.26	Schmutzstofffracht aus Bleiche	4-20
4.27	Zeitweilig auftretende zufällige Verluste	4-25
4.28	Gesamte Schmutzstofffracht	4-25
4.3	Laugenerfassung und Zellstoffwäsche	4-32
4.31	Allgemeines	4-32
4.32	Methoden der Ablaugenerfassung und Zellstoffwäsche	4-33
4.4	Eindampfen und Verbrennen der Dünnlauge sowie Verwerten von Prozeßchemikalien	4-40
4.41	Allgemeines	4-40
4.42	Eindampfen von Dünnlauge	4-40
4.43	Das Verbrennen von eingedampfter Ablauge	4-47
4.44	Verwerten von Prozeßchemikalien	4-53
4.5	Wasserkreisläufe	4-56
4.6	Kosten für innerbetriebliche Maßnahmen	4-61
4.7	Folgerungen	4-71

	Seite
5. Ablaugenverwertung und Gewinnung von Nebenprodukten	
<hr/>	
5.1 Allgemeines	5- 1
5.2 Sulfitzellstoff	5- 3
5.21 Unmittelbare Verwendung	5- 3
5.22 Mittelbare Verwendung	5- 3
5.3 Alkalische Aufschlußverfahren	5- 12
5.31 Tallöl	5- 12
5.32 Sulfatterpentin	5- 13
5.33 Aliphatische Schwefelverbindungen	5- 13
5.4 Rinde	5- 14
5.5 Folgerungen	5- 14
6. <u>Abwasserreinigung</u>	
6.1 Die Stellung der Abwasserreinigung	6- 1
6.2 Die Entfernung von Feststoffen	6- 1
6.21 Allgemeines	6- 1
6.22 Flockung	6- 2
.221 Chemische Flockung	6- 2
.222 Das Elektro-M-Verfahren	6- 5
6.23 Sieben und Filtern	6- 6
6.24 Absetzen	6- 9
6.25 Flotieren	6- 13
6.3 Entfernung biologisch abbaubarer Stoffe	6- 15
6.31 Allgemeines	6- 15
6.32 Abwasserteiche	6- 26
.321 Unbelüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche	6- 26
.322 Belüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche	6- 29
.323 Belüftete aerobe Abwasserteiche	6- 31
6.33 Hochbelastete aerobe Fermenter	6- 34
6.34 Belebungsverfahren	6- 35

	Seite
.341 Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung	6- 36
.342 Belebungsverfahren	6- 40
.343 Zweistufiges Belebungsverfahren	6- 42
6.35 Tropfkörperverfahren	6- 44
6.36 Abwasserfaulverfahren	6- 48
.361 Abwasserfaulverfahren ohne Bakterienrückführung	6- 48
.362 Abwasserfaulverfahren mit Bakterienrückführung	6- 52
6.4 Die Entfernung biologisch abbauresistenter Stoffe	6- 53
6.41 Allgemeines	6- 53
6.42 Verfahren zur Entfernung von Farbstoffen	6- 54
6.43 Die Adsorption	6- 59
6.44 Die Umgekehrte Osmose (Reverse Osmosis)	6- 63
6.5 Behandlung der bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlämme	6- 67
6.51 Allgemeines	6- 67
6.52 Schlammengen	6- 67
.521 Schlamm aus Feststoffen des Abwassers	6- 67
.522 Überschussschlamm aus biologisch abbaubaren Stoffen	6- 68
.523 Mischschlamm aus Abwasserfeststoffen und Überschussschlamm	6- 69
.524 Überschussschlamm aus Belebungsanlage ohne Vorklärung	6- 69
.525 Schlamm aus Neutralisation	6- 69
6.53 Möglichkeiten der Schlammbehandlung	6- 69
.531 Schlamm aus Feststoffen des Abwassers	6- 69
.532 Überschussschlamm aus biologisch abbaubaren Stoffen	6- 70
.533 Mischschlamm aus Abwasserfeststoffen und Überschussschlamm	6- 76
.534 Überschussschlamm aus Belebungsanlage ohne Vorklärung	6- 77

	Seite
.535 Schlamm aus Neutralisation	6- 77
6.6 Zusammenstellung von Verfahrensstufen	6- 78
6.7 Kostenschätzungen	6- 85
6.71 Allgemeines	6- 85
6.72 Kostenschätzung für eine Anlage bestehend aus getrennter Faserabscheidung und Be- lebungsverfahren mit Schlammstabilisie- rung bei einem Sulfitzellstoffwerk (150 tato Erzeugung)	6- 87
.721 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern	6- 87
.722 Abscheidung der Feststoffe aus dem Abwas- ser der Entrindung	6- 90
.723 Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung	6- 92
6.73 Kostenschätzung für eine Anlage beste- hend aus getrennter Faserabscheidung, Be- lebungsverfahren und Schlammmentwässe- rung bei einem Sulfitzellstoffwerk	6- 94
.731 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern	6- 94
.732 Abscheidung der Feststoffe aus dem Ab- wasser der Entrindung	6- 94
.733 Belebungsanlage mit Schlammmentwässerung	6- 94
6.74 Der Verlauf der Gesamtkosten der Abwasser- reinigung bei einem Sulfitzellstoffwerk	6- 96
6.75 Kostenschätzung für eine Anlage bestehend aus getrennter Faserabscheidung und Be- lebungsverfahren mit Schlammstabilisie- rung bei einem Sulfatzellstoffwerk (300 tato Erzeugung)	6- 97
.751 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern	6- 97
.752 Abscheidung der Feststoffe aus dem Ab- wasser der Entrindung	6-101
.753 Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung	6-102
6.76 Kosten und Grad der Abwasserreinigung bei einem Sulfatzellstoffwerk	6-104

	Seite	
6.77	Kostenzusammenhänge zwischen internen und externen Maßnahmen	6-106
6.78	Fragen der Kostenminimierung für abwas- sertechnische Maßnahmen	6-106
6.8	Folgerungen	6-107
7.	Einfluß der Zellstoffabwässer auf Vor- fluter	
<hr/>		
7.1	Allgemeines	7- 1
7.2	Einfluß von unbehandelten Abwässern	7- 2
7.3	Einfluß der Gewinnung von Alkohol, Hefe und anderen Nebenprodukten	7- 8
7.4	Einfluß des Eindampfens und Verbrennens der Dünnsaugen	7- 9
7.5	Einfluß der Entfernung von Schwebestoffen	7- 10
7.6	Einfluß der Entfernung biologisch abbaubarer Stoffe	7- 11
7.7	Einfluß der Entfernung biologisch ab- bauresistenter Stoffe	7- 12
7.8	Allgemeine Betrachtungen über die Selbstreinigung und die zusätzliche Be- lastung der Gewässer durch Stoffe ganz verschiedenartiger Herkunft	7- 13
8.	Luftverunreinigung	
<hr/>		
8.1	Allgemeines	8- 1
8.2	Sulfitzellstoff	8- 2
8.3	Sulfatzellstoff	8- 3
8.31	Staubförmige und partikuläre Stoffe	8- 3

	Seite
8.32 Geruchsbildende Stoffe	8- 4
8.4 Folgerungen	8- 9
<u>9. Lösungsvorschläge</u>	
9.1 Allgemeines	9- 1
9.2 Vorschläge für bestehende Sulfitzellstoffwerke	9- 5
9.3 Vorschläge für neu zu gründende Sulfitzellstoffwerke	9- 8
9.4 Vorschläge für bestehende Sulfatzellstoffwerke	9- 9
9.5 Folgerungen	9- 9
<u>LV Literaturverzeichnis</u>	LV- 1

A Anhang

Auszug aus der Dissertation des
Dipl.-Ing.Dr.techn. Hellmut Fleckseder
mit dem Titel "Beitrag zur Reinigung
der Abwässer aus der Sulfitzellstoff-
erzeugung"

1. Bisherige Entwicklung und derzeitiger Stand der Zellstofferzeugung in Österreich und im Ausland. Die Bedeutung der Abwasserfrage.
-

1.1 Allgemeines

Die Zellstofferzeugung umfaßt die Freilegung cellulosehaltiger Fasern und deren Reinigung unter Anwendung von Chemikalien, Druck und Temperatur.

Die Zellstofferzeugung kann in die Untergruppen Sulfitverfahren (im allgemeinen saure Kochlösung), Sulfatverfahren (im allgemeinen alkalische Kochlösung) und NSSC-Verfahren (Halbzellstofferzeugung; im allgemeinen neutrale Kochlösung) aufgegliedert werden. Neuere Verfahren befinden sich in Entwicklung. Das Produkt der Zellstofferzeugung wird dem Verfahren entsprechend Sulfitzellstoff, Sulfatzellstoff oder Halbzellstoff genannt.

Die Eigenschaften der herausgelösten Fasern hängen vom Rohstoff sowie vom angewendeten Produktionsverfahren ab.

Nach dem Kochen wird die Ablauge vom Zellstoff durch entsprechende Waschverfahren abgetrennt, unerwünschte Feinstoffe und Grobstücke werden abgeschieden und der Zellstoff wird endgültig von restlicher Ablauge gereinigt.

In vielen Fällen muß der Zellstoff noch einer Bleichung unterzogen werden, bei der bestimmte farbtragende Molekülgruppen herausgelöst oder in farblose umgewandelt werden.

Wasser wird bei der Zellstofferzeugung wegen der intensiven Waschvorgänge in sehr großen Mengen benötigt.

Die ungereinigt eingeleiteten Abwässer der Zellstoff-
erzeugung enthalten Inhaltsstoffe, die sich auf den
Vorfluter nachteilig auswirken. Zellstoffwerke bilden
daher zur Zeit in Österreich und auch in verschiede-
nen anderen Staaten Schwerpunkte der Gewässerverunrei-
nigung durch den Anfall von organisch belasteten in-
dustriellen Abwässern.

1.2 Bisherige Entwicklung und derzeitiger Stand der Zell- stoffindustrie in Österreich und im Ausland

Der erste indirekt beheizte Sulfitzellstoffkocher wur-
de 1874, der erste Sulfatzellstoffkocher 1885, beide
in Schweden, in Betrieb genommen.

Beim Sulfitverfahren setzte sich zunächst das saure
Calziumsulfitverfahren durch. Da Calzium und Schwefel
nicht zurückgewonnen werden konnten, wurden sie mit
der Dünnlauge in das Gewässer eingeleitet. Der durch
das Sulfitverfahren gewonnene Zellstoff konnte unge-
bleicht zur Herstellung weißer Papiere verwendet wer-
den.

Die sich im Laufe der Zeit erhöhenden Produktionszah-
len, in Verbindung mit zunehmender Belastung der Vor-
flut, führten zu Vorkehrungen für den Gewässerschutz.
Solche Maßnahmen fanden sich in der hochgradigen Ab-
scheidung der beim Kochvorgang entstehenden Ablauge
(etwa 50 % des in die Kocher gebrachten Holzes wird
Zellstoff, die anderen 50 % sind in der Ablauge enthal-
ten), deren Eindampfung und Verbrennung. Dieser Vorgang
kann sowohl beim Calziumsulfitverfahren als auch bei
den Sulfitaufschlüssen mit löslichen Basen (Mg, Na,
NH₄) angewendet werden. Die löslichen Basen ermögliche-
ten die Chemikalienrückgewinnung; hierdurch konnten
die Betriebskosten gegenüber dem Calziumverfahren ge-
senkt werden.

Die Sulfatzellstoffproduktion war von Anfang an nur durch die Anwendung der Chemikalienrückgewinnung wirtschaftlich möglich. Hierbei wird eine Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid zur Kochung verwendet. Der bei dieser Kochung entstehende Zellstoff ist dunkler, jedoch wesentlich reißfester als Sulfitzellstoff und aus diesem Grunde wird er auch "Kraftzellstoff" genannt.

Ein wesentlicher Nachteil der Sulfatkochung liegt jedoch in der ihr eigenen Geruchsentwicklung begründet. Bei der Kochung im alkalischen Bereich bilden sich nämlich Schwefelwasserstoff und verschiedene organische Sulfide, (z. B. Merkaptane), die - selbst bei sehr geringen Konzentrationen - einen ausgesprochen unangenehmen Geruch entwickeln.

NSSC (Halbzellstoff)-Werke können verfahrensmäßig mit den Sulfitzellstoffwerken verglichen werden. Es gibt Betriebe mit und ohne Chemikalienrückgewinnung. Der entstehende Zellstoff ist gelblich gefärbt. Er wird hauptsächlich für die Kartonerzeugung verwendet.

Die bleichenden Eigenschaften von Chlor sind seit dem Ende des 18. Jahrhunderts bekannt. Kurz nach Ende des ersten Weltkrieges wurde die Bleichung durch Chlor in die Zellstoffherzeugung eingeführt. Der Gebrauch von Chlordioxid fand um etwa 1940 Eingang in das Bleichen von Zellstoff, und die Anwendung von Peroxid folgte bald darauf.

Abb. Die Entwicklung der österreichischen Zellstoffherzeugung von 1937 bis 1968 zeigt die Abbildung 1-1. Im Jahre 1968 wurden in Österreich, ohne die im Herbst 1971 aufgelassene Zellstofffabrik Hinterberg bei St. Michael/Mur mitzuzählen, 450.000 Tonnen atp (absolut

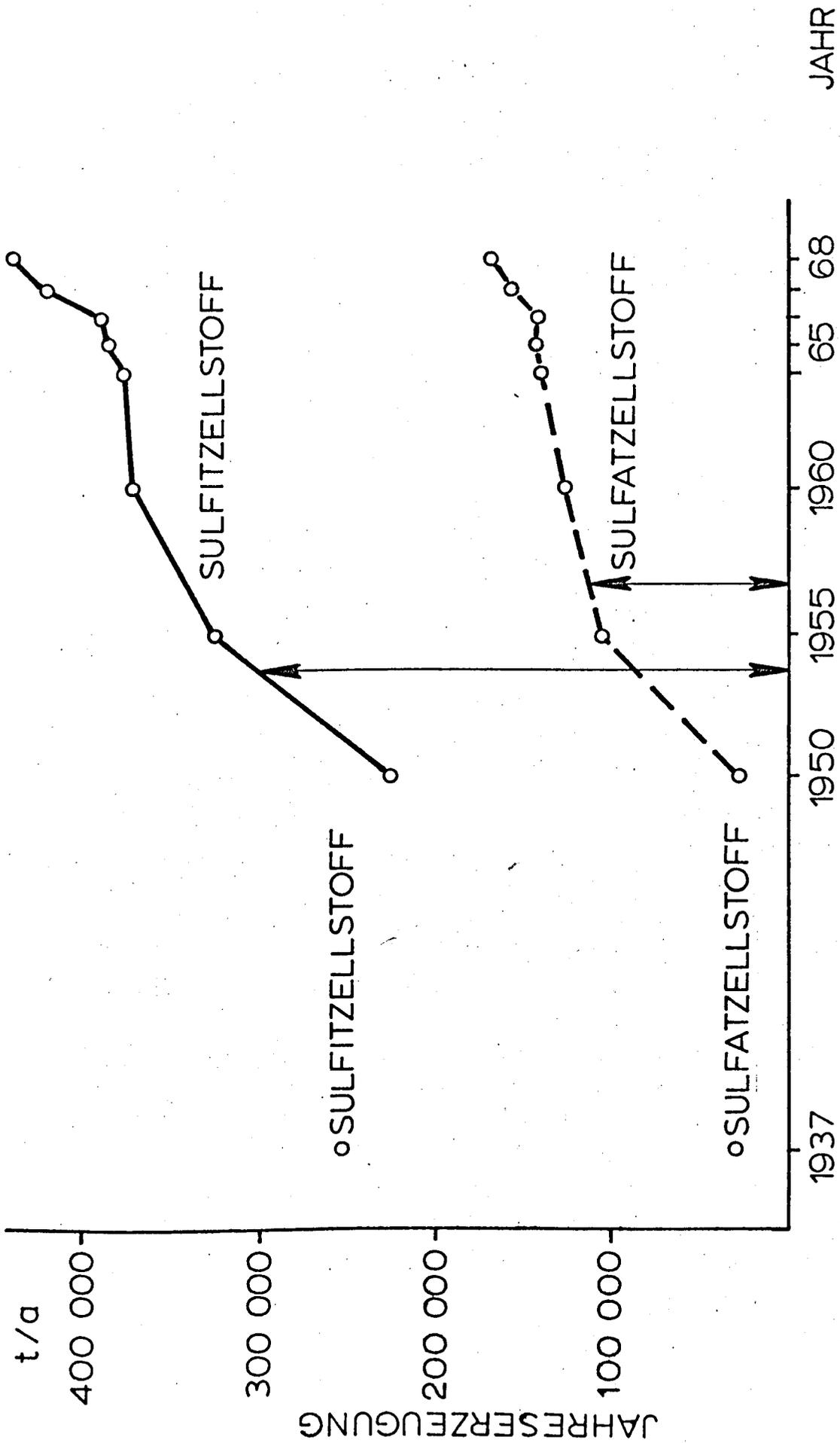


ABB.1-1 ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER ÖSTERREICHISCHEN SULFIT- UND SULFATZELLSTOFFERZEUGUNG. Abb. 1-1

trockener) Sulfitzellstoff, 150.000 t atro Sulfatzellstoff und 40.000 t atro NSSC-Zellstoff erzeugt. Die Produktion im Jahre 1972 dürfte um etwa 15 % höher gelegen sein. Eine sehr wesentliche Ausweitung der Zellstofferzeugung ist in Österreich in den nächsten Jahren nicht zu erwarten, da der Rohstoff Holz in Österreich für die Zellstofferzeugung nicht in vermehrtem Umfang herangeschafft werden kann.

Tab. Die Zahl der Zellstoffwerke in Österreich, deren Größe, Standort, Vorfluter und die bisher ergriffenen Reinhaltemaßnahmen können der Tabelle 1-1 entnommen werden.
1-1

Ausschließlich oder ebenfalls zum überwiegenden Teil wird Sulfitzellstoff innerhalb der OECD-Länder auch in der BRD, in Norwegen und in der Schweiz erzeugt, während in Finnland, Kanada, Schweden und den USA die Kapazitäten für die Sulfatzellstofferzeugung überwiegen.

Tab. Die Entwicklungsrichtung der Produktionskapazität von Zellstoff aus Holz in OECD-Ländern ist in Tabelle 1-2 enthalten.
1-2

Nach Tabelle 1-2 wird die Erzeugung an Zellstoffen in den OECD-Ländern von 1970 auf 1975 um jährlich 5,1 % zunehmen. Für Österreich ist ein Zuwachs von 2,3 % in Rechnung gestellt.

Die Aufstellung zeigt ebenfalls die Ballung der Zellstofferzeugung in den skandinavischen Ländern, den USA, Kanada und Japan.

In allen OECD Ländern werden etwa (1970) $6,5 \cdot 10^6$ t atro Halbzellstoff, $11,0 \cdot 10^6$ t atro Sulfitzellstoff und $43,5 \cdot 10^6$ t atro Sulfatzellstoff produziert. Diese Zahlen umfassen etwa 85 % der Zellstofferzeugung der Erde.

TABELLE 1-1: ZELLSTOFFPRODUKTION IN ÖSTERREICH IM JAHRE 1968

BUNDESLAND	SULFITZELLSTOFF	SULFATZELLSTOFF	HALBZELLSTOFF
Kärnten	Arland Rechberg/PZ 70/ni/Dr/50	Frantschacher Frantschach/PZ 245 i/V/La/4.0	
	Borregaard St.Magdalen/PZ 90/Ni/S/Dr/50 160 Tagestonnen		245 Tagestonnen
Niederösterr.	Neusiedler Kematen/PZ 60/ni/Yb/4.1 60 Tagestonnen		Hamburger Pitten/PZ 60/i/Pi/1.1 60 Tagestonnen
Oberösterr.	Chemfas.Lenzing Lenzing/VZ 255/i/V/Ag/7.0	Nettingsdorfer Nettingsdorf/PZ 175/i/V/Kr/3.8	Nettingsdorfer Nettingsd./PZ 60/i/V/Kr/3.8
	Steyrermühler Laakirchen/PZ 80/i/S/Tra/29 355 Tagestonnen		
Salzburg	Borregaard Hallein/PZ 145/i/S/Sa/74 145 Tagestonnen		
Steiermark	Pölser Pöls/PZ 145/ni/S/Mu/40		
	Brigl u.Bergmei. Niklasdorf/PZ 120/i/S/Mu/40		
	Mürztaler Brück a.d.Mur/PZ 25/i/Mu/40		
	Leykam Gratkorn/PZ 200/i/S/Mu/40		
	Neusiedler Weißenbach/PZ 60/ni/H/En/38 550 Tagestonnen		
ÖSTERREICH	1250 Tagestonnen	420 Tagestonnen	120 Tagestonnen

TABELLE 1-1: ZELLSTOFFPRODUKTION IN ÖSTERREICH IM JAHRE 1968

Erläuterungen:

Erste Zeile: Kurzfassung des Namens des Unternehmens

Zweite Zeile: Ort, an dem das Unternehmen ansässig ist/ Art der Zellstofferzeugung (PZ = vorwiegend Zellstoff für die Papier- und Pappenerzeugung, VZ = vorwiegend Zellstoff für die Viskoseerzeugung)

Dritte Zeile: Produktion nach dem Verzeichnis der Vereinigung der Österreichischen Papier-, Pappe- und Zellstofferzeuger aus dem Jahre 1969, in Tagestonnen / i = integrierter Betrieb, ni = nicht integrierter Betrieb / Ergriffene Reinhaltemaßnahmen: H = Hefeerzeugung, S = Erzeugung von Spiritus, V = Verbrennen der Dicklauge nach Erfassung und Eindampfung / Name des Vorfluters : Ag = Ager, Dr = Drau, En = Enns, Kr = Krems, La = Lavant, Mu = Mur, Pi = Pitten, Sa = Salzach, Tra = Traun, Yb = Ybbs / Mittlere Niederwasserführung des Vorfluters in m³/s.

Benutzte Unterlagen:

Jahrbücher des Hydrographischen Zentralbüros in Wien.

Verzeichnis der Betriebe und Erzeugungssorten der Österreichischen Papier-, Zellstoff-, Holzschliff- und Pappenindustrie. Ausgabe 1969. Herausgegeben von der Vereinigung Österreichischer Papier-, Zellulose-, Holzstoff- und Pappenindustrieller, Wien.

Die Zellstofffabrik St. Michael/Hinterberg wurde in der vorstehenden Aufstellung weggelassen.

ENTWICKLUNGSRICHTUNG DER PRODUKTIONSKAPAZITÄT VON
ZELLSTOFF AUS HOLZ

(in Tausend Tonnen pro Jahr)

LAND	1970	1975
Belgien	120	260
BRD	680	850
Dänemark	80	130
Frankreich	1.300	1.910
Großbritannien	-	-
Irland	-	-
Italien	320	430
Niederlande	20	40
EG	2.520	3.620
Finnland	4.510	5.420
Norwegen	940	1.090
Österreich	700	810
Portugal	n.a.	n.a.
Schweden	6.630	7.390
Schweiz	100	120
EFTA	12.880	15.910
Spanien	580	980
Türkei	40	60
Europ. OECD	16.020	20.570
USA	29.760	36.540
Kanada	7.680	9.610
Nordamerika	37.440	46.150
Japan	7.500	11.640
Gesamte OECD	60.960	78.360

Die mittlere Größe (1970) der Sulfitzellstoffwerke beträgt in: Österreich 42.000 t/a, Norwegen 47.000 t/a, Frankreich 53.000 t/a, Schweden u. BRD 55.000 t/a, USA 70.000 t/a, Finnland 86.000 t/a, Kanada 130.000 t/a und Japan 152.000 t/a.

Die mittlere Größe (1970) der NSSC-Werke ergibt sich zu: Frankreich 7.000 t/a, Italien 14.000 t/a, Österreich 20.000 t/a, Norwegen 31.000 t/a, Schweden 54.000 t/a, Kanada 57.000 t/a, USA 72.000 t/a, Finnland 108.000 t/a und Japan 114.000 t/a.

Die mittlere Größe (1970) der integrierten Sulfatzellstofffabriken ist: Norwegen 33.000 t/a, Frankreich 74.000 t/a, Österreich 80.000 t/a, Schweden 142.000 t/a, Japan 157.000 t/a, Finnland 158.000 t/a, Kanada 166.000 t/a und USA 188.000 t/a. Es zeichnet sich also ab, daß Zellstoff in Österreich, im internationalen Vergleich gesehen, in kleinen Werken erzeugt wird.

In Österreich werden in der Zellstofferzeugung etwa (Schätzung) 3.000 - 5.000 Arbeitskräfte beschäftigt, in der gesamten Papier-, Pappe- und Zellstofferzeugung sind es 18.000. Diese 18.000 Arbeitskräfte stellen ca. fünf Promille der Arbeitsbevölkerung Österreichs. Das für die Zellstofferzeugung verwendete Nadelholz stammt vorwiegend aus dem Inland, das Laubholz zu einem großen Teil auch aus dem Ausland. Im Jahre 1969 wurden etwa 144.000 t an Zellstoff (überwiegend Sulfitzellstoff) exportiert, jedoch auch 65.000 t (vorwiegend Sulfatzellstoff) importiert. Es wird erwartet, daß die Inlandsnachfrage in Österreich für beide Zellstoffarten stark zunehmen wird.

Der Marktwert der österreichischen Zellstofferzeugung kann wie folgt geschätzt werden (1968):

450.000 t atro Sulfitzellstoff ungebleicht und gebleicht	
Mittelpreis öS 4.200,-/t atro Zellstoff	1,89 Mia öS
150.000 t atro Sulfatzellstoff	
Mittelpreis öS 3.600,-/t atro Zellstoff	0,54 Mia öS
40.000 t atro Halbzellstoff	
<u>angenommen öS 2.500,-/t atro Zellstoff</u>	<u>0,10 Mia öS</u>
Geschätzter Marktwert	2,53 Mia öS

Aus Tabelle 1-1 kann entnommen werden, daß nur eines der elf Sulfitzellstoffwerke, nämlich die Zellstoffherzeugung der Chemiefaser Lenzing AG, mit einer Chemikalienrückgewinnung ausgestattet ist (Mg-Sulfitverfahren). Bei allen zehn anderen Sulfitzellstoffwerken geht die Ablauge zur Zeit noch in den Vorfluter. Bei sechs dieser zehn Werke ist eine Verspritzung vorhanden, bei einem eine Verhefung. Unter Zugrundelegung von vorhandenen Laugenerfassungseinrichtungen werden zur Zeit etwa 50 % der erkochten Holzsubstanz einer Alkoholgewinnung oder Verhefung zugeführt. Unter der Annahme, daß bei der Verspritzung etwa 20 bis 30 % des biochemischen Sauerstoffbedarfes (BSB₅) der Ablauge entfernt werden, werden 10 bis 15 Prozent der in der erkochten Holzsubstanz enthaltenen BSB₅-Fracht dem Vorfluter durch Verspritzung ferngehalten. Bei der Verhefung liegen die Verhältnisse etwas günstiger.

In der Bundesrepublik Deutschland, in Schweden und in Finnland ist die Umstellung von Calciumsulfitwerken ohne Laugenverbrennung auf solche mit löslicher Base bzw. die Einstellung der Produktion weit fortgeschritten. Wo umgestellt wurde, kam in fast allen Fällen das saure Magnesiumsulfit- oder das Magnesiumbisulfit- (= Magnefit-)-Verfahren zum Zuge.

Über die Verminderung der Wasserverschmutzung hinaus

kann durch Einführung des Magnesiumverfahrens eine kürzere Kochdauer und damit eine Produktionserhöhung bei gleichem bestehendem Kochervolumen erzielt werden.

1.3 Die Bedeutung der Abwasserfrage und des Umweltschutzes unter Beachtung technischer und wirtschaftlicher Aspekte und Fragen der Gewässergüte

Die Bedeutung des Rohstoffes "reines Wasser" kam in den letzten Jahren vor allem wegen der zunehmenden Wasserverschmutzung und der Abnahme an Vorräten von reinem Wasser in das Bewußtsein der Öffentlichkeit.

Durch die Einleitung von Zuckerverbindungen, organischen Säuren und Alkoholen der Abwässer der Sulfitzellstofferzeugung in Gewässer wird ein starkes Wachstum an "Abwasserpilzen" (*sphaerotilus natans*) hervorgerufen. Das starke "Pilzwachstum" und "Pilztreiben" beeinträchtigen jegliche Nutzung des Wassers und den Erholungswert des betreffenden Gewässers.

In Staustufen oder bei schwacher Strömung setzen sich die mitgerissenen "Abwasserpilze" zu Boden und verursachen dort eine zusätzliche Verschmutzung.

Die von allen Sulfitzellstoffwerken, Lenzing ausgenommen, eingeleiteten großen Mengen an Ligninsulfosäuren stellen den größten Teil der in der Ablauge enthaltenen Holzsubstanz dar. Ligninsulfonate sind biochemisch sehr langsam umwandelbar und belasten den Vorfluter auf sehr langen Strecken (Trink- und Industrierwassernutzung!). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei NSSC-Werken ohne Laugenrückgewinnung gelagert.

Bei der Sulfatzellstofferzeugung wird der Großteil der erkochten Holzsubstanz vom Vorfluter ferngehalten, es gelangen jedoch organische Sulfide (Merkaptane) in den Vorfluter. In niedriger Konzentration wirken

diese Substanzen auf Fische bereits toxisch. Die organischen Schwefelverbindungen sind auch durch einen für den Menschen unangenehmen Geruch und Geschmack gekennzeichnet.

Nach den amtlichen Kartierungen (Karte des Biologischen Gütebildes der Gewässer Österreichs) weisen die folgenden Flüsse nach der Einleitung von Abwässern der Zellstoffindustrie und häuslichen Abwässern die folgenden Wassergüten auf: Ager (III)-IV / Drau III-(IV) / Enns (III)-IV / Krems (III)-IV / Mur, je nach Abschnitt, III-IV bis IV / Pitten IV / Salzach III-IV / Traun (III)-IV / sowie die Ybbs IV. Die Gewässerabschnitte unterhalb von Zellstoffwerken sind mit die am stärksten verunreinigten Strecken der genannten österreichischen Flüsse.

Es gibt verschiedene technische Verfahren, die dazu beitragen, derzeitige Anforderungen des Umweltschutzes bei Zellstoffwerken zu verbessern. Sie lassen sich einerseits in prozeßabhängige Verfahren (Modifikationen der Zellstofferzeugung), die auch "interne Verfahren" genannt werden, und Verfahren, die unabhängig vom Erzeugungsprozeß der Abwasserreinigung und Luftreinhaltung dienen und deswegen als "außerbetriebliche Verfahren" bezeichnet werden, einteilen.

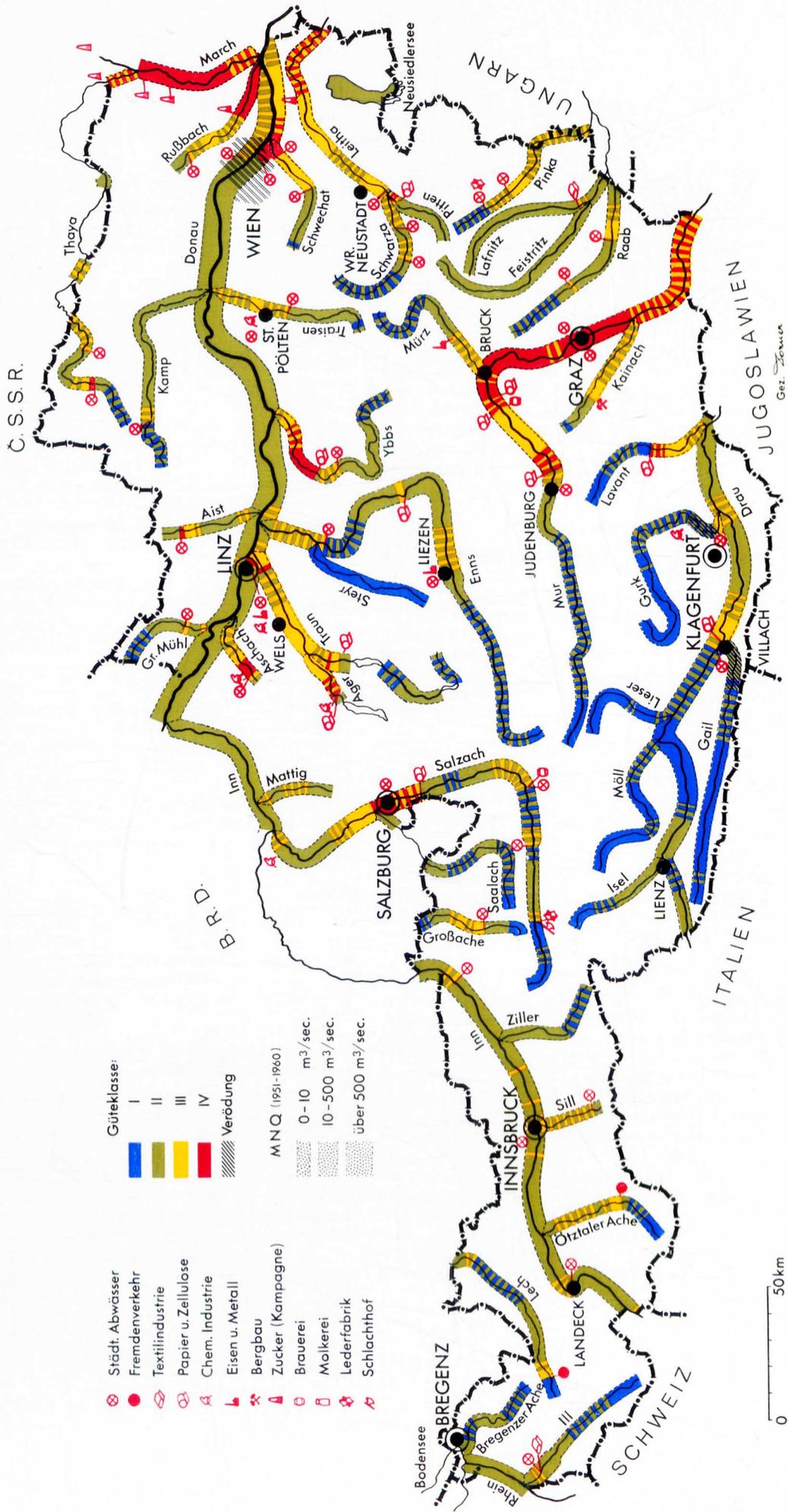
Die Maßnahmen des Umweltschutzes erfordern Investitionen und verursachen je nachdem, um welche Verfahren es sich handelt, auch laufende Kosten.

Die Kosten des Umweltschutzes in der Papier- und Zellstoffindustrie sind auch international von Bedeutung. Daher ist z.B. die OECD bestrebt, zu einer einheitlichen Auffassung und einer in der internationalen Wirtschaft im allgemeinen nicht üblichen Berücksichtigung in bezug auf die durch Umweltschutzmaßnahmen hervorgerufenen Kosten zu gelangen. Einschlägige Veröffentlichungen zeigen,

BIOLOGISCHES GÜTEBILD DER GEWÄSSER ÖSTERREICHS

STAND 1971

HERAUSGEGEBEN VOM BUNDESMINISTERIUM F. LAND- U. FORSTWIRTSCHAFT, WASSERWIRTSCHAFTSKATASTER
 GRAPHISCH BEARBEITET VON DER BUNDESANSTALT FÜR WASSERBIOLOGIE UND ABWASSERFORSCHUNG, WIEN.
 AUF GRUND EIGENER ERHEBUNGEN SOWIE DER UNTERSUCHUNGEN DER ÄMTER DER LANDESREGIERUNGEN
 VON OBERÖSTERREICH, SALZBURG UND DER STEIERMARK.



Methodik der Untersuchung, Klassifizierung und Darstellung der Gewässergüte

In der modernen Wasserwirtschaft kommt neben der Quantität vor allem der Qualität des Wassers und damit auch der Gewässergüte der Fließgewässer entscheidende Bedeutung zu. Mit Hilfe eines Leitformensystems werden die Gewässer biologisch beurteilt und in vier Güteklassen eingeteilt.

Grundlage für dieses System ist die Tatsache, daß jeder Organismus auf einen bestimmten Zustand seines Lebensraumes angewiesen ist. Das Vorhandensein – aber auch das Fehlen – von Organismenarten, deren Ansprüche an die Umwelt bekannt sind, erlaubt durch die biologische Untersuchung die Einstufung eines Gewässers in die einzelnen Güteklassen des Leitformensystems. Diese sind wie folgt gekennzeichnet:

Güteklasse I

In dieser Zone ist das Wasser nährstoffarm, die Besiedlung bleibt relativ dünn. Es besteht ein großer Artenreichtum, aber die einzelnen Arten, insbesondere sind es hier Insektenlarven, werden jeweils nur durch wenige Individuen vertreten. Edelfische (Salmoniden) finden ein gutes Fortkommen. Der im Wasser gelöste Sauerstoff erreicht die Sättigungsgrenze, die Sauerstoffzehrung bleibt unbedeutend.

Güteklasse II

Bei zunehmender Verunreinigung wird vorerst viel Nahrung angeboten. Das bedeutet, daß die Wasserorganismen arten- und mengenmäßig sehr reichlich vorhanden sind. Im Gewässer fallen die vielen Pflanzen auf, zwischen denen Schnecken, Kleinkrebse und Insektenlarven günstige Lebensbedingungen finden. Von den Fischen kommen in dieser Zone die meisten Arten vor. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist gut.

Güteklasse III

Charakteristisch für diesen Verschmutzungsgrad ist die Verminderung der Mannigfaltigkeit der Besiedlung; nur resistendere Formen zeigen Massenentwicklungen. Die wenigen hier noch gedeihenden Fischarten sind jedoch durch zeitweiligen Sauerstoffmangel gefährdet. Die Sauerstoffverhältnisse sind sehr unausgeglich. Neben den allgemein meist niederen Werten, besonders bei Mangel an Licht, können bei Vorkommen von Wasserblüten (Massenentwicklung von pflanzlichem Plankton) an warmen, sonnigen Tagen durch die Assimilationstätigkeit der Pflanzen starke Sauerstoffübersättigungen auftreten. Andererseits sind aber auch anaerobe Abbauvorgänge (Fäulnisvorgänge) zunächst im Sediment vorhanden.

Güteklasse IV

Biologisch wird diese Zone durch große Mengen von Mikroorganismen gekennzeichnet. Den extre-

men Lebensbedingungen passen sich nur wenige Arten an, deren Vertreter aber durch die fehlende Konkurrenz in Massenentwicklung auftreten, wie z. B. Bakterien (der sogenannte Abwasser„pilz“ Sphaerotilus natans und Schwefelbakterien). Pflanzen und höhere Tiere fehlen bis auf ganz wenige, gegen starke Verschmutzung unempfindliche Arten. Sauerstoff ist entweder gar nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden. Das Gewässer hat mitunter eine graue bis schwarze Farbe und oft einen üblen Geruch.

Innerhalb dieser Güteklassen können auch Verödungen bis zu Vernichtungen auftreten. Diese sind hauptsächlich Folgen von eingebrachten anorganischen giftigen oder lebenshemmenden Substanzen und nicht bzw. schwer abbaubaren Feststoffen. Mitunter tritt die Verödung aber auch durch übermäßige Konzentration organischer unzersetzter Stoffe im Gewässer auf.

Die Einteilung in Güteklassen bezieht sich auf die Auswirkungen organischer, fäulnisfähiger Verunreinigungen, wie sie aus kommunalen, aber auch bestimmten industriellen Abwassereinleitungen zu erwarten sind.

Die Ergebnisse der biologischen Gewässeruntersuchungen werden in übersichtlicher Form in Gütebildern zusammengefaßt. In diesen wird das Ausmaß der Belastung des Gewässers durch die genannten vier Güteklassen mit drei Zwischenstufen zum Ausdruck gebracht. Die einzelnen Güteklassen werden dabei durch folgende Farben gekennzeichnet, wobei Zwischenstufen durch Rastrierung in den entsprechenden Farben dargestellt werden:

Güteklasse	Farbe	Bezeichnung der Güteklassen	
I	blau	oligosaprob	kaum verunreinigt
II	grün	β-mesosaprob	mäßig verunreinigt
III	gelb	α-mesosaprob	stark verunreinigt
IV	rot	polysaprob	außergewöhnlich stark verunreinigt

Verödungszonen sind schwarz schraffiert, Vernichtungszonen durchgehend schwarz dargestellt.

Während zunehmende organische Belastung der Gewässer eine Verschlechterung der Gewässergüte bewirkt, findet durch die biologische Selbstreinigung der Gewässer ein Abbau (Mineralisierung) vieler Schmutzstoffe statt, was zu einer Verbesserung der Gewässergüte führt. Träger dieser Selbstreinigungskraft sind Wasserorganismen, vor allem die Mikrolebewelt.

Im Interesse der Erhaltung dieser natürlichen Selbstreinigungskraft ist daher zu trachten, daß diese Fähigkeit weder durch Einleitung von Schadstoffen nachteilig beeinflusst wird, noch daß durch bauliche Eingriffe in die Gewässer deren natürliche Biotope (Lebensräume) zerstört werden.

daß von einer entsprechenden Werksgröße ab bei Sulfitzellstoffwerken ein Basenwechsel von Kalzium auf Magnesium sogar eine Verringerung der laufenden Kosten der Zellstofferzeugung bedeutet. Die Maßnahmen der außerbetrieblichen Reinigung dürften jedoch in fast jedem Falle mit echten laufenden Kosten verknüpft sein. Es ist weiter zu erwähnen, daß nicht nur betriebswirtschaftliche Fragen durch die Probleme des Umweltschutzes bei Zellstoffwerken aufgeworfen werden, sondern auch volkswirtschaftliche.

Im Zusammenhang mit technischen und wirtschaftlichen Fragen des Gewässerschutzes wird von Abwassereinleitern verschiedentlich erklärt, daß die Selbstreinigungskraft der Vorfluter bei der Lösung der Probleme berücksichtigt werden müsse.

In der vorliegenden Arbeit wird der Standpunkt vertreten, daß kein Einleiter eines Abwassers das Recht hat, die Selbstreinigungskraft eines Vorfluters in nennenswertem Umfang zu nutzen.

2. Chemie des Holzes

2.1 Allgemeines

Zur Herstellung von Zellstoff eignet sich eine größere Anzahl von Pflanzen. In der Regel handelt es sich dabei um langlebige Stammpflanzen, die die Festigkeit ihrer ausdauernden Sproßachsen durch eine große Menge sehr stark verholzter, daher starrer und harter Gewebsmassen erhöhen. Systematisch können sie den Laub- und Nadelhölzern bzw. Hart- und Weichhölzern zugeordnet werden. Einjahrespflanzen, wie Stroh, Esparto oder Bagasse mit geringer Verholzung spielen bei der Zellstoffherstellung nur eine untergeordnete Rolle; dies gilt besonders für Europa, wo sich die Ausgangsstoffe für Zellulose auf Nadel- und Laubhölzer beschränken. Folgende Aufstellung vermittelt eine Übersicht über die in Europa besonders häufig verwendeten Holzarten:

a) Nadelhölzer

<i>Abies alba</i>	=	Weißtanne
<i>Picea abies</i>	=	Fichte
<i>Picea silvestris</i>	=	Fichte
<i>Larix decidua</i>	=	Lärche
<i>Pinus silvestris</i>	=	Kiefer

b) Laubhölzer

<i>Acer campestre</i>	=	Ahorn
<i>Alnus glutinosa</i>	=	Erle
<i>Betula pubescens</i>	=	europäische Birke
<i>Betula verrucosa</i>	=	Silberbirke
<i>Fagus silvatica</i>	=	Buche
<i>Populus nigra</i>	=	Schwarzpappel
<i>Populus tremula</i>	=	Zitterpappel
<i>Quercus robur</i>	=	Eiche
<i>Tilia vulgaris</i>	=	Linde

In den in Österreich ansässigen Zellstoffwerken wird bevorzugt Fichte als Rohmaterial für die Zellstoff-erzeugung verwendet. Durch steigende Bedarfszahlen an Zellstoff werden jedoch auch Tanne und Spreisselholz verschiedener Coniferen in beschränktem Umfang als Rohstoff herangezogen. Maßgebende Faktoren für die Verwendung einer Pflanze zur Zellstoff-erzeugung sind u.a. besonders folgende:

- Eignung der vorhandenen Fasersubstanz
- Verlässlichkeit der Zulieferung
- Bringungs- und Transportkosten
- Lagerfähigkeit

Die Herstellung von Zellstoff ist eng mit den anatomisch-histologischen Merkmalen des Holzes, insbesondere seinem Reichtum an Zellulosefasern von entsprechender Festigkeit und Länge verbunden, welche sich fast ausschließlich im sogenannten Xylem (Holzteil) finden. In beschränktem Umfang gilt diese Aussage auch für die Bast-schicht, welche ebenfalls in den Aufschluß mit einbezogen wird. Die Rindenschicht ist dagegen nicht verwertbar und muß daher sowohl bei der Zellstoff- als auch der Schliffherstellung vorher entfernt (meist mechanisch) werden.

Grundsätzlich ist das Holz ein Gewebekörper von verwickeltem Bau. Es setzt sich bei Laubhölzern in der Regel aus drei verschiedenen Gewebearten mit mehr oder weniger verholzten Membranen zusammen, und zwar aus Strängen von

1. toten Gefäßen (Tracheen, Tracheiden)
2. meist toten Holzfasern
3. Speicher- und Leitparenchymzellen

Die Gefäße sind als Tüpfel- oder Netzgefäße meist als sogenannte Tracheen oder Tracheiden ausgebildet. Tracheiden bis zu einer Länge von 5 mm sind besonders typische Bauelemente der Nadelhölzer, bei denen gegenüber den Laubhölzern allgemein die Aufgabenteilung und histologische Differenzierung der Gewebe noch nicht soweit fortgeschritten ist (wie z.B. das Fehlen von Holzfasern und Tracheen).

Die Holzfasern der Laubhölzer sind in der Regel ebenfalls langgestreckt und beiderseits nadelförmig zugespitzt bei einer Länge von oft über 1 mm. Die Speicher- und Leitparenchymzellen sind meist rechteckig prismatisch und in Richtung des Strangverlaufes gestreckt (mit unterschiedlicher Wandstärke).

2.2 Zellulose

Die Zellulose wird in der Pflanze über assimilatorische Vorgänge durch das kettenförmige Aneinanderhängen von Hexosemolekülen gebildet. Es entsteht dabei ein fadenförmiges Makromolekül von wechselnder Kettenlänge. Auch die Vielzahl der sonstigen in Pflanzenzellen häufig anzutreffenden Zucker und Kohlehydrate (z.B. Stärke) leiten sich zum großen Teil von der Glucose ab, welche bei der Assimilation von CO_2 mit Hilfe von Licht und entsprechenden Fermentsystemen entsteht. Zellulose selbst stellt in der Regel ein typisches Baumaterial beim Aufbau der Zellwände dar, seltener dient es als Reserveprodukt, wie z.B. in manchen Samen.

Chemisch gesehen stellt die Zellulose ein lineares Polysaccharid dar, welches ausschließlich aus Anhydroglucosemolekülen in 1,4 β -Glycosidbindung gebildet wird. Sie ist als sog. Homopolymer und somit, im Gegensatz zu den Hemizellulosen, nur aus einer Zuckerart aufgebaut.

Die Verknüpfung innerhalb des Moleküls ist stets in sich gleich. Eine entsprechende Kettenlänge gewährleistet neben einer Absättigung der OH-Gruppen durch Wasserstoffbrücken die Wasserunlöslichkeit. Als Grundbaustein der Molekülketten kann dabei das Polysaccharid Cellobiose angesehen werden, von der bis zu 1500 Einheiten wiederum glykosidisch zu langen Zick-Zack-Ketten mit einem Molgewicht von 50.000-500.000 verbunden sind und eine Länge von ca. 750 nm erreichen. Die Zellulose wird von der Pflanze vorzugsweise im Zwischenraum von Protoplast und Zellwand gebildet, wobei in der Regel mehrere sich kreuzende Schichten mit unterschiedlich langen parallelen Fäden auftreten. Durch Wasserstoffbrücken sind sie zu Micellen vernetzt. Micellbündel wiederum bilden Fibrillen. Die weitere Verkittung besorgen teilweise auch die Hemizellulosen. Dieser Vorgang führt insgesamt zur extracellulären Festigung der Pflanzenzelle.

Nach neueren Anschauungen (Leloir, 1971) verläuft die Biosynthese der Polysaccharide und Zellulose über sog. Nukleotid-Zucker. Glucose wird dabei zum Fadenmolekül der Zellulose verbunden. Die für die enzymatischen Aufbaureaktionen erforderliche Energie stammt aus der Photosynthese und wird über ATP (Adenosintriphosphorsäure) zur Verfügung gestellt. Die linearkettigen Strukturpolysaccharide entstehen dabei durch vielfach aufeinanderfolgende Transglykosylierungen mit einem Nukleosiddiphosphat-Zuckerderivat als Donator und Coenzym.

2.3 Hemizellulosen

Einen erheblichen Anteil der Polysaccharidfraktion des Holzes bilden neben der Zellulose die Hemizellulosen mit grundsätzlicher struktureller Verwandtschaft und

ähnlichen chemischen Eigenschaften. Primär werden als Hemizellulose solche Bestandteile der Pflanzenzelle und im engeren Sinne der Zellwand bezeichnet, welche besonders leicht einer hydrolytischen Spaltung durch Säuren unterliegen und sich darin von der eigentlichen Zellulose unterscheiden. Gleiche Verhältnisse ergeben sich bei der Alkalibehandlung. Im Gegensatz zur Zellulose enthalten Hemizellulosen nicht ausschließlich Glucose-Monomeren in 1,4 β -glycosidischer Bindung. Insgesamt sind die Hemizellulosen chemisch schwer eindeutig zu beschreiben, da sie neben Glucose zusätzlich die monomeren Zucker Mannose, Xylose (Hartholz), Galactose und Arabinose sowie auch Glucuronsäure enthalten.

Die einzelnen Holzarten können sich erheblich in ihrem Gehalt an Hemizellulosen unterscheiden.

Für Nadelhölzer ergeben sich folgende Verhältnisse:

- 40 - 45 % Zellulose
- 12 - 20 % Glucomannan (Hemizellulose)
- 10 - 14 % Methylglucurono-arabinoxylan (Hemizellulose)
- 2 % Galactan, Arabinogalactan.

Im Gegensatz zur kristallinen Zellulose sind die Hemizellulosen weitgehend amorph und bei chemischen Aufschlußverfahren leicht angreifbar. U.a. können sie durch Sulfonierung in Zuckersulfonsäuren übergehen. Der hohe Zuckergehalt der Ablagen aus der Zellstoffproduktion ist in erheblichem Umfang auf eine hydrolytische Spaltung der Hemizellulose zurückzuführen.

2.4 Lignin

Lignin stellt neben der Zellulose und den Hemizellulosen den wichtigsten Bestandteil des Holzes dar. Sein Anteil

schwankt je nach Art und Verholungsgrad zwischen 20 und 35 %. Lignin wird topologisch bevorzugt in der Mittellamelle eingelagert und bildet häufig die Matrix für Zellulosefibrillen, die mehr in die Zellwand verlagert sind.

Chemisch gesehen stellt Lignin grundsätzlich eine Substanz mit aromatisch-aliphatischem Grundgerüst dar, bei der das Ligninmakromolekül aus Monomeren des Phenylpropantyps aufgebaut ist und an dem sich zusätzlich eine variable Anzahl von Methoxygruppen befindet. Man nimmt heute an, daß die Biogenese der Ligninkörper eng mit dem Zucker- und Aminosäurestoffwechsel der Zelle verbunden ist und die Grundsubstanz Phenylpropan aus dem Phenylalanin und verwandten Aminosäuren entsteht. Typisch für Lignin ist ein hoher Kohlenstoffgehalt von 59-67 %, während der Wasserstoffanteil nur 5-6 % beträgt. Wegen seines hohen Gehaltes an phenolischen Gruppen ist es wasserunlöslich; in stärkerem Maße ist es jedoch alkalilöslich. Auch durch die Einführung von hydrophilen Gruppen, wie SO_3^{--} (Sulfonierung), kann es wasserlöslich gemacht werden. Das chemische Verhalten des Lignins ist beim Aufschluß des Holzes und der Zellstoffherstellung von ausschlaggebender Bedeutung, da es entfernt werden muß. Restgehalte an Lignin müssen für viele Anwendungen auch noch gebleicht werden.

2.5 Extraktivstoffe

Neben den Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulosen und Lignin enthält Holz noch eine Reihe von anderen Bestandteilen, von denen die organischen Extraktivstoffe am wichtigsten sind. Sie umfassen hauptsächlich

- a) Terpene
- b) Harze
- c) phenolartige Verbindungen.

Zu a) Die Terpene stellen Kohlenwasserstoffe dar, die chemisch vom Isopren abgeleitet werden können. (Monoterpene, Sequiterpene und Diterpene). Die Monoterpene sind am häufigsten und werden z.B. als Terpentin beim Sulfataufschluß technisch gewonnen. Sie können bei allen chemischen Aufschlußverfahren erheblich stören. Der Terpengehalt von Holz liegt je nach artlicher Zugehörigkeit zwischen 0-6 %. Typische Einzelkomponenten sind die Pinene, Carene und Limonen.

Beim Sulfitaufschluß ist die Reaktivität der Terpene über Wasseranlagerung, Isomerisierung, Disproportionierung, Oxydation (zu Cymol) wesentlich höher, so daß sie praktisch nicht wiedergewonnen werden können. Die Cymolausbeute mit ca. 0,1 % der eingesetzten Holzmenge ist so wirtschaftlich uninteressant.

Zu b) Aus der Sicht der chemischen Holzaufschlußverfahren gesehen bilden die Harze eine verhältnismäßig heterogene Gruppe von chemischen Verbindungen, wie Fetten, Fettsäuren, Fettalkoholen, Harzsäuren und Phytosterolen, die alle das gemeinsame Merkmal der Ätherextrahierbarkeit verbindet. Die Gesamtmenge der ätherlöslichen Extraktstoffe auf Harzbasis bewegt sich im Bereich von 0,2-4,0 %. Typische Harzsäuren beschränken sich in ihrem Vorkommen auf Nadelhölzer. Fettsäuren gesättigter und ungesättigter Art ($C_{16} - C_{18}$) treten mehr bei Harthölzern auf. Die Fettsäuren verursachen beim chemischen Aufschluß hauptsächlich die bekannten Harzschwierigkeiten. Im geringeren Umfang tun dies auch die eigentlichen Harzsäuren auf der Grundlage der Laevopimar- oder Abietinsäure.

Zu c) Unter den Extraktivstoffen phenolischen Charakters werden vor allem die Gerbsäuren (Tannine) und Kernholzphenole erfaßt und beschrieben. Ihre chemische Struktur ist nur teilweise erforscht. Besonders bekannt sind die hydrolisierbaren und kondensierten Tannine, wie Gallussäure,

Ellaginsäure, Katechine und Flavonole. Zu den Kernholzphenolen gehört das Pinosylvin als Stilbenderivat, welches besonders beim Sulfitaufschluß durch seine Kondensation mit Lignin sehr stört.

2.6 Anorganische Bestandteile

Die anorganischen Anteile des Holzes betragen in der Regel weniger als 1 %. Die beherrschenden Bestandteile sind Alkali- und Erdalkalikarbonate mit ca. 80 % des Glührückstandes. Die Hauptmenge der mineralischen Holzbestandteile ist vorzugsweise in der Mittellamelle und in der Primärwand lokalisiert. Erhebliche Mengen an Kieselsäure (2-20 %) findet man im Stroh, welches gelegentlich noch zur Halbzellstoffherstellung eingesetzt wird. Phosphate liegen primär in Esterform (ATP) vor. Bei chemischen Zellstoffen stören besonders Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Manganverbindungen. Bei der Eindampfung von Sulfitablaugen mit löslichen Basen verursacht die Abscheidung von Calciumsulfat Schwierigkeiten, wozu bereits die aus dem Holz freigesetzte Calciummenge genügt.

3. Herstellung von Zellstoff

3.1 Allgemeines

Zur Herstellung von Zellstoff werden ausschließlich chemische Aufschlußverfahren eingesetzt. Hauptzweck ist die Auflösung der Mittellamelle zur Freilegung der Zellstofffaser. Die in der Regel erforderliche mechanische Nachbehandlung wird durch die Einwirkung von Chemikalien stark erleichtert. Durch die Löslichmachung zahlreicher Komponenten der verholzten Pflanzenzelle, wie Lignin und Hemizellulosen, entstehen im Gegensatz zu rein mechanischen Zerfaserungsverfahren (mit fast 100 %) nur Ausbeuten von 40-60 %. Eine Zwischenstellung nehmen Halbzellstoffe (semichemical pulps) ein, bei denen unter Anwendung praktisch gleicher Aufschlußchemikalien Ausbeuten von 60-90 % erhalten werden. Allgemein besteht jedoch die Tendenz, bei allen chemischen Aufschlußverfahren die Ausbeuten zu erhöhen, um die Abwasserlast zu verringern.

Einteilung:

Aufschlußverfahren	chem. Behandlung
saures Sulfit u. Bisulfit	Ca-, Mg-, Na- und NH ₄ -sulfit bzw. bisulfit
Neutralsulfit	Mg-, Na-, NH ₄ -bi- sulfit
Kraft bzw. Sulfat	Na. hydroxid und Na. sulfid
Soda	Alkalihydroxide

Daneben werden bei mehrstufigen Verfahren, z.B. Bisulfit + saures Sulfit, Neutralsulfit + Bisulfit bzw. auch alkalische und saure Aufschlußmethoden miteinander verbunden. Bei Halbzellstoffen beansprucht vor allem

das Neutralsulfitverfahren (NSSC) besondere Aufmerksamkeit.

Wegen einer evtl. leichteren Bewältigung von Abwasserproblemen werden z.Z. hauptsächlich auf halbtechnischer Grundlage weitere Aufschlußverfahren wie der Polysulfid-, Salpetersäure-, Hydrotrop-, Soda-, Sauerstoff- und alkalische Sulfitprozeß untersucht.

Unabhängig von den für das Aufschlußverfahren gewählten Chemikalien vollziehen sich bei der Freilegung der Zellulosefaser eine Reihe von grundlegenden Vorgängen, wobei die Lösung der Ligninkomponenten in der Mittellamelle die größte Bedeutung besitzt. Die Reaktionen mit Kohlehydraten auf der Basis von Zellulose und Hemizellulosen sind mehr als Nebenreaktionen anzusehen, obwohl sie Auswirkungen auf die Qualität des Endproduktes ausüben. Der Aufschluß beruht grundsätzlich auf einer Phasengrenzflächenreaktion, die durch eine vorherige mechanische Zerkleinerung des Holzes erheblich beschleunigt und technisch überhaupt erst durchführbar wird. Laub- und Nadelhölzer zeigen eine unterschiedliche Penetrationsfähigkeit. Zusätzlich ablaufende Reaktionen von anorganischen Komponenten, z.B. Aufschlußchemikalien, beeinflussen sowohl die Chemikalienrückgewinnung als auch den Aufschluß selbst.

Der alkalische Aufschluß verfolgt allgemein den Zweck, die Bildung von löslichem Alkali-Lignin herbeizuführen. Sie wird durch eine hydrolytische Spaltung von phenolischen Ätherbindungen im Lignin bewerkstelligt. Die Funktion der Sulfidierung bei Sulfatverfahren ist nicht völlig geklärt; man nimmt an, daß Sulfidionen eine katalytische Wirkung auf die Spaltung der Ätherbrücken ausüben und zugleich eine Alkaliligninkondensation verhindert wird.

Bei den sauren Aufschlußverfahren wird das Lignin durch die Bildung entsprechender Sulfonsäuren wasserlöslich gemacht. Die primär gebildeten Ligninsulfonsäuren werden dann durch Sulfitolyse oder saure Hydrolyse vom Holz abgespalten. Beim Neutralsulfitprozeß ist der Umfang der Delignifizierung geringer.

Die wichtigste Reaktion der Kohlenhydrate beim sauren Aufschluß stellt die Hydrolyse der Glycosidbindungen dar, wodurch langkettige Moleküle depolymerisiert und vor allem Hemizellulosen in Lösung gebracht werden. Unter scharfen Aufschlußbedingungen oder am Ende der Kochung kann auch Zellulose in Lösung gehen. Der chemische Abbau der Kohlenhydrate verläuft teilweise bis zu einfachen Zuckern, die dann besonders für die hohe BSB-Belastung der Ablaugen verantwortlich zu machen sind. Aus Laubhölzern entstehen dabei bevorzugt Pentosen, während bei Nadelhölzern hauptsächlich Hexosen gebildet werden. Zusätzlich spielen kinetische und thermodynamische Gesichtspunkte bei allen chemischen Aufschlußverfahren eine wichtige Rolle. Im Vordergrund steht dabei der Delignifizierungsvorgang, der durch die Temperatur- und Druckverhältnisse stark beeinflusst wird. Die Wirkung der Temperatur ist bei alkalischen Aufschlußverfahren besonders ausgeprägt.

3.2 Sulfitzellstoff

Hauptsächliche Vorzüge des Sulfitzellstoffes sind der hohe Weißheitsgrad, der ohne Bleichung erzielt werden kann, die leichte Bleichbarkeit, seine Einsatzmöglichkeiten als KZ-Zellstoff (u.a. Viskoseherstellung) und die erreichbaren höheren Ausbeuten. Nachteile stellen seine Empfindlichkeit gegenüber der Art und Qualität des eingesetzten Holzes und, beim Calziumaufschluß, besonders die fehlende Möglichkeit einer Chemikalien-

rückgewinnung dar. Bevorzugtes Anwendungsgebiet für den Sulfitaufschluß sind nach wie vor Nadelhölzer (Fichte, Tanne), die weitgehend frei von Harzen und phenolischen Extraktivstoffen sind. Laubhölzer sind nicht ganz so gut geeignet, weil die anfallende Zellulosefaser wenig homogen ist und eine geringere durchschnittliche Länge (1mm und weniger) aufweist. Der Vorteil eines geringeren Ligningehaltes wird durch die hohe Dichte des Holzes mit schlechter Penetrationsfähigkeit für die Kochsäure aufgehoben. In Europa gelangen hauptsächlich Buche, Birke, Espe, Pappel und Ahorn zum Einsatz.

Bei Verwendung von Calcium als Base ergibt sich eine verhältnismäßig geringe Flexibilität des Prozeßablaufes. In den letzten Jahren wurden durch die Einführung löslicher Basen, wie Ammonium, Magnesium und Natrium, die Möglichkeiten des Prozesses deutlich erweitert u.a. auch die Nutzung bisher nicht oder weniger gut verwendbarer pflanzlicher Rohstoffe, wie Einjahrespflanzen oder Sägewerksabfälle, gestattet. Daneben lassen sich auch höhere Ausbeuten, kürzere Kochzeiten und ein vergrößerter Spielraum hinsichtlich der Zellstoffqualität erzielen, die in den letzten Jahren die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens gegenüber dem Sulfataufschluß wieder verbessert haben. Beim Bisulfitverfahren kann auch mit höheren pH-Werten gekocht werden. Der entscheidende Vorzug bei Verwendung von löslichen Basen - und dies gilt hauptsächlich für Magnesium - sind verfahrenstechnisch ausgereifte Chemikalienrückgewinnungsverfahren über die Verbrennung der Ablaugen bei weitgehender Vernichtung der darin enthaltenen organischen Stoffe.

Die Erzeugung von Sulfitzellstoff geht grundsätzlich davon aus, daß Nadel- und Laubhölzer unter Anwendung von Druck, Wärme und Chemikalien in Form von schwefeliger Säure und einer Base aufgeschlossen werden.

Die typischen Merkmale des sauren Sulfitaufschlusses können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Ausgangsmaterial:** Nadel- und Laubhölzer ohne höhere Anteile an phenolischen Hydroxydverbindungen, wie Pino-sylvin oder Flavonolen, sowie Harzen.
- Zusammensetzung der Kochsäure:** 7 % (5-10 %) Gesamt-SO₂, davon 5,8 % als freie schwefelige Säure und 1,2 % gebunden als Ca-bisulfit (Base Ca). Pro Tonne erzeugten Zellstoffes werden rd. 100-135 kg Schwefel und 160-180 kg CaO benötigt.
- Kochbedingungen:** Gesamtumtriebszeit 7-24 Stunden, je nach gewünschter Qualität des Endproduktes: Temperatur: 120-150°C; Druck: 5-6 kg/cm², teilweise jedoch bis 10 kg/cm²; pH: 1,2-2,0 bei Ca.
- Chemikalien-rückgewinnung:** Beim Calciumaufschluß nur die bei Kochung auftretenden SO₂-Entspannungsgase; bei Mg und Na die Base und das SO₂; bei NH₄ nur SO₂-Rückgewinnung halbtechnisch erprobt. NH₄ wird zu Stickstoff verbrannt.

Die Bisulfitkochung, die vorzugsweise mit Magnesium (Magnesit) und Natrium als Base durchgeführt wird, unterscheidet sich von der sauren Sulfitkochung durch folgende Merkmale:

- a) Anwendung höherer pH-Werte im Bereich von 2,5-5,0, bei denen der Gehalt an freiem SO_2 zugunsten von Bisulfit zurückgeht, bzw. beim Magnesium überhaupt kein freies SO_2 mehr vorliegt.
- b) Auf Grund der geringeren Azidität erfolgt ein schwächerer Aufschluß der Hemicellulosen und Pento-
sane; dadurch ergibt sich eine höhere Ausbeute.
- c) Die geringere Aufschlußgeschwindigkeit der Kochsäure wird durch höhere Temperaturen (+ 5-10°C) kompensiert, so daß gleiche Kochzeiten wie beim sauren Sulfit-
aufschluß angewendet werden können. Die angewandten Kochtemperaturen liegen bei Mg und NH_4 im Bereich von 155-165°C.
- d) Der Magnesium- und NH_4 -bisulfitaufschluß gestattet auch den Einsatz von Kiefern, da die Umsetzung der Kochsäure mit den Phenolen des Holzes sehr langsam verläuft.
- e) Bisulfitzellstoffe sind zur Erzeugung von KZ-Zell-
stoffen ungeeignet; papiertechnisch weisen sie sehr gute Eigenschaften bei der Blattbildung auf.

Vor der chemischen Behandlung wird das Holz auf nassem oder trockenem Wege entrindet und zerkleinert (Hack-
schnittel). Dabei treten größere Mengen an Rinde als Abfallprodukt auf.

Der chemische Aufschluß erfolgt genau so wie bei Sulfat-
zellstoff in sogenannten Kochern, die als Druckgefäße
ausgebildet sind. Sie weisen meist Kugel- und Zylinder-
form auf und sind wegen der starken Korrosivität der
Kochsäure mit Edelstahl armiert oder mit keramischen
Ziegeln ausgekleidet. Wegen der Schwierigkeit, Hack-
schnittel unter Kocherdruck zuzuführen, werden die
meisten Einrichtungen immer noch gemäß folgendem Zyklus

betrieben (= Gesamtumtriebszeit):

- Einfüllen der Hackschnitzel
- Kochsäurezugabe
- Vorbehandlung (Dämpfung, Imprägnierung)
- Aufheizung bis zur maximalen Kochtemperatur
- Abblasen und Entleerung
- Waschung des Zellstoffes (sofern im Kocher vorgenommen)

Die Aufheizung wird mit Dampf vorgenommen, wobei in modernen Anlagen die indirekte Heizung über Wärmeaustauscher bevorzugt wird. Kennzeichen fortschrittlicher Technologie sind u.a. ein heißes Säuresystem und die Zwangszirkulation der Kochsäure. Der Verlauf der Kochung kann nach ihrem Temperatur- und Druckverhalten in der Zeit als Kochkurve wiedergegeben werden. Druckveränderungen während der Kochung treten beim sauren Sulfitaufschluß besonders durch gasförmiges SO_2 auf.

Moderne technologische Entwicklungen beim Sulfit- und auch Sulfataufschluß sind durch die zunehmende Verwendung von kontinuierlichen Kochverfahren gekennzeichnet, nachdem Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Einführung der Hackschnitzel überwunden werden konnten. Beim Sulfitzellstoff werden vorzugsweise Konstruktionen von Escher-Wyss und Kamyr eingesetzt, wobei der einstufige Kamyr-Kocher die am weitesten verbreitete Anlage darstellt (mit Leistungen bis zu 800 t/ato). Die Hauptvorteile der kontinuierlichen Verfahren bilden die größere Variationsmöglichkeit in Prozeß- und Qualitätskontrolle, eine vereinfachte Bedienung bei Großanlagen und die hohe Einheitlichkeit der Stoffqualität. Zugleich ist eine höhere Produktivität gewährleistet, da kein gesonderter Zeitbedarf für Füllung und Leerung entsteht. Die Kochsäure wird sehr gleichmäßig ausgenutzt. Die weitgehende Automatisierbarkeit des Arbeitsablaufes verringert den

Aufwand an Bedienungspersonal. Für die Abwasserfrage sind die Möglichkeit der Gegenstromkochung und eine Waschung des Zellstoffes mit einem hohen Ablaugeerfassungsgrad zusätzliche gewichtige Vorteile.

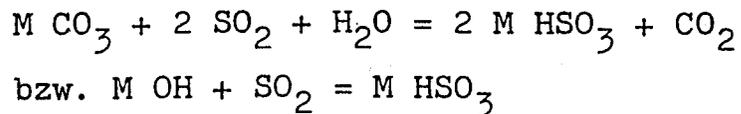
Die Kochsäure wird in einem Nebenprozeß hergestellt; sie besteht im wesentlichen aus einer wässerigen Bisulfitlösung mit einem Überschuß an SO_2 und wird durch die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Calcium-, Magnesium-, Natrium- oder Ammonium (= M)-carbonat bzw. -hydroxid (und Wasser) gemäß folgender Gleichungen erhalten:

Abb.

3-1

Abb.

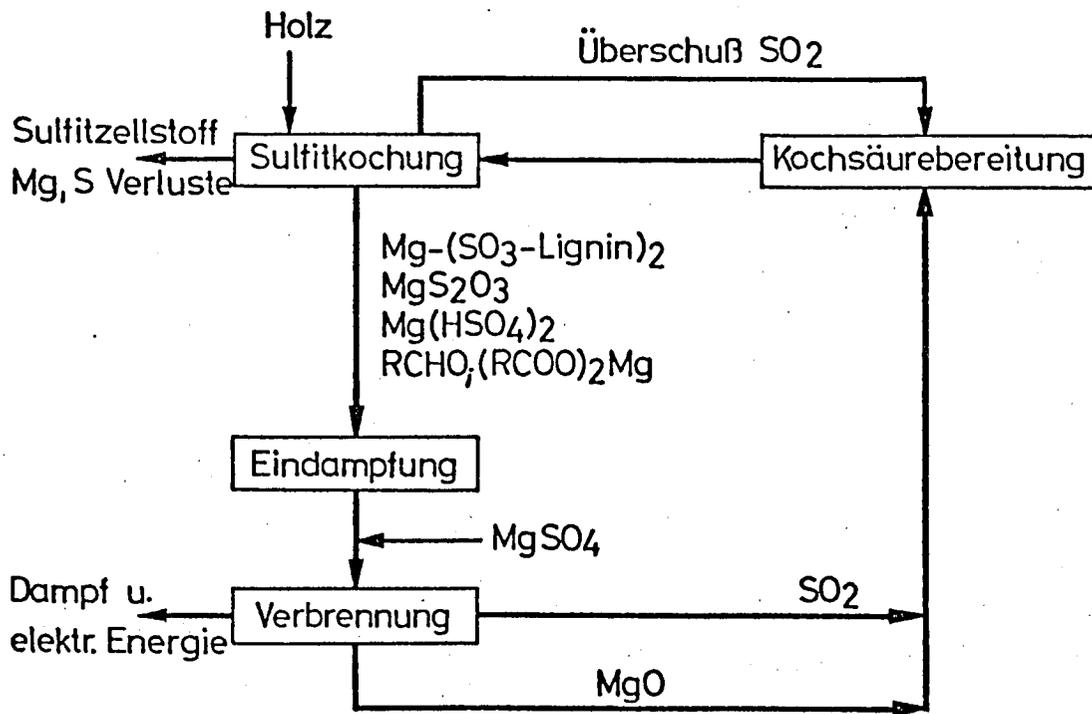
3-2



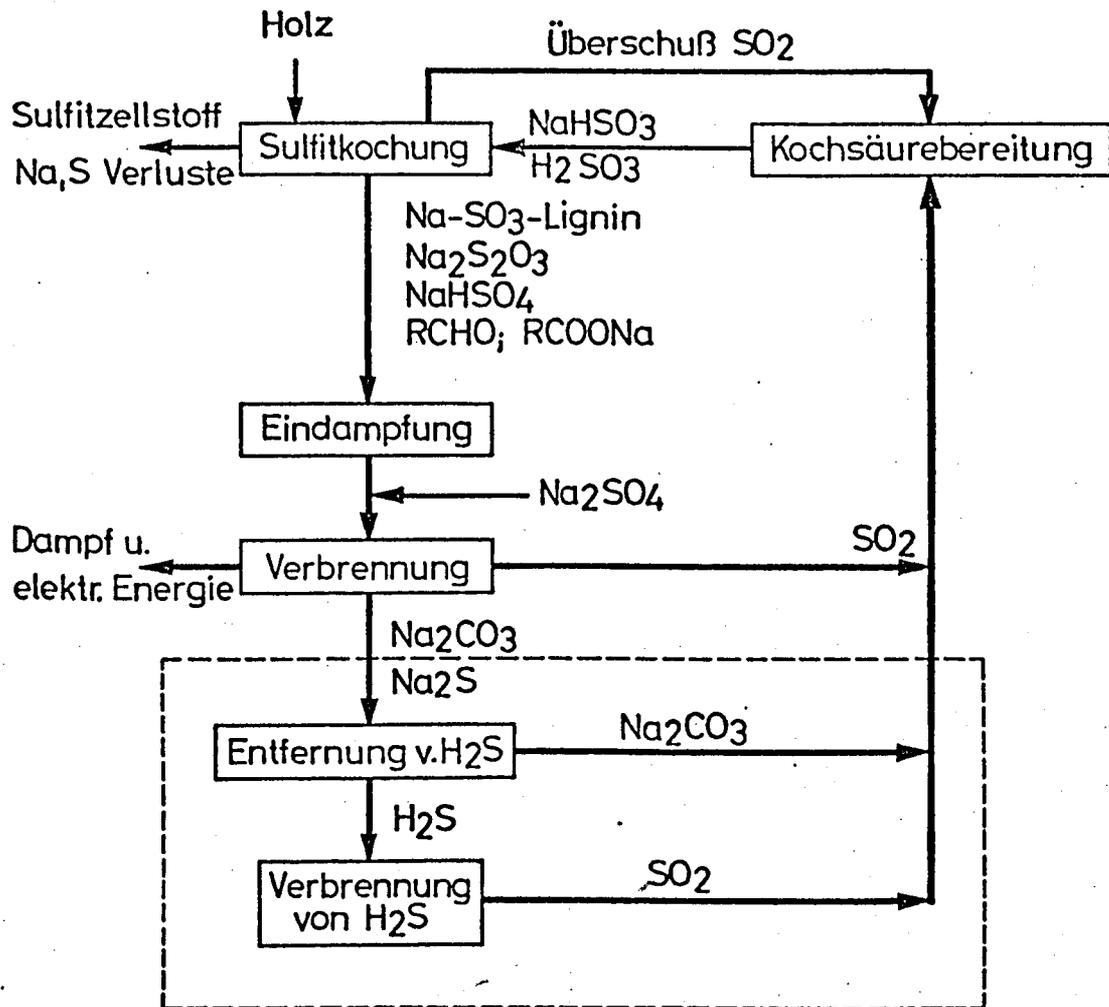
Das Flottenverhältnis (m^3 Kochsäure pro Tonne Holz) beträgt meist 3,0 : 1 - 3,5 : 1. Maßgebend für den Aufschlußgrad ist das Verhältnis von Bisulfit zu Holz.

Die Zusammensetzung der Kochsäure wird üblicherweise über den Gehalt an gesamtem und gebundenem SO_2 beschrieben, wenn sie auch nicht die wirklichen chemischen Verhältnisse wiedergeben. Reine Kochsäure enthält hauptsächlich folgende Komponenten: H_2O , SO_2 , $\text{SO}_2 \text{ n } \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_3 , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ und die jeweilige Base als Kation. Während der Kochung entstehen zusätzlich S, HS_2O_3^- , HSO_4^- und SO_4^{2-} , organische Säuren, Aldehyde, Zucker und vor allem Ligninsulfosäuren.

Die während der Kochung auftretenden verschiedenen Umsetzungen erhöhen grundsätzlich die Azidität und verringern die Bisulfitionenkonzentration. Man nimmt heute allgemein an, daß der Umfang der Delignifizierungsreaktionen besonders stark vom Gehalt an Überschuß- SO_2 in der Kochsäure abhängt, wobei jedoch über Verlauf und sonstige wichtigste Faktoren der Ligninfreisetzung über



Mg-Rückgewinnungszyklus in einer Sulfitzellstoffabrik



Na-Rückgewinnungszyklus in einer Sulfitzellstofffabrik

die Sulfonierung noch recht unterschiedliche Auffassungen bestehen. Die gebildeten Ligninsulfonate sind chemisch nicht einheitlich, sondern weisen sehr unterschiedliche Molgewichte von ca. 1000 - 100 000 auf. Ligninsulfonate aus Laubhölzern weisen dabei in der Regel ein geringeres Molgewicht auf (1000 - 2000).

Der Umfang des Abbaues der Kohlenhydrate im Aufschlußmaterial wird hauptsächlich durch die Faktoren Zeit, Temperatur und Azidität bestimmt und weniger durch den Gehalt an Bisulfit. Die verschiedenen Kohlenhydrate des Holzes hydrolysieren dabei mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Vergleichsweise verläuft aber die Delignierung schneller, so daß mit dem sauren Sulfitaufschluß auch Zellstoffe mit hohen Anteilen an Kohlenhydraten, d.h. Hemizellulosen, erzeugt werden können, was z.B. bei Kraftzellstoff nicht möglich ist.

Der Einfluß der Basen erstreckt sich vor allem auf die Delignifizierungsrate und die Penetrationsgeschwindigkeit. So wird bei Anwendung von NH_4 , Mg und Na allgemein beobachtet, daß diese merklich erhöht sind, während die papiertechnischen Eigenschaften des erzeugten Zellstoffes gegenüber Ca kaum Unterschiede aufweisen. Ammoniumsulfitzellstoff weist einen geringen Weißheitsgrad auf. Vorteile der löslichen Basen sind beim sauren Sulfitaufschluß u.a.

- a) geringerer Splitteranfall
- b) erhöhte Helligkeit (nicht NH_4)
- c) kürzere Kochzeiten

Nach dem Abblasen der Kocher wird der Zellstoff gewaschen, wobei hier für Sulfit- und Sulfatzellstoff weitgehend gleichartige verfahrenstechnische Überlegungen bestehen. Zwangsläufig wurden Waschverfahren dort sehr weit entwickelt, wo eine Chemikalienrückgewinnung erfolgt. Dies trifft besonders für Kraftzellstoff und Sulfitzellstoff mit regenerierbaren Basen wie Mg und Na zu.

Hauptgrund der Waschung ist jedoch die Befreiung des Zellstoffes von löslichen Verunreinigungen organischer und anorganischer Art aus dem Aufschluß des Holzes. Der Erfassungsgrad der Urлаuge (+ Waschwasser) ist zugleich von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit der Abwasserbehandlung in einer Zellstofffabrik.

Die Ablaugen aus den verschiedenen Aufschlußverfahren mit Magnesium als Base (saures Sulfit, Bisulfit) können in verhältnismäßig einfachen Wärme- und Chemikalienrückgewinnungssystemen verbrannt werden, wobei die Aufschlußchemikalien wieder als Magnesiumoxid und Schwefeldioxyd anfallen. Die anschließende Umsetzung beider Komponenten zu Magnesiumbisulfit gestattet dann wieder ihren unmittelbaren Einsatz bei der Kochsäurebereitung (siehe Fließschema). Die Verbrennung der eingedickten Ablauge (Rotlauge) erfolgt in den üblichen Ofenkonstruktionen unter Anwendung von Spezialbrennern, die besonders für eine sehr feine Verteilung im Brennraum sorgen und Ähnlichkeit mit Brennern für schweres Heizöl aufweisen. Die Zufuhr an Überschußluft wird bei der Laugenverbrennung knapp bemessen, um eine unerwünschte Bildung von Magnesiumsulfat zu unterbinden. Das in den Verbrennungsabgasen staubförmig enthaltene Magnesiumoxid wird in Zyklonen und Staubabscheidern bis zu 95 % abgeschieden, gesammelt und mit Wasser in einen Rückhaltetank geführt. Dort erfolgt neben einer Vergleichmäßigung des Anfalls eine Herauslösung von Salzen. Der Magnesiumoxidbrei wird auf einem Saugzellenfilter gewaschen und entwässert. Hierbei werden hauptsächlich Alkali- und Erdalkalisulfate eliminiert; gebildetes Magnesiumsulfat geht hier ebenfalls in Lösung. Nach der Wäsche wird das Magnesiumoxid bei Temperaturen von 80-90°C unter gleichzeitiger Ergänzung von Verlusten zum sehr reaktionsfähigen Magnesiumhydroxid umgesetzt, welches anschließend durch die Zuführung des Schwefeldioxyd aus der

Laugenverbrennung in einem mehrstufigen Kontaktabsorber wieder in Kochsäure umgewandelt wird. Das SO_2 muß vorher gekühlt werden (Kühlturm). Für eine 95%ige Absorption des SO_2 sind in der Regel drei bis vier Stufen erforderlich.

Nach eventueller Abscheidung unlöslicher Calciumsalze wird die Rohsäure dem Säureauffrischungssystem zugeführt, in welchem durch Zusatz von SO_2 die vollständige Umwandlung in Bisulfit erfolgt. Vor ihrem Einsatz wird die Säure nochmals filtriert und die Rückstände mit dem Abwasser abgeleitet.

Der thermische Wirkungsgrad der Magnesium-Rückgewinnung liegt durchschnittlich um 5-8 % höher als bei Verwendung von Natrium als Base. Ursache ist der geringere Asche- und Sulfatgehalt der Ablaugen.

Steigende Aufmerksamkeit wird in der letzten Zeit auch dem Copeland-Prozeß entgegengebracht, der eine besonders einfache Wiedergewinnung der Aufschlußchemikalien und eine geringere Eindickung der Ablaugen bei ca. 38 % erlaubt. Die Temperaturen in der Wirbelschicht des Verbrennungsreaktors werden bei 925°C gehalten und dabei die in der Kochung gebildeten Magnesiumkomplexe zu Magnesiumoxid und Schwefeldioxid verbrannt. Die Abscheidung des MgO erfolgt in Cyklonen. Die weiteren Verfahrensschritte, einschließlich Wärmewiedergewinnung in einem Abhitzekeessel, sind praktisch gleichartig mit dem vorher geschilderten Regenerationsverfahren. Jedoch soll die Gesamtenergiebildung nicht so günstig sein wie bei einem echten Kessel. In weiteren Arbeitsschritten wird der Zellstoff sortiert und gereinigt, wobei feste Verunreinigungen vom Fasergutstoff getrennt werden. Diese Arbeiten werden zur Verringerung des mechanischen Aufwandes bei Stoffdichten von 0,2-2 % vorgenommen.

3.3 Neutralsulfitzellstoff

Bei der Herstellung von sog. Halbzellstoffen nimmt das Neutralsulfitverfahren (NSSC-Prozeß) einen verhältnismäßig breiten Raum ein, da dieses gestattet, vor allem Harthölzer mit Ausbeuten von 65-85 % bei vorteilhaften Stoffqualitäten aufzuschließen. Wegen der geringen Delignifizierungsgeschwindigkeit ist das Verfahren für Nadelhölzer weniger gut geeignet. Durch die neutrale Reaktion während der Kochung verbleiben vor allem die Hemizellulosen an der Zellulosefaser. Die hohe Härte des gewonnenen Halbzellstoffes begünstigt seine Verwendung bei der Herstellung von Karton, Pappen, Magazin- und Zeitungsdruckpapier. Wegen des höheren Ligningehaltes (10-15 %) ist eine Bleichung von Neutralsulfitzellstoff mit verhältnismäßig hohen Kosten belastet.

Die grundsätzlichen verfahrenstechnischen Merkmale des NSSC-Prozesses beruhen darauf, daß Hackschnitzel im Kocher mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat imprägniert und anschließend meist bei Temperaturen von 160-170°C (max. 190-200°C) aufgeschlossen werden. Als Basen werden ausschließlich Natrium, Magnesium und Ammonium eingesetzt. In der Regel schließt sich eine umfangreiche mechanische Defibrierung in Refinern an. Beim NSSC-Verfahren ist die Anwendung von kontinuierlichen Kochverfahren, wie Kamyr, Pandia etc. besonders weit fortgeschritten, wobei der Aufschluß häufig in der Dampfphase erfolgt. Je nach System und gewünschter Zellstoffqualität liegen die Kochzeiten zwischen 10 Minuten und 4 Stunden. Der mechanische Aufschluß erfolgt noch im heißen Zustand (100°C) unmittelbar nach der Kochung, um mechanische Energie zu sparen. Die weitere Bearbeitung des Halbzellstoffes besteht zunächst in seiner Entwässerung und Waschung auf Vakuumfilter oder Schneckenpresse.

Umfang der Sortierung und des weiteren mechanischen Aufschlusses werden durch die spätere Verwendung des Endproduktes bestimmt.

Die chemischen Umsetzungen beim Neutralsulfitaufschluß bewirken eine selektive und graduelle Delignierung (50-75 %) bei stärkerem Erhalt der Hemicellulosen (55-70 %). Dies wird im wesentlichen durch die neutrale Reaktion während des gesamten Aufschlusses bewirkt. Eine Ausnahme machen hier die Acetyl-Gruppen des Xylans, die zu organischen Säuren (Essigsäure) abgebaut werden. Die dabei entstehende Absenkung des pH-Wertes wird durch das der Kochsäure zugegebene Alkalikarbonat oder -bicarbonat aufgefangen und abgepuffert. Der übliche Chemikalienaufwand liegt in der Größenordnung von 142 kg Sulfit und 24 kg Bicarbonat pro Tonne Holz; das entspricht einem Sulfit - Bicarbonatverhältnis von 6:1.

Das in den Ablaugen enthaltene Lignin zeigt in der Regel einen geringeren Sulfonierungsgrad als beim sauren Sulfitaufschluß. Der in Lösung gehende Hemicellulosenanteil mit 30-45 % ist noch weitgehend hochpolymer und nicht zu einfachen Zuckern abgebaut.

Die bei der Waschung des Halbzellstoffes anfallenden Ablaugen stellen ein besonderes Problem dar, da sie durch den geringen Aufschlußgrad wenig organische Stoffe enthalten und einen geringen Heizwert besitzen. Dagegen ist der Anteil an anorganischen Komponenten aus der Kochsäure verhältnismäßig hoch. Die Eindampfung und Verbrennung ist daher unter wärmewirtschaftlichen Gesichtspunkten problematisch. Dies hat dazu geführt, daß gerade für die Ablaugen aus der Neutralsulfitzellstoffherstellung eine Reihe von Verfahren zur Ablaugenbeseitigung entwickelt wurden, die sich teilweise von denen der Sulfit- und Sulfatkochung unterscheiden

(z.B. Na₂Oxidation, Zimmermannverfahren etc.).

Eine wünschenswerte Aufkonzentrierung der Ablauge kann durch Kreislaufführung oder durch Vereinigung mit üblichen Sulfit- oder Sulfatablaugen erreicht werden, sofern die örtlichen Gegebenheiten dies zulassen.

Beim Neutralsulfitverfahren (auch saures Na-sulfit) eröffnen sich zusätzlich noch die Möglichkeiten einer sogenannten cross-recovery mit einer Sulfatzellstoffherstellung, wie sie z.B. in Nettingsdorf realisiert ist. Es werden dabei die Ablaugen aus der Neutralsulfitzellstoffherstellung bei der Sulfatablaugeneindampfung und -verbrennung mitverwendet. Dadurch erübrigt sich beim Sulfatprozeß die Zugabe von Natriumsulfat. Die beschränkte Anwendungsmöglichkeit einer cross-recovery ergibt sich aus der mengenmäßigen Begrenzung des Neutralsulfit- bzw. sauren Sulfitprozesses durch die Sulfatzellstoffherstellung.

3.4 Sulfat (Kraft)-Zellstoff

Unter den Zellstoffherzeugungsprozessen steht z.Z. der Sulfat- oder Kraftprozeß auf weltweiter Basis mengenmäßig an der Spitze. Besonders in den skandinavischen Ländern wurden in den letzten 10 Jahren fast einseitig die Kapazitäten für die Herstellung von gebleichtem und ungebleichtem Kraftzellstoff ausgebaut. In Schweden hat sich der Produktionszuwachs an Zellstoffen in den letzten Jahren 80 % zugunsten von Sulfatzellstoff ausgewirkt.

Das Kraftzellstoffverfahren besitzt eine Reihe von Vorteilen:

- a) Es kann eine größere Anzahl von Holzarten (auch in Mischung miteinander) aufgeschlossen

werden als mit anderen Verfahren. Zusätzlich ist es möglich, durch Einsatz verschiedener Holzarten sehr große Produktionseinheiten zu erstellen.

- b) Der Sulfatzellstoff weist besonders hohe Festigkeitseigenschaften auf und seine Fasern ergeben ein volleres und dichteres Blatt
- c) Der Sulfataufschluß kann vorteilhaft in kontinuierlichen Kochern vorgenommen werden (z.B. Kamyr)
- d) Kraftzellstoff besitzt besonders für schnelllaufende moderne Papiermaschinen günstige Eigenschaften

Ein Nachteil des Sulfatverfahrens ist seine geringe Flexibilität hinsichtlich der Qualität des Endproduktes sowie dessen Härte.

Die charakteristischen Merkmale des Sulfatverfahrens, welches sich in den letzten Jahrzehnten in seiner grundsätzlichen Verfahrenstechnik wenig geändert hat, sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

Ausgangsmaterial:	praktisch alle Hart- und Weichhölzer
Zusammensetzung der Kochlauge:	12,5 % Lsg. von Natriumhydroxid (NaOH), Natriumsulfid (Na_2S) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3); typische Analyse des Trockenrückstandes: 58,6 % NaOH; 27,1 % Na_2S und 14,3 % Na_2CO_3 ; der Aufschluß wird durch NaOH und Na_2S bewirkt.
Kochbedingungen:	Zeit: 2-5 Stunden Druck: 7,0-8,7 kg/cm^2 Temperatur: 160-180°C
Chemikalienrückgewinnung:	Ablauge wird eingedampft und nach Zugabe von Natriumsulfat

und Schwefel verbrannt; die Schmelzasche wird aufgelöst und als Grünlaug mit CaO zu Weißlaug kaustifiziert. Das Calciumcarbonat wird gebrannt und als Calciumoxid wiederverwendet.

Der Sulfatprozeß arbeitet je nach Holzart mit Ausbeuten von 42-52 %. Zum Einsatz gelangen Hackschnitzel , Sägespäne und auch Sägemehl. Er ist auch besonders für billige und harzreiche Weichhölzer gut (z.B. Kiefer) geeignet, bei denen der Sulfitaufschluß wegen der Bildung von störendem Pinosylvin (3,5-Dioxystilben) nicht eingesetzt werden kann. Zudem weist er eine beträchtliche Unempfindlichkeit gegenüber Rindenanteilen auf. Der Aufschluß selbst wird in stationären oder Drehkochern vorgenommen.

Die beim Aufschluß eingesetzte Weißlaug mit einem Alkaligehalt von 40 g/l (als NaOH berechnet) bzw. einem Einsatz von 200 kg an aktivem Alkali pro Tonne Holz weist am Beginn der Kochung einen pH-Wert von 14 auf. Am Ende der Kochung beträgt der pH-Wert in der Regel 11-12. Der Natriumsulfidgehalt liegt bei 15 g/l; das entspricht einer 0,2-M Sulfidkonzentration. Daneben sind in der Kochlaug Natriumsulfat, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Reduktion der Schwefelverbindungen in der Chemikalienregeneration vorhanden.

Der Schwefelverbrauch für den Aufschluß beträgt ca. 5-10 kg S pro Tonne Holz; ein Teil des Schwefels (ca. 0,5 kg S/t) geht über die Abgase in die Atmosphäre. Die Delignifizierung im Kraftprozeß beruht auf einem Ligninabbau und der anschließenden Löslichmachung der depolymerisierten Ligninkörper über seine Phenolatgruppen. Die Anwesenheit von Sulfid verbessert über

eine Art katalytischer Wirkung (Sulfidierung) Umfang und Geschwindigkeit der Delignifizierung; es hat jedoch nach heutigen Kenntnissen keinen erkennbaren Einfluß auf die Entfernung von Kohlenhydraten. Die Alkaliwirkung auf die Kohlenhydrate beim Sulfataufschluß besteht hauptsächlich darin, daß

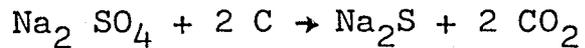
- a) durch Quellung eine Lockerung der Strukturelemente des Holzes erfolgt
- b) Lösungsvorgänge mit und ohne chemische Veränderungen eingeleitet werden
- c) eine alkalische Hydrolyse von Acetylgruppen auftritt.

Die Waschung des Zellstoffes nach der Kochung erfolgt üblicherweise in Diffuseuren oder auf Saugzellenfiltern in mehreren Stufen. Sie muß wegen der Chemikalienrückgewinnung einen sehr hohen Wirkungsgrad aufweisen. Pro Tonne Zellstoff enthält die Ablauge rd. 1.350 kg Trockensubstanz, wovon 560 kg wieder gewonnen werden können; der Rest besteht aus organischen Stoffen des Holzes. Ablaugen aus dem Sulfataufschluß weisen mit durchschnittlich 15-22 % einen vergleichsweise hohen Trockensubstanzgehalt auf, der teilweise durch den hohen Chemikalieneinsatz bei der Kochung bedingt ist.

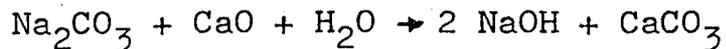
Die Eindampfung der Schwarzlauge erfolgt üblicherweise in Mehrstufenverdampfern (meist 6-stufig); gelegentlich wird als letzte Stufe ein Plattenverdampfer eingesetzt. Die auf 48-54 % eingedickte Lauge wird durch Zugabe von Natriumsulfat und Schwefel aufgefrischt (siehe Schema) und anschließend verbrannt. Üblicherweise kann der größte Teil des Wärmebedarfes einer Sulfatzellstofffabrik durch die Ablaugenverbrennung gedeckt werden. Der Verbrennungsofen ist heute in der Regel ein integrierender Bestandteil des Abhitzekessels. Der bei der Verbrennung der Schwarzlaugen entstehende Staub, über-

Abb.
3-3

wiegend aus Natriumsulfat und Natriumcarbonat bestehend, wird meist durch Elektrofilter abgeschieden und der Dicklauge vor der Verbrennung wieder zugesetzt. Die Umsetzung des Natriumsulfat im Ofen erfolgt nach folgender Gleichung:

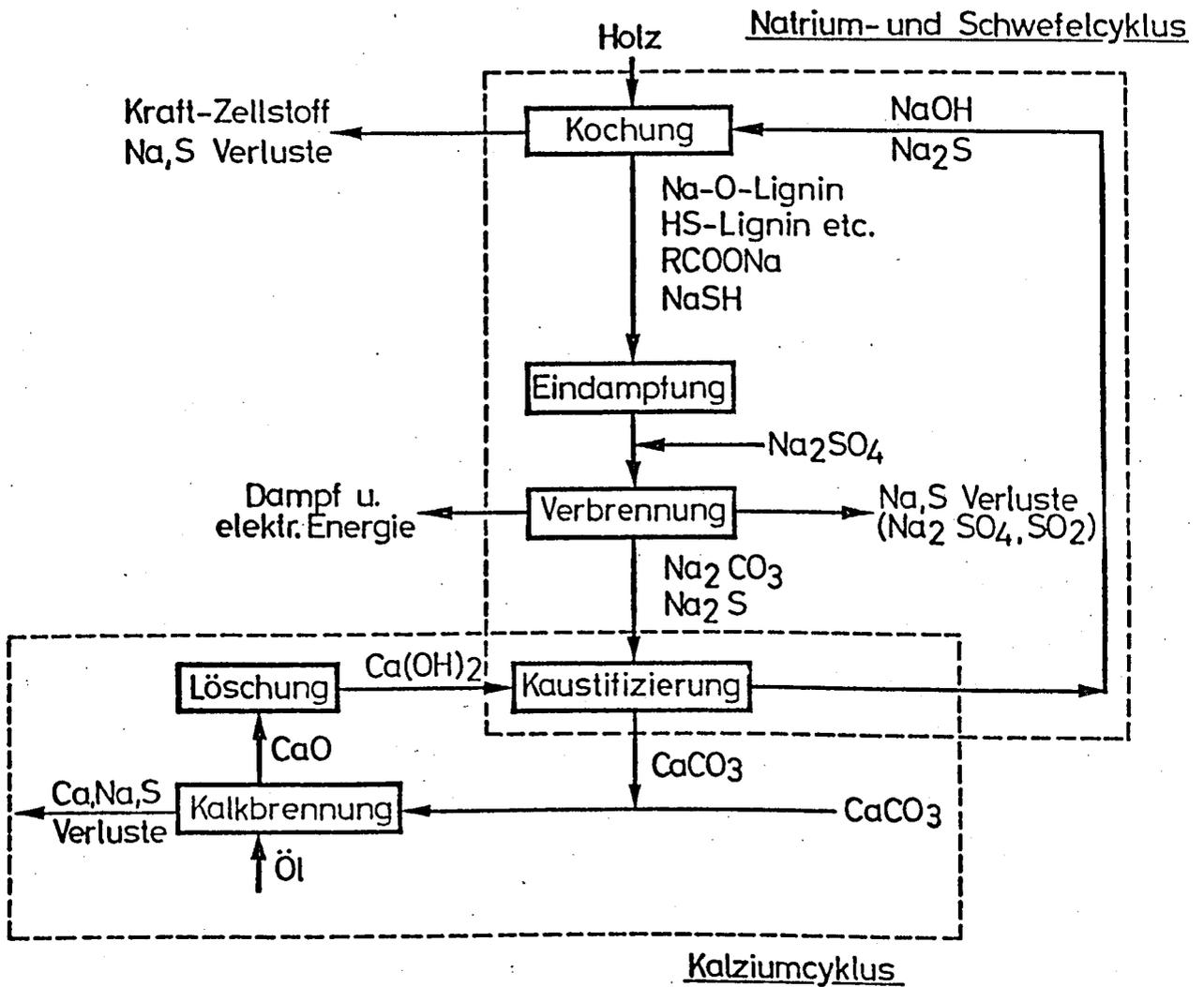


C ist dabei der Kohlenstoff aus der Ablauge. Die aus dem Verbrennungsofen kommende Schmelzasche, aus Natriumsulfid und Natriumcarbonat bestehend, wird in Wasser aufgelöst. Hierbei entsteht die sog. Grünlauge, die durch die Anwesenheit von Eisen-(II)sulfid charakteristisch grün gefärbt ist. Nach Filtration zur Entfernung suspendierter Stoffe wird Ätzkalk zugegeben, um gemäß folgender Gleichung



das Natriumcarbonat zu Natriumhydroxid umzusetzen. Nach vollzogener Kaustifizierung wird das dabei ausgefällte Kalziumcarbonat abgeschieden, entwässert und üblicherweise im Drehrohrofen wieder zu CaO gebrannt, das wieder in den Prozeß der Weißlaugebereitung eingeführt wird. Durch die Regeneration des Kalziumcarbonat konnte der Kalkverbrauch von 225 kg/t Zellstoff auf ca. 14 kg gesenkt werden; das entspricht einer 90-95%igen Wiedergewinnung.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß der Kraftprozeß von seiner Wirtschaftlichkeit und Wirksamkeit und auch Abwasserlastverminderung eindeutig von der Chemikalienrückgewinnung bestimmt wird, die mindestens 90 % betragen soll.



Wiedergewinnungszyklus beim Sulfatzellstoff

3.5 Bleichung

Holzfasern weisen nach dem mechanischen und chemischen Aufschlußverfahren eine stärkere Eigenfärbung auf, die sie für bestimmte Verwendungszwecke ungeeignet macht.

Die Bleichung von Zellstoff verfolgt nun den Zweck, diesem zusätzliche Eigenschaften, wie Weißheitsgrad und Helligkeit, zu verleihen, die dem Zellstoff durch den chemischen Aufschluß des Holzes allein nicht mitgeteilt werden. Notwendigkeit, Art und Umfang der Bleichung werden selbstverständlich durch die spätere Verwendung des Zellstoffes bestimmt. Besonders hohe Anforderungen werden bei KZ-Zellstoffen und solchen gestellt, welche für hochwertige Papiere eingesetzt werden. In gewisser Weise stellt die Bleichung eine Fortsetzung des chemischen Aufschlusses dar, der jedoch unter den reduzierenden Bedingungen des Sulfit- und Sulfataufschlusses nicht bis zur gewünschten Delignifizierung geführt werden kann, ohne die eigentlichen Faserstoffe zu schädigen. In der Regel verursachen Restligninanteile die unerwünschte Färbung und so beruhen die meisten Bleichverfahren darauf, diese farbtragenden Körper entweder zu verändern oder aus dem Zellstoff zu eliminieren. Man kann somit grundsätzlich zwischen Ligninbleich- und Ligninentfernungsmethoden unterscheiden, wobei im ersteren Fall die Ligninkomponenten in der Faser selbst zerstört werden, ohne daß eine vorherige Lösung erfolgt. Die qualitätsmäßigen Ansprüche sind bei diesem Verfahren gering und es genügt hierzu meist eine zweistufige Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie z.B. Dithionit und Peroxid.

Wesentlich aufwendigere chemische Behandlungsverfahren sind notwendig, wenn Lignin und auch Kohlenhydrate aus dem Zellstoff entfernt werden sollen. Aus qualitativen, chemischen und nicht zuletzt wirtschaftlichen Gründen

werden hier mehrstufige Verfahren angewandt, die ihrerseits aus betriebsökonomischen Gründen auch optimal auf die Kochung abgestimmt werden. Bleichverfahren, die auf dieser Grundlage beruhen, umfassen in der Regel drei Stufen mit verschiedenen funktionellen Aufgaben, wie:

- a) Lösung oder Vorbereitung zur Lösung von Lignin-komponenten oder anderweitig färbenden Stoffen, welche durch die Kochung nicht erfaßt werden;
- b) Herauslösung der unter a) entstandenen chemischen Substanzen unter eventueller gleichzeitiger Erfassung nicht zellulosischer Kohlenhydrate und Harze meist durch Alkalibehandlung;
- c) eigentliche Bleichung durch Oxidationsmittel, bei denen die chromophoren Gruppen zerstört werden.

Zur Vermeidung von gegenseitigen Beeinflussungen und Störungen werden diese grundsätzlichen Verfahrensschritte meist durch Waschstufen voneinander getrennt. Beim Bleichvorgang selbst sind verschiedenartige Kombinationen der einzelnen Bleichmittel möglich und auch vorteilhaft.

Bei den unter a) bis c) aufgeführten Prozessen werden hauptsächlich folgende Chemikalien eingesetzt:

- 1) Alkalien (NaOH , CaO); = E bzw. A
- 2) Chlor (Cl_2); = C
- 3) Chlordioxid (ClO_2); = D
- 4) Hypochlorit (CaOCl_2 , NaOCl_2); = H
- 5) Dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);
- 6) Sauerstoff (O_2); = O
- 7) Peroxid (H_2O_2); = P
- 8) Additive, wie Ammoniumhydroxid und andere Ammoniumsalze (Sulfaminsäure).

Infolge der teilweise sehr unterschiedlichen Selektivität einzelner eingesetzter Chemikalien gegenüber den zu bleichenden Stoffen ergeben sich vielfältige Kombinationsmöglichkeiten; außerdem sind die Bleichverfahren in laufender Entwicklung begriffen, wie es z.B. die Einführung der Sauerstoffbleichung in den letzten Jahren beweist. Verfahrenstechnologisch ist auch der Übergang zu kontinuierlichen Verfahren bedeutungsvoll.

Die Behandlung mit Alkalien bei den Bleichverfahren bezweckt meist eine Löslichmachung und Extraktion von Reaktionsprodukten des Holzes mit Chemikalien, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. In der Regel werden alkalische Extraktionsstufen oxidativen Behandlungsschritten nachgeschaltet. Durch die starke Solubilisierung von organischen Komponenten sind sie von der Abwasserseite her besonders schmutzlastintensiv. Diese Lösungsvorgänge erfassen nicht nur Ligninabkömmlinge, sondern auch harzartige Stoffe, niedermolekulare Kohlehydrate, Pentosane usw. Nachteilig ist auch der hohe pH-Wert der Abläufe mit Werten um 10-11. Der NaOH-Bedarf pro Tonne Sulfitzellstoff liegt üblicherweise in einem Bereich von 0,25-0,50 % NaOH; bei Sulfatzellstoff werden bis zu 3,0 % benötigt. KZ-Zellstoffe müssen ebenfalls einer intensiven Alkalibehandlung mit noch höherem Basenverbrauch unterzogen werden, um die gewünschte hohe chemische Reinheit zu erzielen.

Chlor und auch Chlordioxid entfalten spezifische Wirkungen auf höhermolekulare Ligninkörper und entwickeln dabei hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Es entstehen niedermolekulare Bruchstücke von Lignin. Durch die ausgeprägte Spezifität und eine kurze Reaktionszeit kann ein Angriff auf Kohlenhydrate einschließlich der Zellulose verhindert werden. Die Bleichung von Sulfatzellstoff wurde überhaupt erst durch die Einführung von

Chlordioxid als Bleichmittel ermöglicht. Die Anwendung von Chlordioxid ist, bedingt durch die geringe Stabilität dieser Verbindung, abwassermäßig mit einigen schwerwiegenden Nachteilen verbunden, die die Zellstofffabriken dazu zwingt, ClO_2 selbst herzustellen. Hierbei fallen größere Mengen an Natriumsulfat und freier Schwefelsäure an, die in Sulfatzellstofffabriken nicht wiederverwendet werden können und somit ins Abwasser gelangen. Eine zusätzliche Neutralisation ist hier erforderlich, unabhängig von der Tatsache, daß dem Vorfluter in jedem Fall eine beträchtliche Salzlast zugeführt wird.

Ähnliche Überlegungen gelten bei der Herstellung von Chlor über die Chloralkalielektrolyse unter Verwendung von Quecksilberkathoden, bei der pro Tonne erzeugtes Chlor im Abwasser 10-60 g Quecksilber anfallen und die in der Regel völlig unbehandelt in den Vorfluter gelangen. Die große Gefährlichkeit der Quecksilbersalze ergibt sich aus ihrer starken Anreicherung in der biologischen Nahrungskette, die z.B. bei Fischen bereits kritische Konzentrationen erreichen können (0,5-1 ppm Hg) und dann vom menschlichen Genuß auszuschließen sind. Durch Untersuchungen in Schweden und in den USA sind bereits Fälle bekannt geworden, bei denen nach Einleitung von Abwässern aus Chlorkalielektrolysebetrieben kritische Konzentrationsgrenzen (0,5 ppm) für Fische eindeutig überschritten wurden.

In vielen Fällen genügt die Chloranwendung und alkalische Extraktion nicht, um die erforderliche Helligkeit herzustellen und so müssen häufig weitere Oxydationsmittel, wie Hypochlorit, Peroxid und Sauerstoff, zur Bleichung herangezogen werden.

Hypochlorit zeigt zwischen pH 9-10 ebenfalls gute Bleichwirkung für Lignin, ist aber weniger spezifisch und greift besonders im sauren Milieu auch Zellulose an. Die notwendige Verbindung von höherer Alkalität und Hypochlorit gestattet jedoch, die Vorteile des starken Penetrations- und Lösungsvermögens der Alkalien und die Bleichwirkung des Hypochlorit zu kombinieren und unter Umständen bei Sulfitzellstoff mit dieser Behandlung allein eine weitgehende Aufhellung zu erzielen. Hypochlorit findet in der Regel jedoch seit vielen Jahren seine Hauptanwendung in der 3. Stufe einer C/E/H-Bleichung.

Die Bleichwirkung der Peroxide, meist als Wasserstoffperoxid verwendet, beruht hauptsächlich auf der Oxidation chromophorer Gruppen in gefärbten Substanzen, ohne daß gleichzeitig größere chemische Veränderungen an der Grundstruktur des jeweiligen Moleküls erfolgen. Sie eignen sich deshalb besonders gut zur Bleichung von Hochausbeutezellstoffen und mechanischem Schliff.

Sauerstoff in alkalischer Stufe als Bleichmittel für Sulfat, NSSC und Sodazellstoffe beansprucht in den letzten Jahren stark zunehmende Aufmerksamkeit, da einerseits der Prozeß verfahrenstechnisch beherrschbar wurde und andererseits die Abwasserfragen durch eine geringere Schmutzlast, leichtere Behandelbarkeit und geringere Toxizität der dabei anfallenden Abwässer besser zu lösen sind als bei den bisher angewandten Verfahren. Sauerstoff vermag dabei vor allem Chlor zu ersetzen. Hauptmerkmale der Sauerstoffbleichung sind:

- a) Vorbehandlung mit Säure (pH 1-4) und Bleichung im alkalischen Milieu;
- b) Anwendung von höheren Temperaturen und Drücken bis 80-130°C und bis 15 kg/cm²;

- c) hohe Stoffkonsistenz bei Bleichung (8-17 %) und damit geringer Wasserverbrauch (bei Diffusionswäsche);
- d) Einsatz von sog. Protektoren, wie Magnesiumoxid oder Magnesiumcarbonat (1 %).

Bei der Sauerstoffbleiche wird das Lignin zum großen Teil bis zu niedermolekularen organischen Säuren, wie Oxal- und Ameisensäure sowie CO_2 abgebaut. Die entscheidenden Vorzüge des Verfahrens ergeben sich dann, wenn die Abläufe wiederverwendet (Wasch- und Verdünnungswasser) werden oder auf Grund ihres hohen Abdampfrückstandes von 1,7-3,2 % der Laugeneindampfung zugeführt werden. Nach Angaben von Rowlandson können bei Rückführung der Abwässer Farbstoffgehalt, BSB und COD der gesamten Bleichereiabläufe um 85 % reduziert werden. Gesichtspunkte einer weitgehenden Wasserkreislaufschließung in Zellstoffabriken rücken dabei in den Bereich der technischen Realisierung und eröffnen somit neue Möglichkeiten einer erheblichen Verminderung von Abwassermenge und Schmutzlast in diesem Industriezweig.

Die Bleichung mit Salzen der Dithionsäure erfolgt unter reduzierenden Bedingungen im schwach sauren bis neutralen Bereich häufig in Verbindung mit Peroxid. Sie eignet sich jedoch mehr zur Behandlung von mechanischem Schluff und Halbzellstoffen. Die Verwendung von Zinkdithionit ist dabei vom Abwasser her problematisch, da Zinkionen in Konzentrationen von einigen Milligramm pro Liter giftig wirken.

Die mechanische Ausrüstung bei der Zellstoffbleichung umfaßt vor allem Transport-, Misch-, Dosier- und Waschanrichtungen, wobei vor allem bei höheren Stoffdichten Förder- und Umwälzprobleme entstehen können, die maschinentechnische Anforderungen stellen. Die Bleichung wird

nur noch bei älteren Anlagen diskontinuierlich im Chargenverfahren vorgenommen, bei neueren Anlagen verwendet man fast ausschließlich kontinuierliche Prozesse. Je nach Bleichmittel werden ganz verschiedene Reaktionsbehälter in horizontaler (z.B. Bellmer-Bleiche) oder vertikaler Stoffführung (z.B. System Impco- oder Kamyr-Bleichtürme) verwendet. Für die notwendigen Zwischenwäschen werden die selben Entwässerungsaggregate, wie Filter, Pressen etc. wie bei der Zellstoffentwässerung nach der Kochung verwendet. Die Reihenfolge der einzelnen Behandlungsstufen wird durch die Art des Zellstoffes und die gewünschte Endqualität festgelegt. Typische Beispiele für einzelne Zellstoffarten ergeben sich aus nachstehenden Anordnungen der einzelnen Stufen

- | | |
|--|-----------------------|
| a) Sulfitzellstoff für
Papier und KZ : | C / E / H |
| b) Sulfitzellstoff mit
hohem Weißheitsgrad : | C / E / C / E / H / D |
| c) Sulfatzellstoff
normal gebleicht : | C / E / C / E / H |
| d) Sulfatzellstoff mit
Sauerstoffbleichung :
(A = Säurebehandlung) | A / O / D / E / D |
| e) Neutralsulfit | C / C / E / H / H |

In 2 österreichischen Zellstoffabriken mit Bleichereien setzt man folgende Bleichstufen ein:

- | | |
|--|------------------------------------|
| a) Sulfitzellstoff für
Papier | C / E / H |
| b) Sulfitzellstoff für
Viskoseerzeugung | C / E / H / H / (SO ₂) |

4. Abwasserverhältnisse - innerbetriebliche Maßnahmen

4.1 Inhaltsstoffe von Zellstoffabwässern

4.11 Allgemeines

Auf die beim Holzaufschluß auftretenden chemischen Umsetzungen und die Freilegung der Fasern wurde in den Kapiteln 2 und 3 eingegangen.

Bei der Kochung mit dem (sauren) Sulfitverfahren entstehen Ligninsulfonsäuren, Kohlenhydrate, z.B. Zucker (Pentosen, Hexosen), Essigsäure, Ameisensäure und auch andere, höhere organische Säuren.

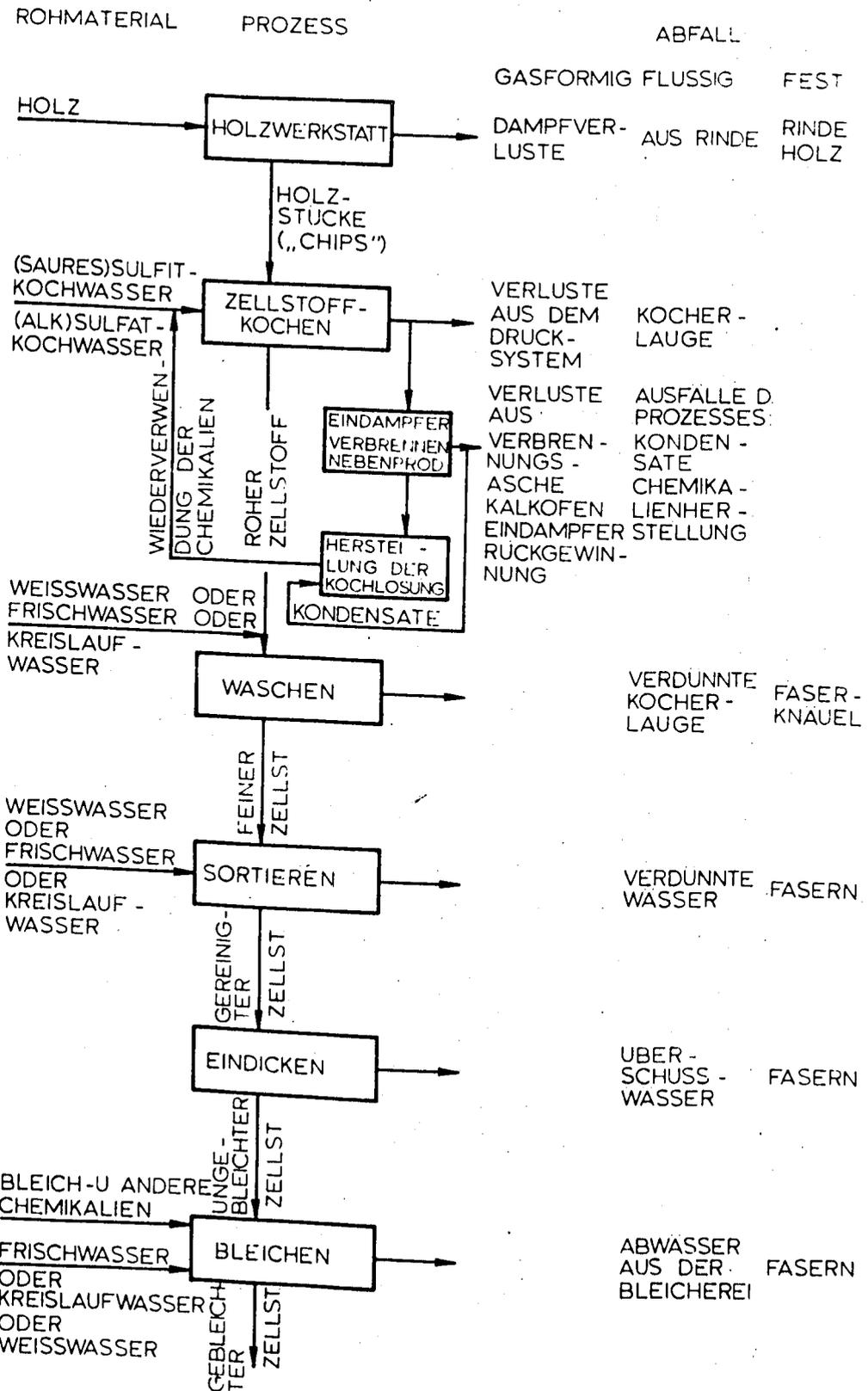
Bei der Kochung mit dem (alkalischen) Sulfatverfahren werden Alkalilignine, Kohlenhydrate, Methanol und Schwefelverbindungen gebildet. Analysen für einzelne chemische Verbindungen oder Gruppen von Verbindungen erfordern, wenn viele solche in einer Lösung vorhanden sind - und dies trifft auf die genannten Abwässer zu - einen sehr hohen Arbeitsaufwand. Es hat sich daher in der Abwassertechnik ergeben, summarische Analysen mit Sammelparametern, wie z.B. COD, TOC, BSB durchzuführen. Auf diese Kennwerte, wie sie ermittelt werden und was sie bedeuten, wird im folgenden eingegangen. Im Blockdiagramm der Abb. 4-1 sind die einzelnen Verfahrensschritte, die für die Prozesse benötigten Stoffe sowie die entstehenden Abfälle (gasförmig, flüssig, fest) für alle Verfahren, bei denen Zellstoff durch chemische Kochung erzeugt wird, dargestellt.

Abb.
4-1

4.12 Kennwerte für Abwasserinhaltsstoffe

Abwasserinhaltsstoffe werden in der Regel durch folgende Parameter erfaßt: Gesamtrückstand (GRÜ), Abdampfrückstand (ARÜ), Feststoffe, Glühverlust (GV), Chemische Oxidierbarkeit (COD, KMnO_4), Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₅, BSB₇), Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC),

Abb. 4-1



gelöster Sauerstoff, aber auch, je nach Zweck der Untersuchungen, einzelne Elemente oder Verbindungen (z.B. Ligninsulfonsäuren).

Von Interesse sind des weiteren: der pH-Wert, die Temperatur, die Leitfähigkeit, Härte sowie das Absetzvolumen nach 2 h im Imhofftrichter. In der Zellstoffindustrie wird auch der Begriff "Prozent Ablaugetrockensubstanz (ATS) - Erfassung" als Kennzeichnung der getroffenen Reinhaltungsmaßnahmen herangezogen.

Im vorliegenden Gutachten wird vor allem auf folgende Begriffe eingegangen:

a) Feststoffe bzw. abfiltrierbare Stoffe

Diese werden nach Probennahme abfiltriert, bei konstanten Bedingungen getrocknet und ausgewogen. Es handelt sich dabei um den ungelösten Anteil des Abwassers.

b) Glühverlust/Glührückstand der Feststoffe

Der Glührückstand (Temperatur 650°) ist ein Maß für den anorganischen Anteil der Feststoffe. Die Differenz "Feststoffgehalt" minus "Glührückstand" ist der "Glühverlust". Dieser gibt Aufschluß über den organischen Anteil der Feststoffe.

c) Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB₅, BSB₇)

Um zu überprüfen, welche biochemischen Auswirkungen durch Mikroorganismen abbaubare Schmutzstoffe im Wasser haben, wurden Testverfahren entwickelt, bei denen der Verbrauch an Sauerstoff über eine bestimmte Zeit (z.B. 5 Tage entsprechend BSB₅) gemessen wird. Heutzutage wird aus arbeitstechnischen Gründen (Wochenzyklus) in Skandinavien der BSB₇ bestimmt.

Biochemische Umsetzungen bei Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff werden durch aerobe und fakultativ aerobe Bakterien vollzogen. Bei den genannten Umsetzungen

handelt es sich um biochemische Oxidationen, die unter Mitwirkung von Enzymen ablaufen und ähnlich wie beim COD bis zur völligen Oxidation der organischen Substanz zu CO_2 und H_2O führen können.

Die dem BSB zugrunde liegenden biochemischen Reaktionen verlaufen wesentlich langsamer als die chemische Oxidation mit starken Oxidationsmitteln. Der Endwert der biochemischen Oxidation (z.B. BSB_{20}) liegt jedoch für viele leicht abbaubare organische Substanzen bei etwa 90 Prozent des im folgenden geschilderten COD-Wertes.

d) Die chemische Oxidierbarkeit (COD, KMnO_4)

Die Bestimmung der Oxidierbarkeit soll Aufschluß geben über die im Wasser enthaltenen, chemisch oxidierbaren, organischen Stoffe. Der Gehalt oxidierbarer, anorganischer Stoffe (z.B. H_2S , SO_2 , Fe) muß bei der Auswertung gesondert berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Oxidierbarkeit sind wegen der unterschiedlichen Oxidationsmittel und ihrer unterschiedlichen Oxidationsleistung nicht unmittelbar vergleichbar.

Die Vorbehandlung der untersuchten Abwasserprobe (ob durchmischte, abgesetzte oder filtrierte Probe) - das gilt auch für die BSB-Bestimmungen - muß stets angegeben werden.

Bei der Bestimmung des COD wird die Abwasserprobe in einer sauren Lösung, mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel, gekocht. Durch Titration mit Fe-Ammonsulfat wird die Menge an verbrauchtem Oxidationsmittel bestimmt. In der Regel werden Quecksilber- und Silbersulfat als Katalysatoren bzw. zur Chloridbindung zugegeben.

Bei der Bestimmung des KMnO_4 -Verbrauchs wird die Abwasserprobe in saurer oder alkalischer Lösung unter Zugabe von Kaliumpermanganat (KMnO_4) als Oxidations-

mittel gekocht. Von den beiden Untersuchungen ist das Verfahren zur Bestimmung des COD jenes, das die organischen Stoffe vollständiger oxidiert. Deshalb sollte die Untersuchung für den COD jener für den KMnO_4 -Verbrauch vorgezogen werden. In der Schweiz, in Skandinavien und vor allem in den U.S.A. ist der COD üblich. Der COD kann auch über Verbrennungsverfahren (Aquarator) bestimmt werden, und zwar durch die Messung des bei der Oxidation entstehenden Kohlenmonoxids.

- e) Der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC)
Da bei den Abwässern der Zellstoffwerke organische Kohlenstoffverbindungen vorherrschen, ist gleichzeitig der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) von großem Interesse.

Als Verfahren zur Bestimmung des TOC stehen sowohl solche mit Verbrennung und Analyse des bei der Verbrennung gebildeten CO_2 als auch naßchemische Oxidationsverfahren mit entsprechenden Analyseeinheiten zur Verfügung.

4.13 Die Bedeutung der Kennwerte

Die Feststoffe und der Glühverlust dienen zur Charakterisierung der im Abwasser enthaltenen ungelösten Stoffe. Möglichst viel ungelöste Stoffe zurückzuhalten und in der Produktion wieder zu verwenden, dürfte im eigenen Interesse der Zellstoffwerke liegen. Zur Beschreibung der in den Vorfluter eingebrachten organischen Schmutzmenge ist der BSB besonders gut geeignet, da er die Verhältnisse im Gewässer angenähert widerspiegelt. Ein Nachteil des BSB besteht darin, daß seine Reproduzierbarkeit (Wahrscheinlichkeit des Auftretens gleicher Analysenwerte bei mehrmaliger Untersuchung derselben Probe) im Vergleich zu COD oder TOC etwas geringer ist. Außerdem muß man, je nach Testdauer, fünf oder sieben

Tage lang warten, um das Ergebnis zu erhalten. Der BSB ist somit nicht zur kontinuierlichen Erfassung der organischen Verunreinigungen geeignet.

COD und TOC können ebenfalls zur Kennzeichnung von Schmutzmengen herangezogen werden. Unmittelbare Rückschlüsse von Auswirkungen auf das Gewässer und dessen Sauerstoffbilanz sind jedoch nur beschränkt möglich.

In der jüngsten Zeit wurde von Fachleuten der Wasserversorgungsseite wiederholt vorgeschlagen, zur Charakterisierung des Gehaltes an organischen Abwasserinhaltsstoffen den TOC zu verwenden. Dies hängt damit zusammen, daß in Zukunft vermehrt Oberflächenwasser zur Deckung des Wasserbedarfes herangezogen werden muß, bei dem der Gehalt an organischem Kohlenstoff ein wichtiges Gütekriterium darstellt.

4.14 Beziehungen zwischen BSB₅, COD und TOC

Gelingt es, reproduzierbare Abhängigkeiten zwischen dem BSB₅ einerseits und COD, TOC andererseits herzustellen, so können auf Grund von TOC und COD Voraussagen in bezug auf das Gewässer gemacht werden. Bei Messungen in einem Zellstoffwerk konnten angenähert die folgenden Zusammenhänge zwischen TOC, BSB₅ und COD ermittelt werden.

	TOC	:	BSB ₅	:	COD
Dünnlauge	1,0		1,2		4,4
Kondensat	1,0		2,2		3,0
Bleichkanal (ohne 1. Bleichstufe)	1,0		2,5		3,9
Chlorierungsstufe (1. Bleichstufe)					
Fichte	1,0		1,1		2,9
Buche	1,0		0,6		2,2

Wie aus obigen Zahlen folgt, sind selbst für denselben Verfahrensschritt, bei unterschiedlichem Holz, andere Verhältnisse vorhanden. Deshalb können die Korrelationen nicht auf andere Anlagen übertragen werden.

4.15 Automatische Erfassung der Kennwerte

Mit der zunehmenden Erkenntnis über die Bedeutung des Umweltschutzes wurden in der letzten Zeit vermehrt Geräte entwickelt, mit deren Hilfe der COD, TOC, aber auch Stickstoffverbindungen, Phosphate, spezifische Ionen wie z.B. Schwermetalle automatisch, d.h. ohne wesentlichen manuellen Arbeitsaufwand, bestimmt werden können.

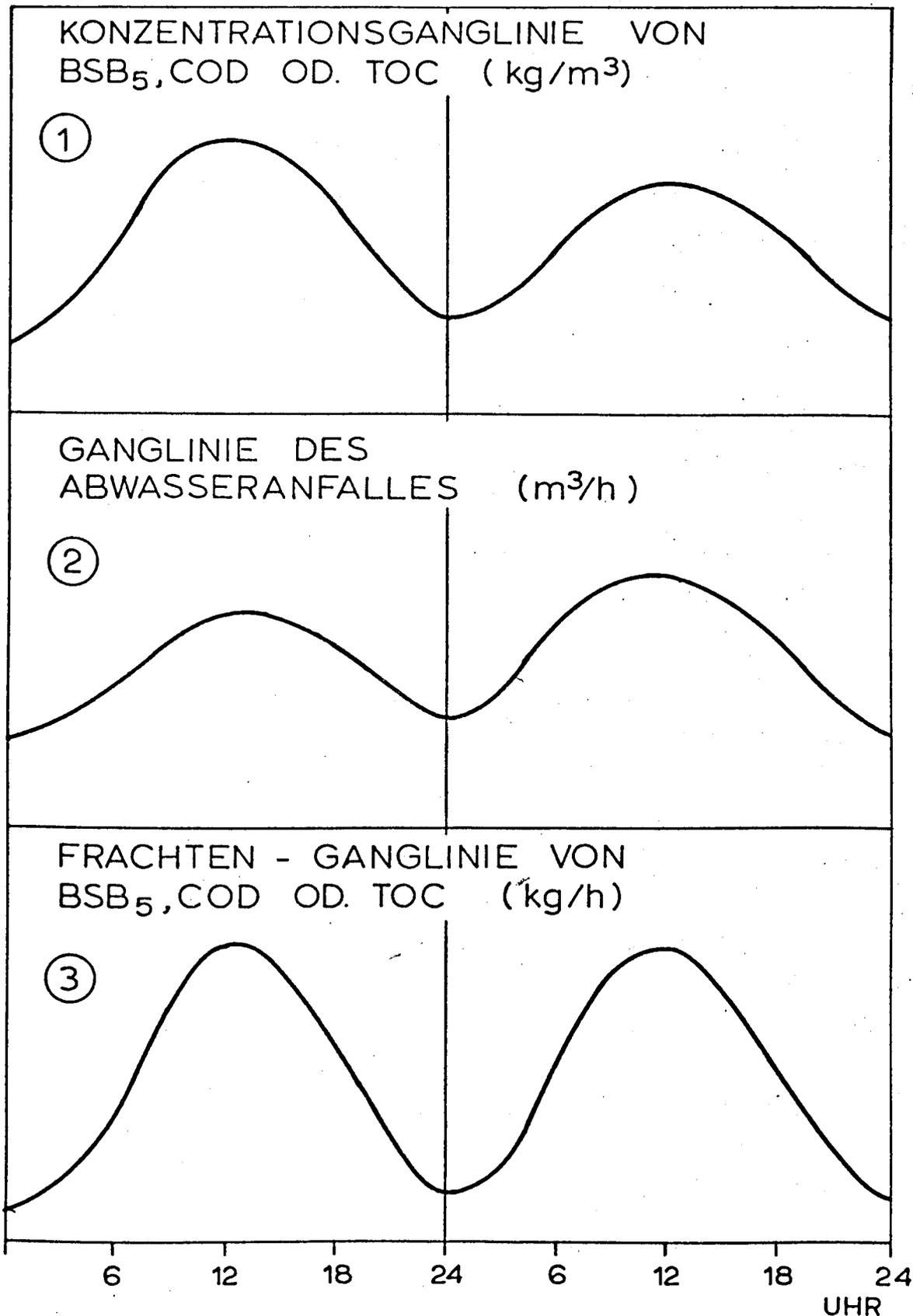
Solche Geräte erlauben die kontinuierliche Ablaufkontrolle und Gewässergüteüberwachung, sie können jedoch auch, wenn die Dauer der Analysen im Gerät entsprechend kurz ist, zur Regelung des Betriebes von Abwasserreinigungsanlagen und Wasseraufbereitungsanlagen eingesetzt werden.

4.16 Ermittlung von Schmutzstofffrachten

Aus der zeitlichen Verteilung der Konzentration (kg/m^3) und des Abflusses (m^3/h) kann durch Multiplikation zusammengehörender Werte die zeitliche Verteilung der Fracht (kg/h) ermittelt werden. Die Summe der Stundenfrachten ergibt die Tagesfracht an Wasserinhaltsstoffen (kg/d). Sind die Schwankungen stark ausgeprägt, wie aus Abb. 4-2 ersichtlich, so muß zur Ermittlung einer verlässlichen mittleren Tagesfracht die Beobachtung sich über einen größeren Zeitraum erstrecken. Bei wenig ausgeprägten Schwankungen genügen meist zwei Untersuchungstage.

Abb.
4-2

Bei der Zellstoff- und Papiererzeugung werden die absoluten Tagesfrachten zweckmäßig auf die Gewichtseinheit des Endproduktes bezogen (spezifische Frachten). Somit



SUMMATION DER STUNDENFRACHTEN ÜBER
EINEN TAG ERGIBT DIE TAGESFRACHT.

ERMITTLUNG VON SCHMUTZ-
STOFFFRACHTEN

erfolgen die Angaben als kg BSB, COD oder TOC, Feststoffe, Glühverlust sowie m³ Wasser pro Tonne Zellstoff. Unbedingt muß angegeben werden, ob es sich beim Zellstoff um gebleichten oder ungebleichten handelt, und wie hoch sein Wassergehalt ist.

4.2 Schmutzstofffrachten bei verschiedenen Betriebsverhältnissen

4.21 Allgemeines

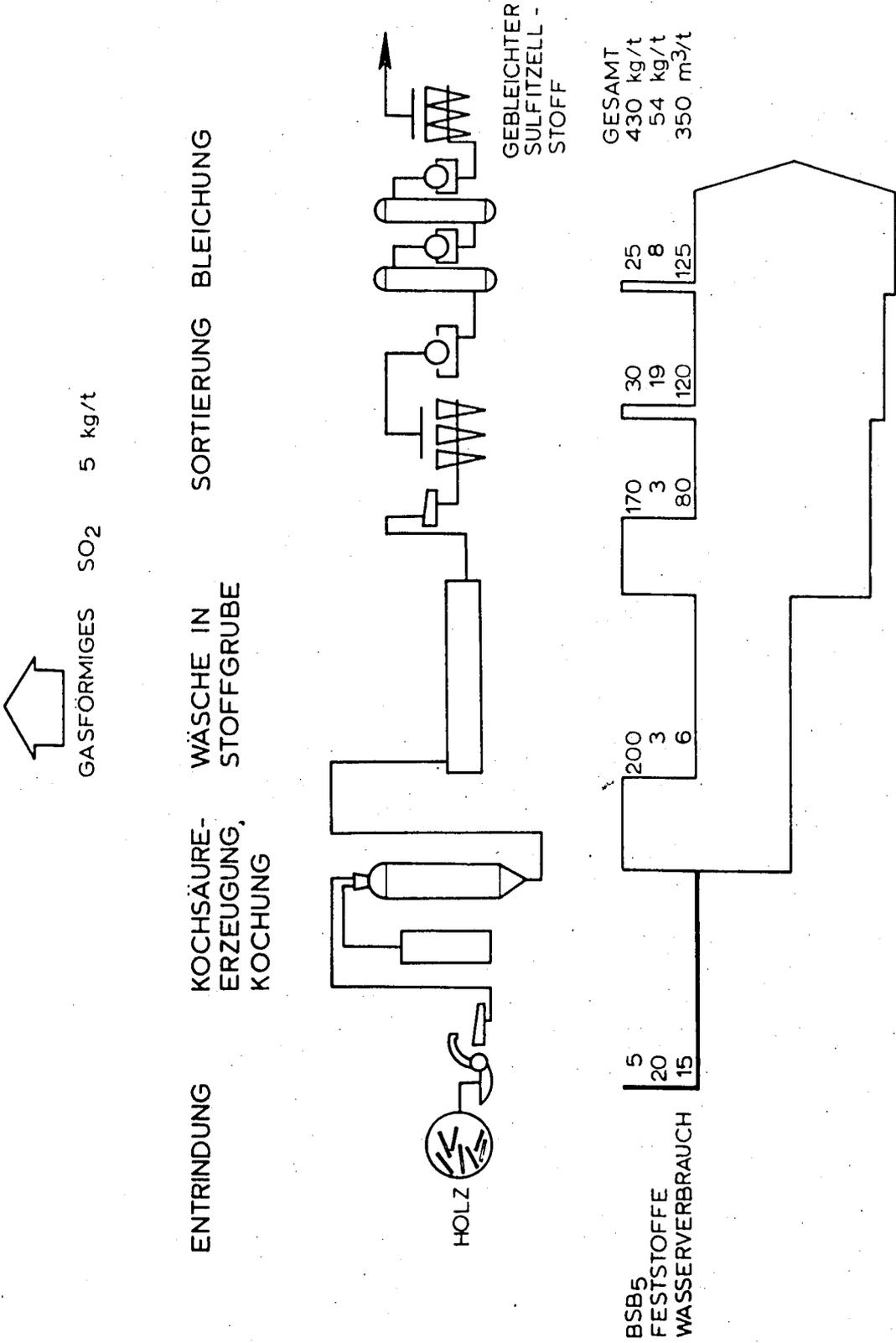
Die abgestossenen Schmutzmengen hängen sehr stark von den angewendeten Verfahren ab. Abb. 4-3 gibt schematisch Aufschluß über ein Sulfitzellstoffwerk, bei dem die Ablauge (Kochflüssigkeit samt gelösten Holzinhaltsstoffen - angenommen 400 kg BSB₅/t) nicht verbrannt wird. Der Heizwert und die eingesetzten Chemikalien sind verloren und der Fluß wird stark verschmutzt. Solche Betriebsverhältnisse liegen bei zehn von elf österreichischen Sulfitzellstoffwerken vor. Abb. 4-4 vermittelt einen Überblick über die Verhältnisse nach Errichtung einer Erfassung, Eindampfung und Verbrennung der Ablauge sowie einer Chemikalienrückgewinnung. In Abb. 4-5 werden die Verhältnisse bei einer Sulfat (Kraft)-Zellstofffabrik wiedergegeben. Die beiden letzten Abbildungen entstammen einem Arbeitspapier der OECD und beziehen sich auf durchschnittliche Verhältnisse in den nordischen Ländern (Laugenerfassung bei Sulfitzellstoff 85-90 %, bei Sulfatzellstoff mindestens 95 %).

Im folgenden werden, basierend auf Literaturhinweisen, die bei bestimmten Produktionsschritten anfallenden spezifischen Schmutzstofffrachten (kg/t atro) angegeben.

4.22 Schmutzstofffracht aus Entrindung

Bei Holz für die Zellstofferzeugung wird von einer Entrindung im Walde vermehrt abgegangen, da sie sehr lohn-

Abb. 4-3



HERKUNFT DER VERSCHMUTZUNG BEI DER SULFIT-ZELLSTOFFERZEUGUNG MIT KALZIUM ALS BASE

Abb. 4-4

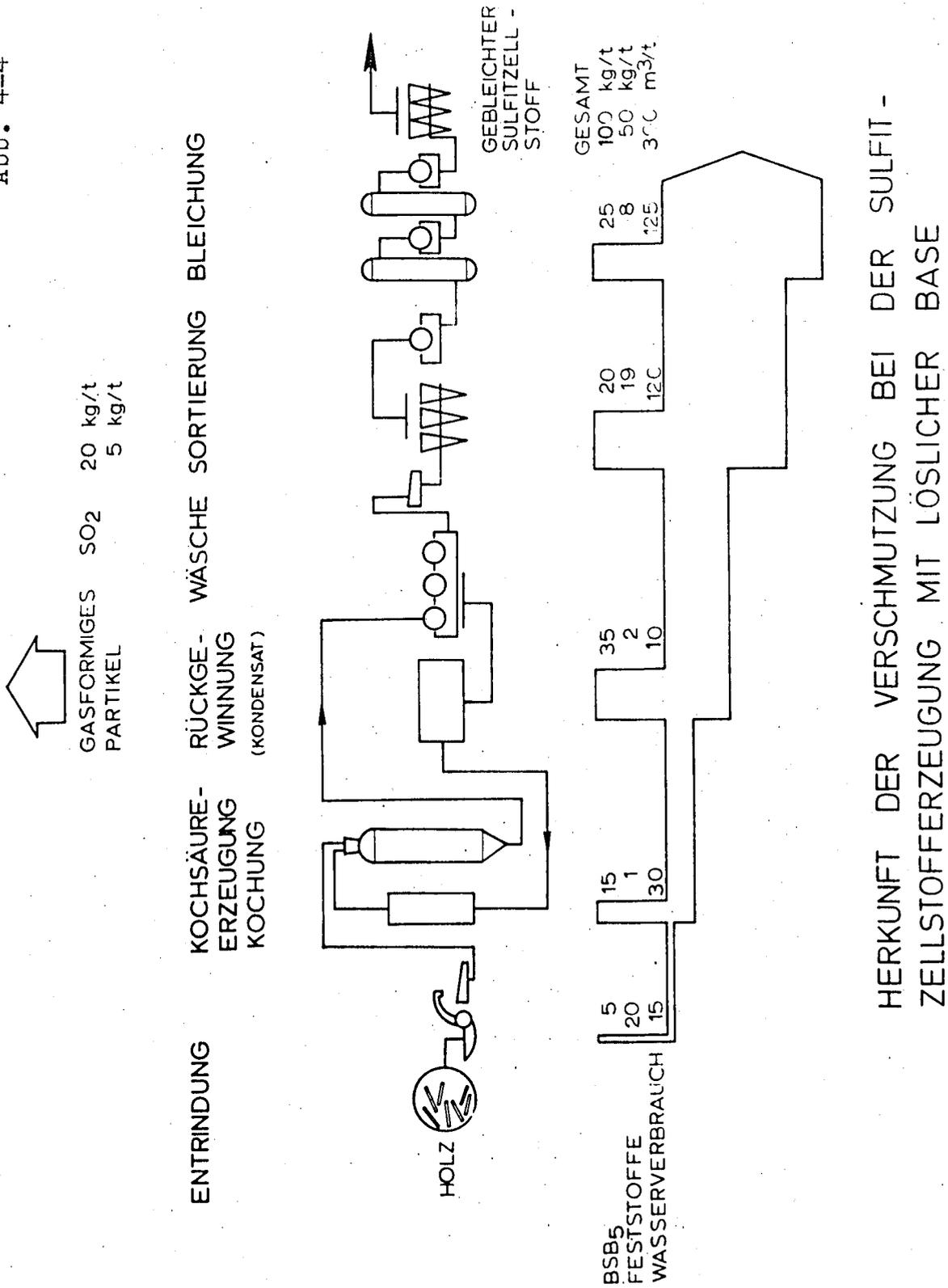
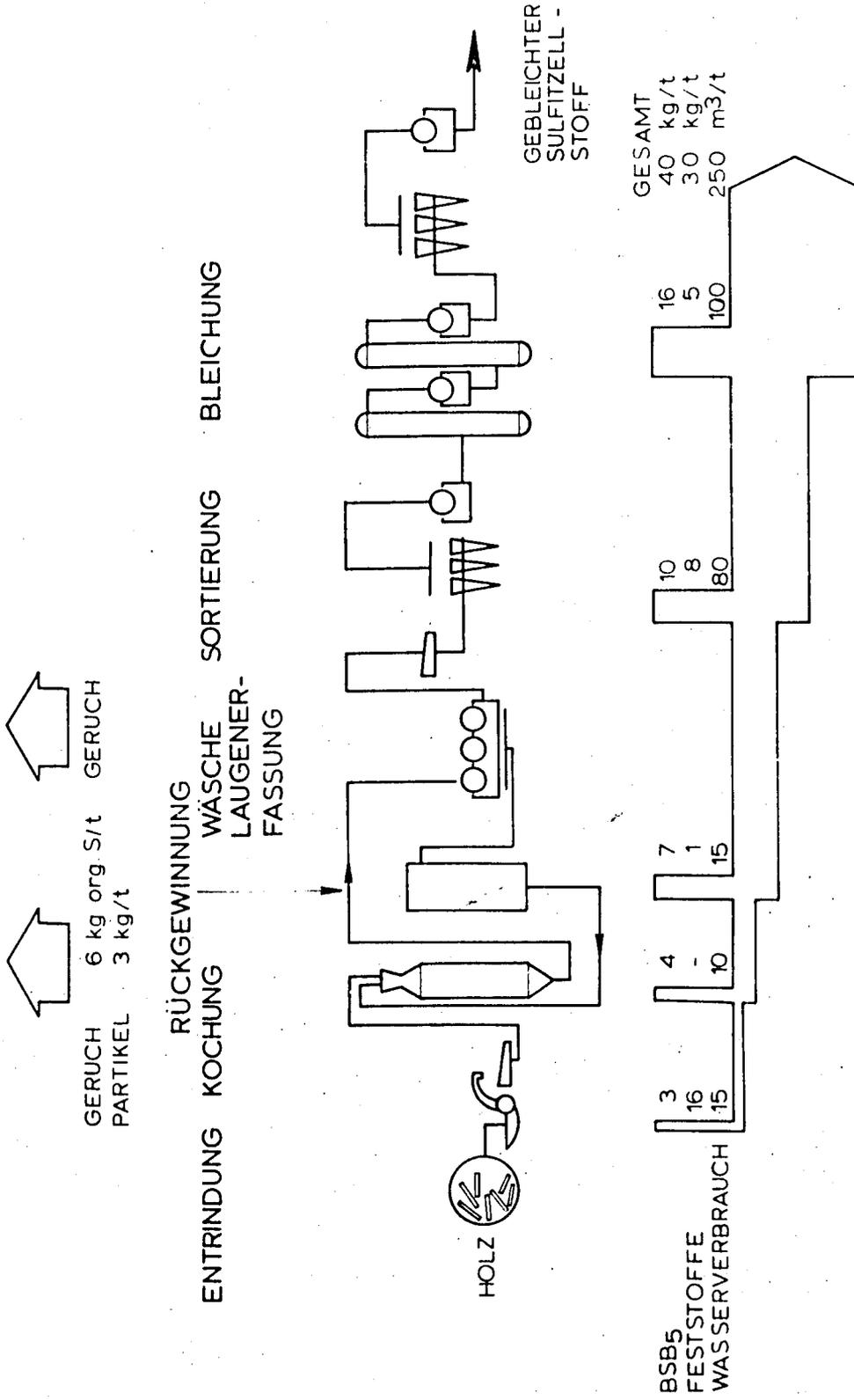


Abb. 4-5



HERKUNFT DER VERSCHMUTZUNG BEI DER SULFATZELLSTOFFERZEUGUNG

intensiv ist.

Bei Zellstoffwerken erfolgt die Entrindung meist maschinell. Es gibt verschiedene Verfahren, wobei für die Wasserverschmutzung maßgebend ist, ob es sich um eine Naßentrindung oder eine Trockenentrindung handelt. Leider lassen sich die Verfahren der Naß- und Trockenentrindung nicht gleich gut für alle Hölzer einsetzen. Die Trockenentrindung ist überall dort vorteilhaft, wo die Borke einen schwachen Bast aufweist - also vorwiegend bei Laubhölzern, z.B. Buche. Die Naßentrindung muß meist für Hölzer mit starkem Bast verwendet werden; dazu gehören hauptsächlich die Nadelhölzer, z.B. Fichte. Neben der Art des Holzes ist auch die Lagerungszeit von Einfluß auf die Entrindungsfähigkeit. Je nachdem, welche Verfahren bei der Naßentrindung zur Anwendung gelangen, dürften die Schmutzfrachten im folgenden Bereich liegen (nach amerikanischen Angaben "Cost of Clean Water"):

	Bereich	Häufigster Wert	Dimension
BSB ₅	1-20	5	kg/t
Feststoffe	10-30	20	kg/t
Wasserverbrauch	5-60	15	m ³ /t

In bezug auf die Entrindung bestehen keine Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstofferzeugung. Durch Rückführung von Wasser aus der Sortierung kann der Reinwasserverbrauch für die Naßentrindung verringert werden.

Nachdem das Holz von der Rinde befreit ist, gelangt es in Hackmaschinen, in denen es zu gleichmäßig großen Hackschnitzeln zerkleinert wird. Dabei wird kein Wasser verwendet und es kommt somit zu keiner Wasserverschmutzung. Nach einer Zwischenlagerung werden die Hackschnitzel in den Kocher eingebracht.

4.23 Schmutzstofffracht aus Kochung

Annähernd 50 % des trockenen Holzes, das in den Kocher gebracht wird, gehen beim Kochen in die Kochflüssigkeit in Lösung (gilt nur für Sulfit- und Sulfat-, nicht für NSSC-Aufschlüsse). Nach Nylander entfallen bei der Sulfitzellstofferzeugung auf die folgenden Holzarten folgende spezifische Werte:

Holzart	BSB ₅ -Fracht Kg/t	Urlauge m ³ /t	pH	Roe-Zahl
Espe	296	8,0	2,6	3,7
Birke	395	8,0	2,4	3,5
Tanne	256	8,0	2,0	3,0
Fichte	290	8,0	2,2	2,8

Die Roe-Zahl ist ein Maß für den Aufschlußgrad des Zellstoffes. Nach Angaben eines skandinavischen Viskosezellstoffwerkes betrug die BSB₅-Fracht der Urlauge bei Fichte etwa 600 kg/t, bei Birke etwa 800 kg/t.

Nylander gibt an, daß bei einer Roe-Zahl von 1 (weich gekochter Zellstoff) die Fracht der Urlauge 500 kg BSB₅/t betrug, während bei einer Roe-Zahl von 5 (hart gekochter Zellstoff) die BSB₅-Fracht bei 210 kg/t lag.

Es ist verständlich, daß die mit gelösten Holzinhaltsstoffen angereicherte Kochlösung, die Urlauge, für ein Gewässer eine massive Verschmutzungsquelle darstellt.

Auf eine Tonne erzeugten Zellstoff entfällt damit rund eine Tonne in Lösung gegangene Holzsubstanz!

Angaben über den Grad der Verschmutzung der Urlauge bei verschiedenen Kochverfahren sind im folgenden zusammengestellt (amerikanische und skandinavische Angaben, OECD-Bericht):

	kg BSB ₅ /t	m ³ Ablauge/t	pH
Sulfitkochung	200-800	5-9	2-5
NSSC-Kochung	80-200	2-8	6-9
Sulfatkochung	250-400	4-8	10-12

Die Schwankungen hängen von der verwendeten Holzart, den Kochbedingungen und der erzeugten Zellstoffqualität ab. Die hohen Werte bei der sauren Sulfitkochung gelten für Laubholz (Buche, Birke) und Erzeugung von Viskosezellstoff, die niederen für Nadelholz (Fichte) und die Kochung von "harten" Papierzellstoffen. Die Urlauge verläßt den Kocher teilweise getrennt vom Zellstoff (Kocherwäsche) oder wird außerhalb des Kochers vom Zellstoff abgetrennt (Stoffgrubenwäsche, Wäsche in Diffuseuren oder auf Gegenstromwaschstraßen).

4.24 Schmutzstofffracht aus der Wäsche/Sortierung

Eine Zellstoffwäsche ohne Laugenerfassung zeigt Abb. 4-3. In Abb. 4-4 ist die Zellstoffwäsche samt der gemeinsam damit vor sich gehenden Laugenerfassung skizziert; die Verminderung der Einleitung an Schmutzstofffracht in das Gewässer ist eindeutig ersichtlich.

Bei den Waschvorgängen mit Laugenerfassung spricht man, je nachdem, welche Menge an Urlauge im Zellstoff verblieben ist, von einer niedrigprozentigen bis hochprozentigen Laugenerfassung. Laugenerfassungsgrade von 50 % sind als niedrig, solche von 95-98 % als hoch zu bezeichnen.

Wird die BSB_5 -Erfassung etwa proportional zur ATS-Erfassung angenommen, so ergibt sich die folgende Tabelle für die BSB_5 -Fracht, die im Zellstoff verbleibt. In den auf die Wäsche folgenden Arbeitsschritten der Sortierung gelangt die restliche BSB_5 -Fracht mit soviel Wasser in Berührung, daß sie bis auf wenige Bruchteile aus den Zellstofffasern weggespült wird.

Restmenge an BSB₅ (kg/t Zellstoff)
nach Laugenerfassung von x Prozenten

Grad der ATS-Erfassung (%)	50	80	90	95	98
Saure Sulfitkochung	100-400	40-160	20-80	10-40	4-16
NSSC-Kochung	40-100	16-40	8-20	4-10	2-4
Sulfatkochung	125-200	50-80	25-40	13-20	5-8

Eine hochprozentige Laugenerfassung ist somit unbedingt anzustreben. Dies ist nicht nur wegen der Verwertung der erkochten Holzsubstanz und der Rückgewinnung der Chemikalien wesentlich. Die hochprozentige Laugenerfassung wird im allgemeinen in bezug auf Reinigungsanlagen weniger Kosten verursachen als die Maßnahmen zur Entfernung der in verdünnter Form in den Abwässern der Sortierung enthaltenen Verschmutzung.

Durch eine hohe Laugenerfassung wird die direkt an das Gewässer abgegebene, vom Waschvorgang stammende Schmutzstofffracht reduziert.

Auf die Technik der Laugenerfassung und Zellstoffwäsche wird in 4.3 eingegangen.

Durch die Laugenerfassung/Zellstoffwäsche erfolgt eine Trennung des Gemisches Fasern/Urlauge.

Die durch Waschwässer verdünnte Urlauge, die Dünnlauge, wird Eindampfanlagen zugeleitet. In diesen wird Wasser der Dünnlauge über die Dampfphase entzogen; dieses Wasser wird, nach Phasenwechsel, Brüdenkondensat genannt. Es enthält fast alle in der Dünnlauge enthaltenen (= erfaßten) flüchtigen Verschmutzungskomponenten. Die aufkonzentrierte Dünnlauge, die Dicklauge, kann beschränkt für verschiedene Zwecke verwertet werden (siehe Abschnitt 5), im allgemeinen wird sie jedoch verfeuert. Die nach der Verbrennung übrig bleibenden Aufschlußchemikalien werden zurückgewonnen (mit Ausnahme von Ca und NH₄).

Die Fasern werden in Bütten gespeichert, von Ästen, Splintern, aber auch von anorganischen Feststoffen befreit und stehen dann als sortierter Zellstoff für eine anschließende Bleichung oder Weiterverarbeitung zur Verfügung.

4.25 Schmutzstofffracht aus Kondensat

Eindampfkondensate sind nicht rein. Sie enthalten folgende Bestandteile:

a) Sulfitkochung:

Sulfit (= SO_2), wenn nicht vorher ausgetrieben, Essigsäure, Ameisensäure, Methanol, Furfurol und Cymol, in einer Zusammensetzung, die von der verwendeten Holzart und den Kochbedingungen abhängt. Bei Verwendung für Spülzwecke in Vordampfern sind sie auch mit Ablaugenanteilen versetzt. Solche Spülungen sind zur Vermeidung von Inkrusten und Ablagerungen an den Wärmetauschern notwendig. Überschlüssig kann gesagt werden, daß das Eindampfkondensat von Sulfitaufschlüssen 5-10 Prozent, in manchen Fällen auch mehr, der BSB_5 -Fracht der erfaßten Urlauge enthält. Dies bedeutet bei direkter Einleitung des Brüdenkondensats von Sulfitaufschlüssen 10-80 kg BSB_5 /t Zellstoff, teilweise aber auch mehr. Dabei sind im allgemeinen bei Laubholz höhere Werte zu erwarten als bei Nadelholz für die gleiche Roe-Zahl. Das Kondensat reagiert durch den Gehalt an Ameisen- und Essigsäure stark sauer (pH von 1,0 bis 3,0).

Nach Rutishauser betrug die BSB_5 -Fracht bei einem schwedischen Werk ohne Neutralisation 51-55 kg/t, bei Neutralisation der Dünnlauge vor der Eindampfungsanlage auf pH 5,5 36 kg/t Zellstoff (Nadelholz).

b) NSSC-Kochung (eigene Eindampfung):

Schwefelige Säure, Essigsäure und etwas Ameisensäure,

mengenabhängig nach Holzart und Kochbedingungen. Unterschiedliche BSB_5 -Frachten sind in der Literatur nicht angegeben, dürften jedoch den unteren der für die Sulfitkochung gegebenen Werte entsprechen.

c) Sulfatkochung:

Methanol, organische Sulfide, wie z.B. Merkaptane. Die BSB_5 -Frachten liegen mit 5-15 kg BSB_5 /t Zellstoff wohl merklich niedriger als beim Sulfitaufschluß, doch sind die im Kondensat der Sulfatfabrik vorhandenen organischen Sulfide stark geruchsbelästigend und tragen bei direkter Einleitung der Kondensate in die Vorflut zu einer stärkeren Nutzungsbeeinträchtigung bei. Sie weisen gegenüber Fischen eine beträchtliche Giftigkeit auf und beanspruchen über ihre Oxidation auch den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers. Die beigefügte Tabelle zeigt Menge und Beschaffenheit der Kondensate bei einer schwedischen Sulfatzellstofffabrik.

Menge und Beschaffenheit der Kondensate bei der Sulfatzellstoffherzeugung

(nach Bergkwist und Foss, 1970)

	Kondensate	Schwefel- verbindungen kg/t (als S)	Alkohol kg/t	BSB ₇ kg/t
<u>Kocher (diskontinuierlich)</u>				
Entspannungskondensate	0,2	0,1	2,0	2,5
Abblaskondensate	<u>1,1</u>	<u>0,3</u>	<u>5,5</u>	<u>6,5</u>
Gesamt	1,3	0,4	7,5	9,0
<u>Kocher (kontinuierlich)</u>				
Kochgefäß	0,1	-	-	-
Flash-Cyklon	<u>0,3</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
Gesamt	0,4	0,2	4,0	5,0
<u>Laugeneindampfung</u>				
Verdampferstufe 2-5	4,6	0,1		
Oberflächenkondensator	1,2	0,1	3,9	4,5
Nachkondensator	0,2	0,4	0,4	1,0
Sperrwasser	<u>0,1</u>	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>	<u>0,5</u>
Gesamt	6,1	0,8	4,5	6,0

4.26 Schmutzstofffracht aus Bleiche

Einfache Bleichanlagen bauen sich aus den Stufen C (= Chlorierung), E = (Alkalische Extraktion) und H (= Hypochlorit) auf. Wirkungsvollere Bleichanlagen werden noch durch die Stufen D (= Chlordioxid) /E / D ergänzt. Einfache Bleichanlagen können bei Sulfitzellstoff für weiße Massenprodukte Anwendung finden. Für gebleichte Qualitäts-Sulfitzellstoffe und für Sulfatzellstoffe sind stets mehrstufige Bleichanlagen erforderlich. Der Aufbau einer Sechsstufenbleiche (C/E/H/D/E/D) kann der Abb. 4-6 entnommen werden. Die Reihenfolge der genannten Stufen hängt ganz von der gewünschten Bleichwirkung ab. Die nachfolgende Tabelle umfaßt Angaben über die in Bleichereiabwässern enthaltenen Schmutzstofffrachten (amerikanische Angaben).

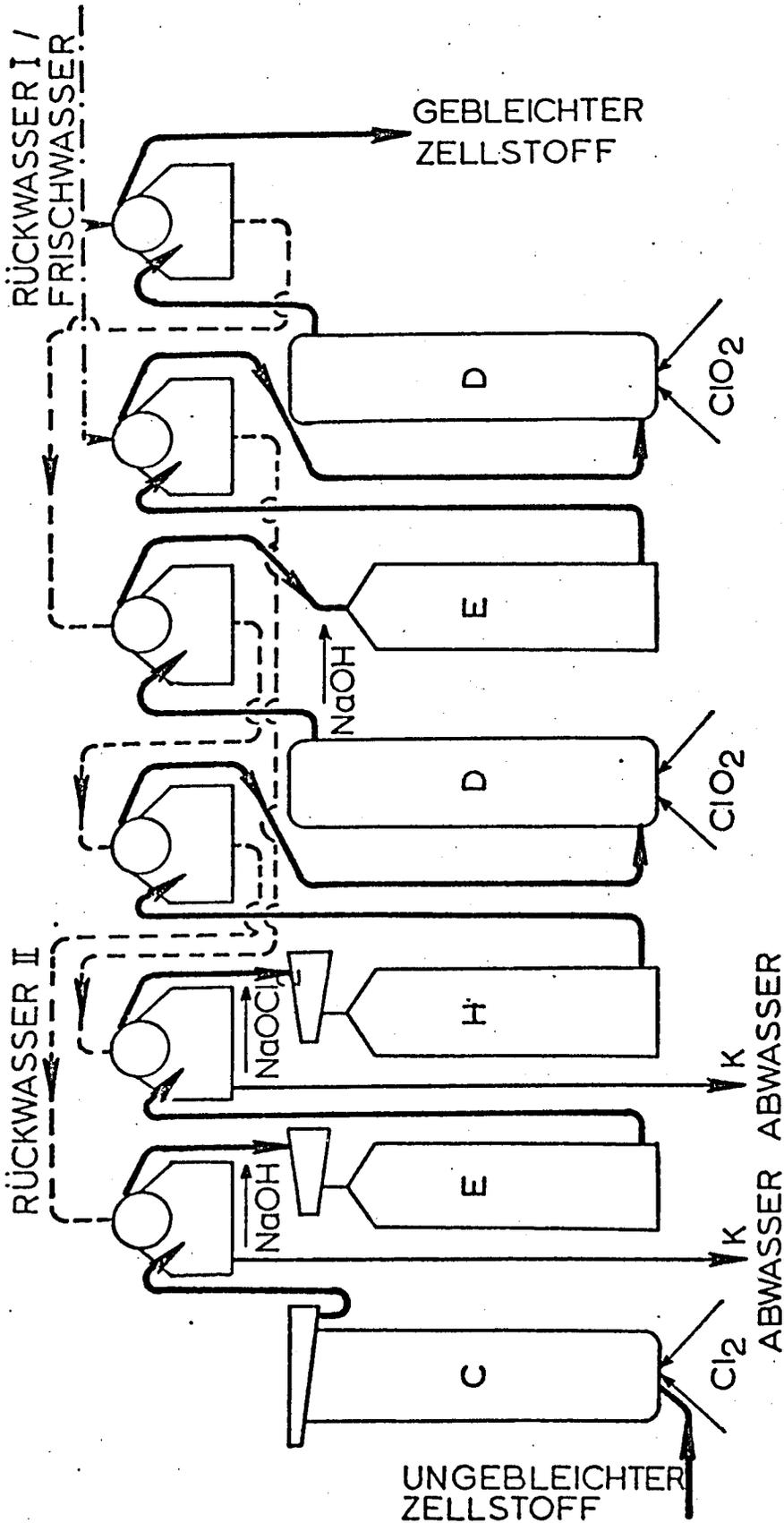
	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ /t Abwasser
Sulfitzellstoff	5-60	5-25	80-250
NSSC-Zellstoff	keine Angaben	keine Angaben	150-250
Sulfatzellstoff	10-60	5-25	100-250

Der in Österreich erzeugte NSSC- und Sulfatzellstoff wird zur Zeit in den Erzeugerwerken nicht gebleicht.

In einem Arbeitspapier der OECD (1972) wird von japanischen und kanadischen Fachleuten geschätzt, daß sich der Abwasseranfall in Bleichereien für Sulfatzellstoff zur Zeit auf 50 m³/t drücken läßt und daß in Zukunft 8-10 m³/t erreichbar sein werden. Der Zweck dieser Maßnahmen besteht darin, nachfolgende Reinigungsverfahren kostengünstiger gestalten zu können.

Abb.
4-6

Aus Abb. 4-6 ist auch zu erkennen, wie weit der Rückwasserkreislauf getrieben werden kann. Solche Kreisläufe werden zweckmäßig vorgesehen, da sie zu konzentrierten Abwässern führen. Aufkonzentrierte Abwässer lassen sich im allgemeinen mit geringerem Kostenaufwand reinigen als dünne Abwässer.



KONVENTIONELLE SECHSSTUFIGE BLEICHE (C/E/H/D/E/D)
 FÜR HOCHGEBLEICHTEN ZELLSTOFF.

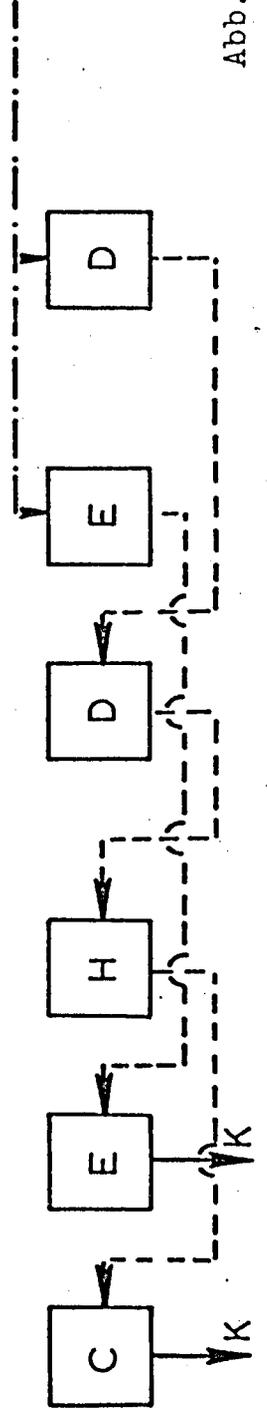


Abb. 4-6

In den vergangenen Jahren wurde wiederholt mit anderen Bleichchemikalien als den verschiedenen Chlorverbindungen experimentiert. Erfolgreich erwiesen sich Versuche mit reinem Sauerstoff. Zur Zeit gibt es Anlagen, die bis zu 200 t Sulfatzellstoff/Tag mit diesem neuen Verfahren bleichen.

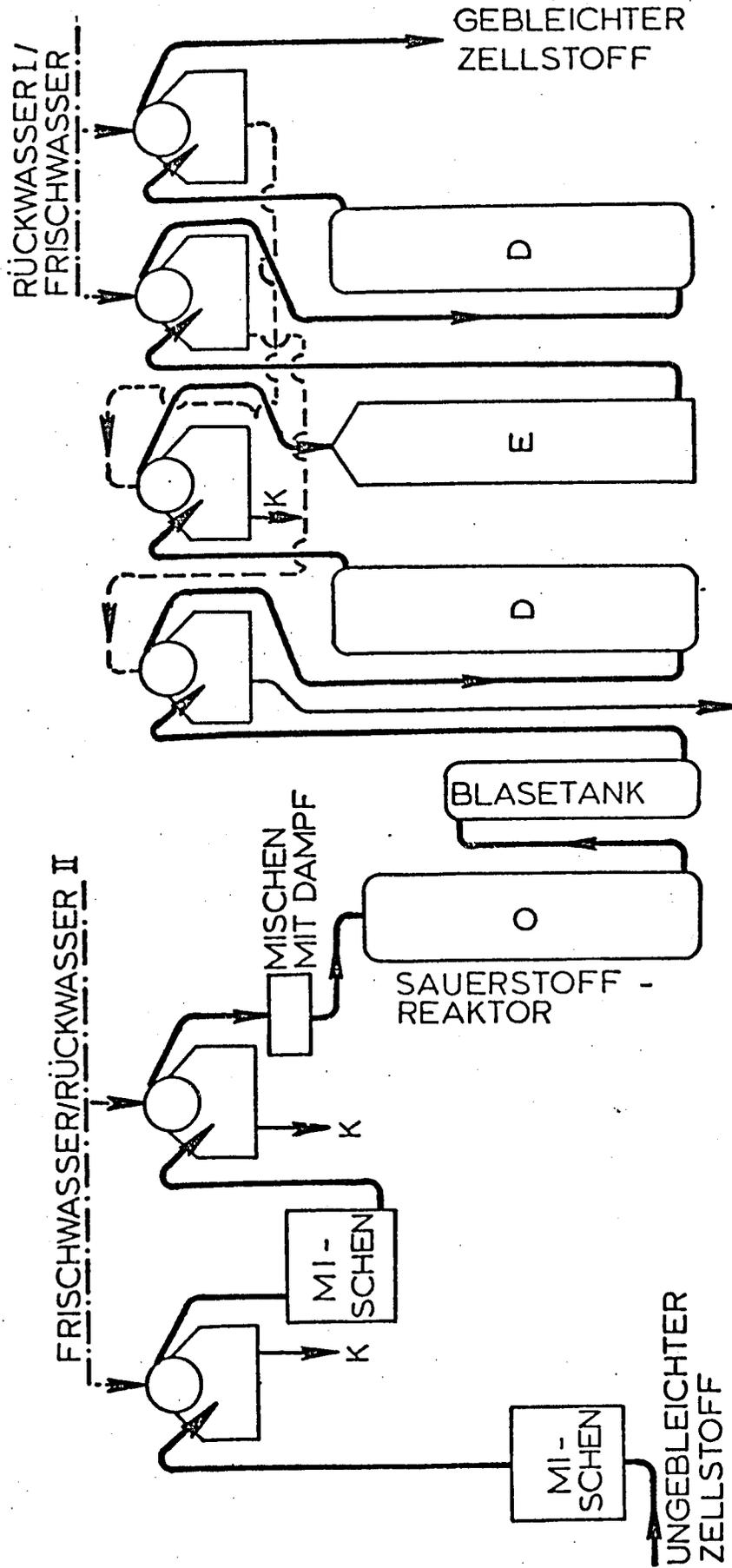
Bei der Sauerstoffbleiche werden die Stufen C/E/H einer konventionellen Bleiche durch die Stufen A (= engl. acid = Säure)/ O (=engl. oxxygen = Sauerstoff) ersetzt. Mit der Sauerstoffbleiche erhält Sulfatzellstoff bessere Eigenschaften als mit den bisher üblichen Systemen. Ob die Sauerstoffbleiche auch bei NSSC- und Sulfitzellstoff eingesetzt werden kann, bleibt abzuwarten. Der Aufbau der Sauerstoffbleiche des Werkes Sappi-Enstra /Südafrika ist in Abb. 4-7 dargestellt. Da die Stoffe, die beim Bleichvorgang dem Zellstoff entzogen werden, vorwiegend vom Waschfilter nach der Sauerstoffstufe stammen, ist dieses Abwasser sehr konzentriert. Es wird zweckmäßig sein, das Abwasser dieser Stufe nach Wiederverwendung als Rückwasser der Eindampf- und Verbrennungsanlage zuzuführen. In den folgenden Tabellen sind Verschmutzungswerte, die sowohl bei der C/E/H/D/E/D - als auch der A/O/D/E/D - Bleiche auftreten, zusammengefaßt.

Abb.
4-7

Einzelne Stufen der Sauerstoffbleiche (Konzentrationen)
Kappa No. 35, Holz: "pine".

Abfluß vom Filter nach	A	O	D	E	D
pH	2,7	9,2	6,6	11,0	3,3
COD, mg/l	184	10.300	600	432	357
Gelöste Stoffe mg/l	2080	16.100	1700	1306	1018
Farbe, mg/l	50	11.000	45	240	30
Anorg. Anteil %	-	42	-	-	-

SAUERSTOFFBLEICHE, SCHEMATISCH. AUS TAPPI, JUNI 1971,
pp. 962 ff.; SYSTEM A/O/D/E/D.



RÜCKWASSER
EINDAMPFEN
VERBRENNEN

Abb. 4-7

Spezifische Frachten der Sauerstoffstufe (O) und der restlichen Bleichstufen (ADED) einer Sauerstoffbleiche

Kappa No. 35, Holz: "pine".

(Alle Werte als kg/t ungebleichten Zellstoff)

Abflüsse von Filtern nach	O	Gesamt ADED
COD	95	14,5
Gelöste Stoffe	140	43,5
Farbe	60	1,4
BSB ₅	34	3,6

Spezifische Frachten der konventionellen Bleiche (früherer Betrieb)

Kappa No. 35, Holz: "pine".

Abflüsse von Filter(n) nach	C	E	H	DED	Ges.
COD	16,0	36,5	12,7	7,0	71
Gelöste Stoffe	25,0	64,5	65,0	39,5	194
Farbe	8,0	198	3,5	0,5	210
BSB ₅					12-25

Aus Tappi, Juni 1971, pp. 962 ff.

Wie aus der Gegenüberstellung in dieser obigen Tabelle zu entnehmen, ist die Verschmutzung nach der ersten Extraktionsstufe in der C/E/H/D/E/D - Bleicherei merklich geringer als nach der O-Stufe der Sauerstoffbleiche.

Die Filter nach Extraktionsstufen (E) der Bleichereien konventioneller Bauart sind jedoch die einzigen Stellen, von denen Abwasser in die Eindampfanlagen gebracht werden kann. Abwasser von Filtern nach den Stufen C, H oder D ist zu stark mit korrosivem Chlor versetzt, um der Eindampfung und Verbrennung zugeleitet werden zu können.

4.27 Zeitweilig auftretende zufällige Verluste

Betriebserfahrungen zeigen, daß neben den ständig vorhandenen Schmutzstofffrachten auch mit zufällig auftretenden Verlusten an Konzentraten (z.B. Dicklauge) zu rechnen ist (Betriebsstörungen). Solche zufällige und meist unkontrollierbar auftretende Verluste sind in ihren Auswirkungen auf die gesamte Schmutzstofffracht schwer erfaßbar.

Um die Auswirkung der Verluste möglichst gering zu halten, sollten Auffangbehälter für die hauptsächlich gefährdeten Betriebszweige angeordnet werden. Die aufgefangenen Konzentrate sind, so weit als möglich, in den Prozeß zurückzuführen.

Um Betriebsstörungen schnell zu erkennen, ist ein entsprechendes Warnsystem einzurichten. Signalgeber für das Warnsystem können einfache Mengenmeßvorrichtungen, pH- und elektrische Leitfähigkeitssonden sein.

4.28 Gesamte Schmutzstofffracht

Insgesamt hängt die anfallende Schmutzstofffracht sehr stark vom Grade der Laugenerfassung ab. Ist diese gering, so stammt die in die Gewässer eingeleitete Schmutzmenge vorwiegend aus der Ablauge. Dies kann an Hand der Abbildungen 4-8 bis 4-10 verfolgt werden. Mit dem Ansteigen der ATS-Erfassung nimmt der prozentuelle Anteil der Ablauge an der Verschmutzung ab, der des Kondensates jedoch zu. Die Werte der Bleicherei bleiben, so vorhanden, über den gesamten Bereich hinweg konstant.

Abb.
4- 8
4- 9
4-10

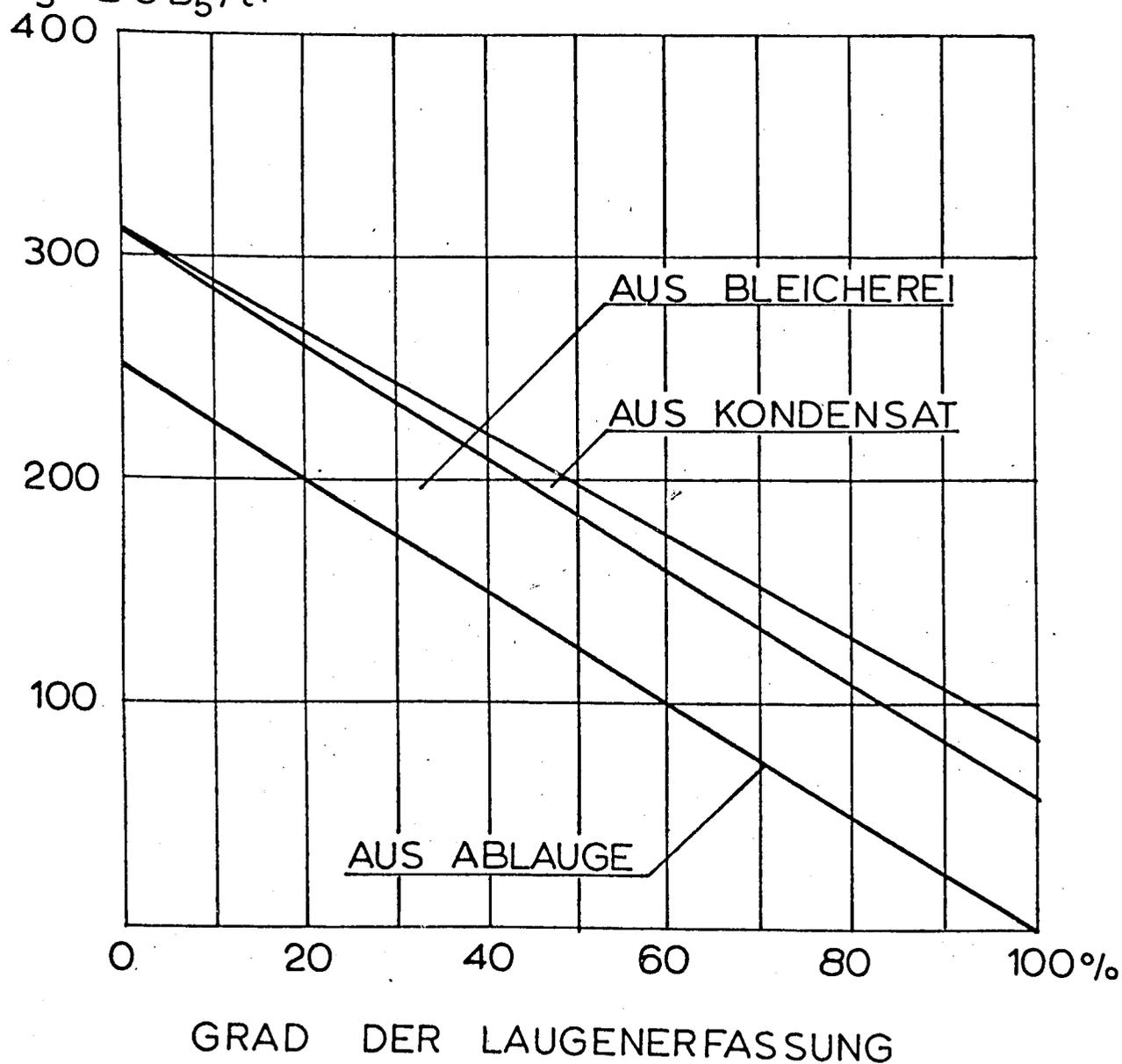
Die in der Literatur vorliegenden Angaben über den Wasserverbrauch und die eingeleiteten Schmutzstofffrachten schwanken sehr stark.

Nach Bruneau (1967), IVL (Institut für Wasser- und Luftverunreinigung, Schweden), bewegten sich die entsprechenden

LAUGENERFASSUNG UND SPEZ. BSB₅-FRACHTEN

PAPIERZELLSTOFF HART GEKOCHT (MAGNEFIT)
STARK GEBLEICHT

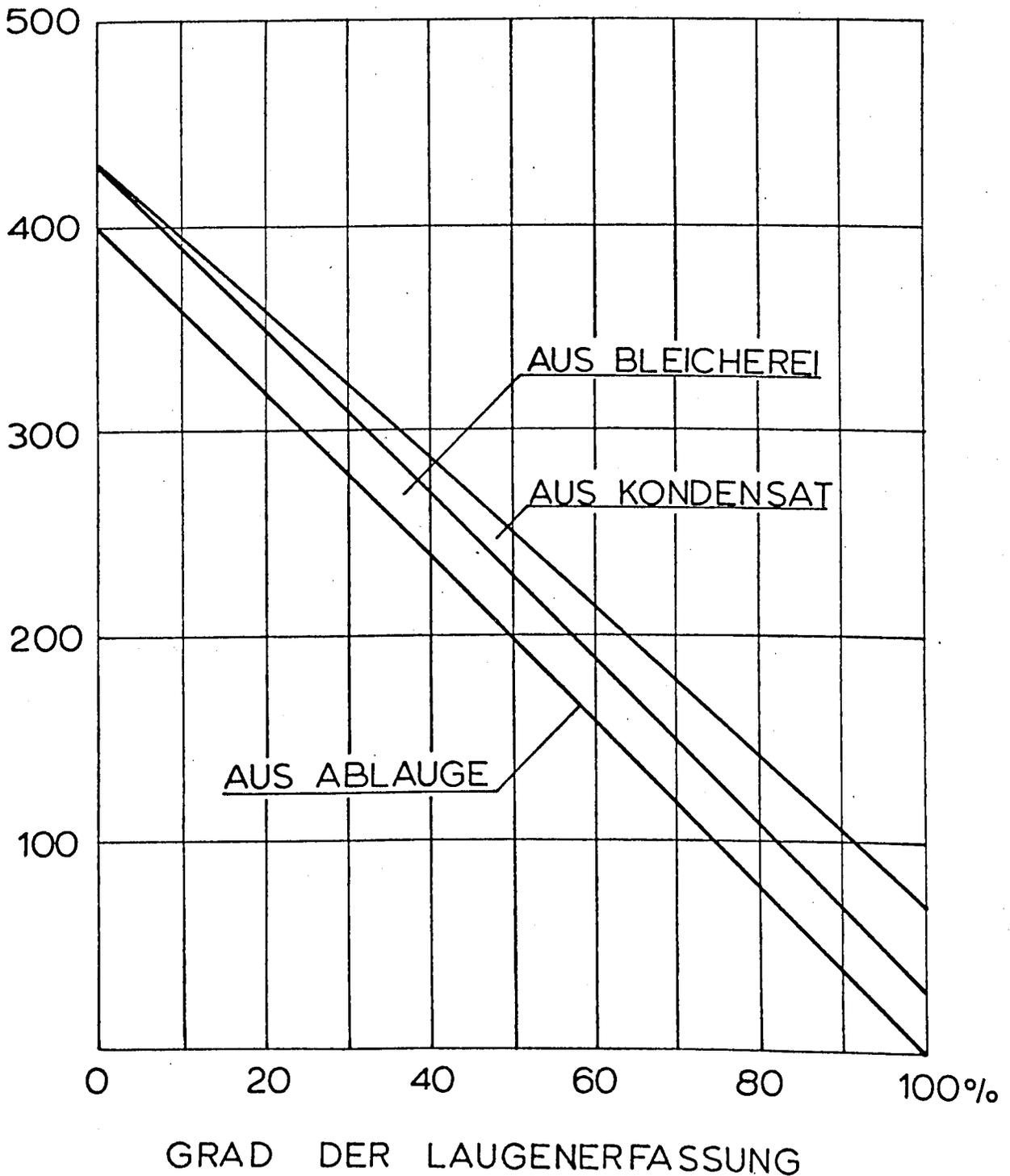
Kg. BSB₅/t.



LAUGENERFASSUNG UND SPEZ. BSB₅-FRACHTEN

PAPIERZELLSTOFF WEICH GEKOCHT (Mg-SAUER)
GERING GEBLEICHT

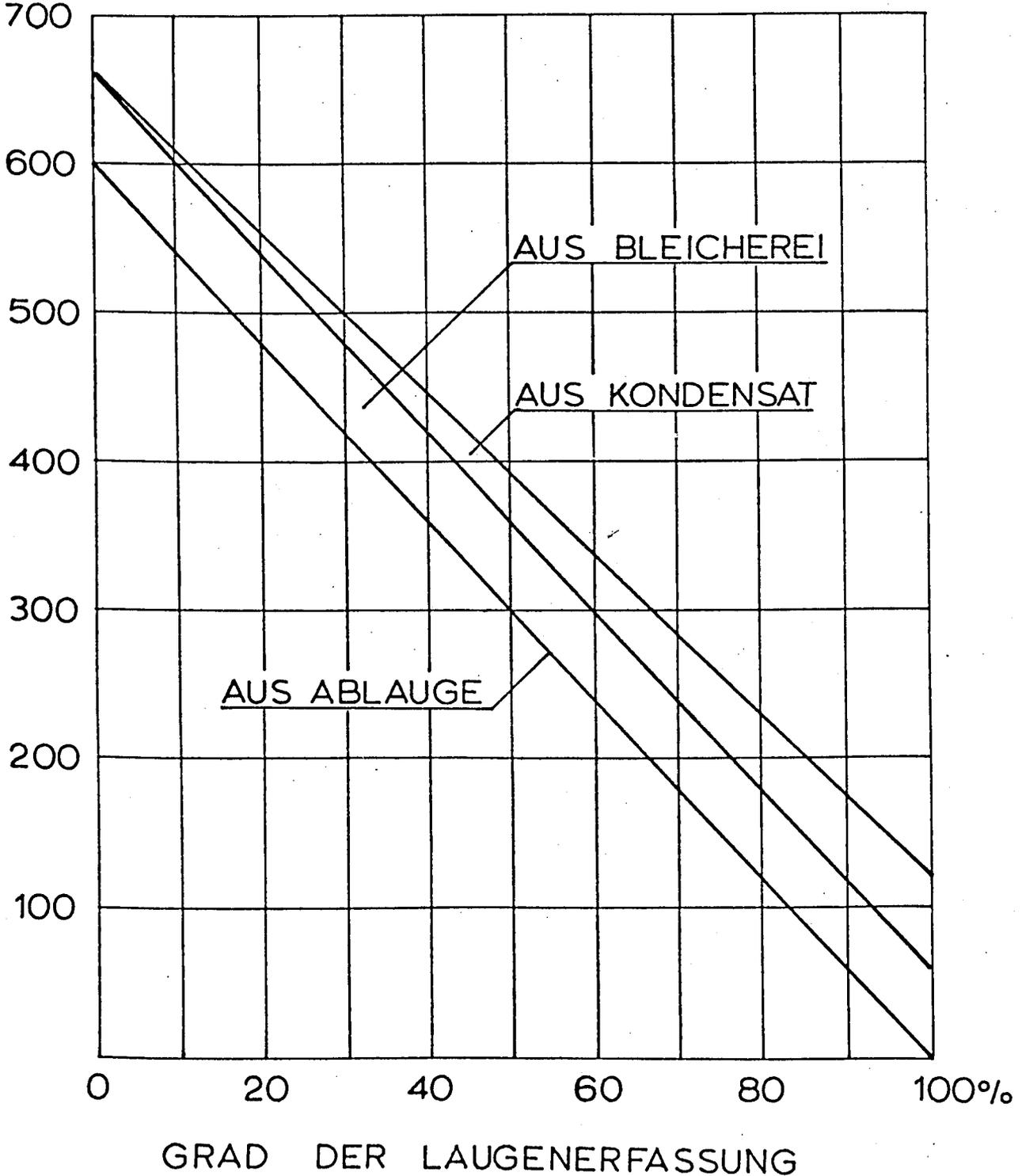
Kg. BSB₅/t.



LAUGENERFASSUNG UND SPEZ. BSB₅-FRACHTEN

KZ-STOFF STARK GEBLEICHT AUS FICHTE

Kg BSB₅/t.



Zahlen bei etwa 85-prozentiger Laugenerfassung, Eindampfung und Verbrennung bei bestehenden Sulfitzellstoffwerken (Papierzellstoff) wie folgt:

	Ungebleicht	Gebleicht	Dimension
BSB ₅ -Fracht	30-70	50-100	kg/t
Feststofffracht	10-30	20-40	kg/t
Wasserverbrauch	110-600	200-900	m ³ /t

Nach Angaben eines skandinavischen Werkes wurden von einer KZ(Kunstfaser)-Zellstofffabrik 200-300 kg BSB₅/t Zellstoff abgeleitet. Bei dieser Sulfitfabrik betrug die Laugenerfassung ebenfalls etwa 85 Prozent.

In einem OECD-Arbeitspapier wurden folgende Werte bekanntgegeben:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	5	20	15
Kochung/zufällige Verluste	15	1	40
Kondensat/Rückgewinnung	35	2	100
Sortierung	40	19	120
Bleichung	25	8	125
Gesamt	120	50	400

Für die nachfolgende Abwasserreinigung ist aus Kostengründen zu berücksichtigen, daß eine mindestens 95%ige Laugenerfassung bei Sulfitzellstoffwerken erreicht werden muß, um die Restverschmutzung klein zu halten. Nach einer schwedischen Quelle (1972) beträgt der minimale Schmutzstoffanfall aus gut arbeitenden Sulfitzellstoffwerken (technischer Stand wie bei Neubau 1970):

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t
Entrindung	2
Kochung/zufällige Verluste	5
Kondensat	22
Sortierung	10
Bleichung	15
Gesamt	54

Aus den einzelnen Anfallstellen des vorliegenden Abschnittes ergeben sich die folgenden Bereiche für den Gesamtanfall bei 95%iger Laugenerfassung:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	1-20	10-30	5-60
Kondensat	10-80	-	8-14
Sortierung	10-40	10-25	100-250
Bleichung	5-60	5-25	80-250
	26-200	25-80	195-575

Gesamtanfall ohne zufällig auftretende Verluste.

Für die zehn österreichischen Sulfitzellstoffwerke, bei denen die Ablauge, allenfalls nach einer Verspritzung oder Verhefung, direkt in die Gewässer eingeleitet wird, dürfte zur Zeit die mittlere BSB₅-Fracht 300 kg/t betragen. Nach Errichtung einer hochprozentigen Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und Chemikalienrückgewinnung dürfte der zu erwartende Wert für die Erzeugung von Papierzellstoff ohne zufällig auftretende Verluste bei 90 kg BSB₅/t Zellstoff liegen.

Bruneau (1967), IVL, Schweden, gibt für bestehende Sulfatzellstoffwerke folgende Werte an:

	Gebleicht	Dimension
BSB ₅ -Fracht	30-55	kg/t
Feststofffracht	16-27	kg/t
Wasserverbrauch	200-370	m ³ /t

Aus dem OECD-Arbeitspapier sind zu entnehmen:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	3	16	15
Kochung/zufällige Verluste	4	-	10
Kondensat	7	1	15
Sortierung	10	8	80
Bleichung	16	5	100
Gesamtanfall	40	30	250

Nach schwedischen Angaben (1972) beträgt der minimale Schmutzstoffanfall aus gut arbeitenden Sulfitzellstoffwerken (technischer Stand wie bei Neubau 1970):

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t
Entrindung	2
Kochung/zufällige Verluste	3
Kondensat	4
Sortierung	4
Bleichung	14
Gesamtanfall	27

Aus den einzelnen Anfallstellen des vorliegenden Abschnittes ergeben sich die folgenden Bereiche für den Gesamtanfall bei 98%iger Laugenerfassung:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	1-20	10-30	5 - 60
Kondensat	10-20	-	8-14
Sortierung	5-8	10-25	80-250
Bleichung	10-60	3-10	80-250
Gesamtanfall ohne zufällig auftretende Verluste	26-110	25-65	175-575

Die spezifische BSB₅-Fracht der österreichischen Sulfatzellstoffwerke wird auf 30 kg BSB₅/t geschätzt. Bei diesem Wert ist zu beachten, daß die beiden österreichischen Sulfatzellstoffwerke keine Bleichung aufweisen.

4.3 Die Laugenerfassung und Zellstoffwäsche

4.31 Allgemeines

Vorbedingung zur Behebung der Gewässerverschmutzung ist in allen Fällen eine hochgradige Laugenerfassung.

Die Ablaugentrockensubstanz (ATS) kann in ihre organische Trockensubstanz (OTS) und den Ascheanteil (A) zerlegt werden. Es gilt die folgende Beziehung:

$$OTS = ATS - A$$

Für die Erfassung der Trockensubstanz wird folgender Begriff benutzt:

$$\text{Grad der ATS Erfassung} = \frac{\text{kg ATS in der erfaßten Ablauge}}{\text{kg ATS in der Urlauge}}$$

Das Dichteverhältnis DV (auch Konzentrationsverhältnis f genannt) wird definiert als:

$$DV = \frac{\text{Dichte der erfaßten Lauge in \%}}{\text{Dichte der Urlauge in \%}}$$

Nepenin gibt an, wie sich im Kocher vorhandene Ablauge auf den im Kocher befindlichen Zellstoff verteilt:

Ungebunden, frei abfließend	1-2 m ³ /t
Verteilt in den Zwischenräumen der Faserbündel; diese Menge kann durch Überdruck von 2 at abgetrennt werden	3,5-4 m ³ /t
Enthalten in den Zellhohlräumen; eine Erfassung ist durch Diffusionswäsche möglich	1,5-1,8 m ³ /t
Eingeschlossen in den Zellwänden; die Abtrennung kann durch mehrfache Wäsche mit Wasser vorgenommen werden	0,3-0,5 m ³ /t
Insgesamt	6,3-8,3 m ³ /t

Es ist zu erkennen, daß etwa 92-97 % der ATS in relativ konzentrierter Form abgetrennt werden können, während zur Erzielung einer noch höheren ATS-Erfassung durch zusätzliche Waschvorgänge eine bei weitem stärkere Verdünnung in Kauf genommen werden muß.

Jede Verwertung - die heutzutage unbedingt mit einem Eindampfen Hand in Hand geht - ist nur dann wirtschaftlich sinnvoll durchführbar, wenn bei der möglichst vollständigen ATS-Erfassung auch das Dichteverhältnis DV möglichst hoch liegt. Dies sind jedoch entgegengesetzte Konzepte, die letztlich einen wirtschaftlich vertretbaren Grenzwert bedingen. Dieser Grenzwert hängt stark von dem angewendeten technischen Verfahren ab. Der Zellstoff wird sortiert und anschließend meistens gebleicht.

4.32 Methoden der Ablaugenerfassung und Zellstoffwäsche

Die technische Durchführung der Ablaugenerfassung ist bei diskontinuierlichem Kocherbetrieb grundsätzlich auf drei Wegen möglich:

- a) Abzug der Ablauge nach Beendigung des Aufschlusses aus dem Kocher, Zellstoffwäsche im Kocher
- b) Verdrängung der Ablauge aus dem Kocher (soweit möglich), weitere Verdrängungswäschen in Stoffgruben oder Stoffbüten
- c) Entleerung des Kocherinhalt in einen Blasetank; anschließende Zellstoffwäsche in Diffuseuren oder/und Pressen oder/und Zellenfiltern.

Zwischen diesen drei grundsätzlichen Verfahren gibt es zahlreiche Übergänge.

Zu a)

Abb.
4-11

Dieses Verfahren ist das älteste und wird nur noch in Einzelfällen verwendet. Bei sachgemäßer Handhabung (Zirkulation der Waschwässer, siehe Abb. 4-11) ist eine brauchbare ATS-Erfassung von 85-90 % durchaus erzielbar. Nachteilig ist jedoch, daß für die Dauer des Waschvorganges der Kocher seinem eigentlichen Zweck, nämlich dem Kochen des Zellstoffes, entzogen ist. Bei Neuinstallationen und Umbau heute nicht mehr zweckmäßig.

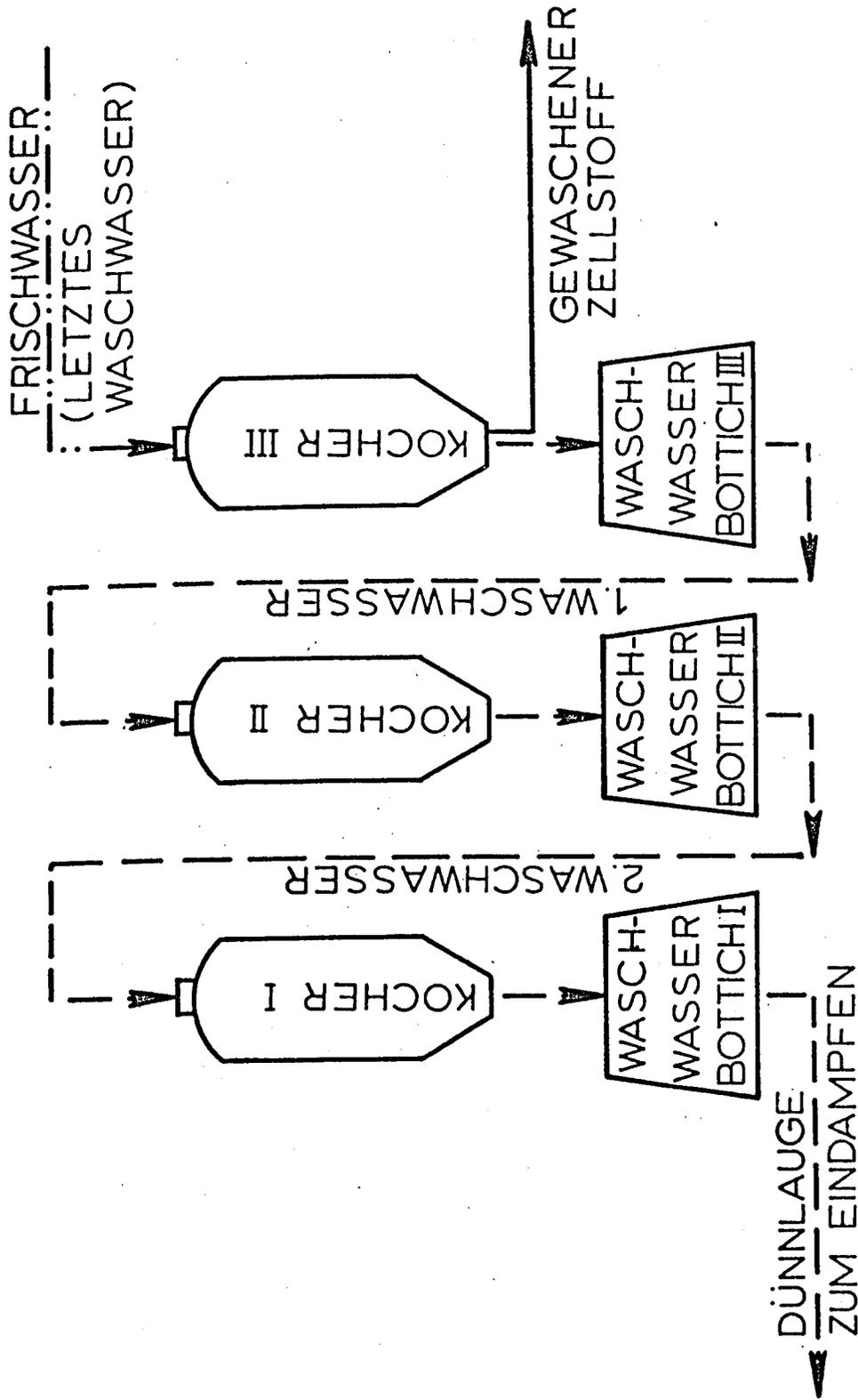
Zu b)

Abb.
4-12

Die Verdrängungswäsche wird immer noch häufig angewendet (siehe Abb. 4-12). Meist wird die Ablauge mit dem konzentriertesten Waschwasser aus dem Kocher hinausgedrückt. Hierbei handelt es sich um einen kombinierten Diffusions- und Verdrängungsvorgang, der dann gut funktioniert, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden (Scholander, 1950, nach Melms/Schwenzon):

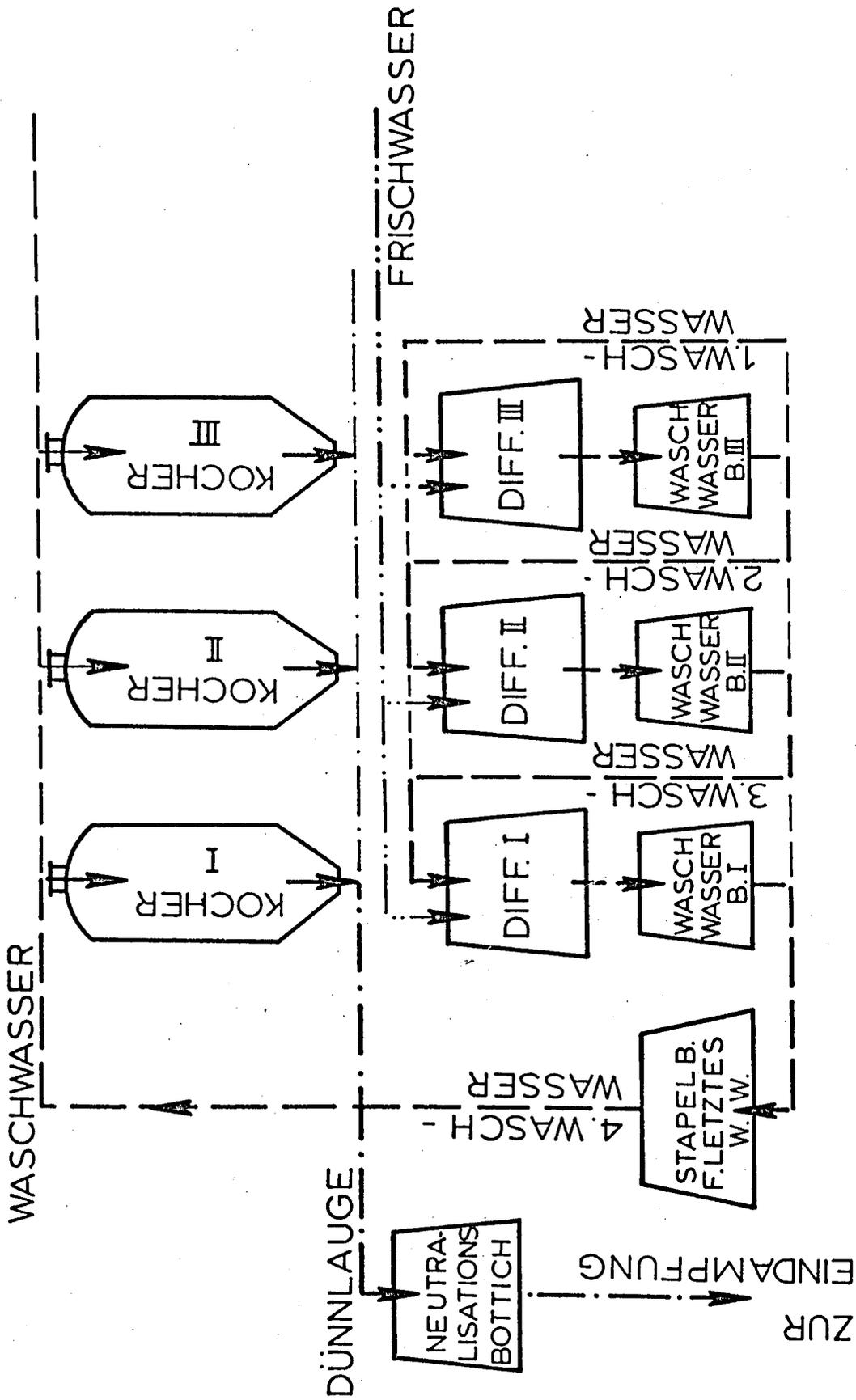
∞) Erzielung einer möglichst hohen Dichtedifferenz zwischen Urblauge und Verdrängungsflüssigkeit. Bei der Zellulose Attisholz AG, Schweiz, wird nicht ein konzentriertes, warmes Waschwasser, sondern kaltes Frischwasser für die Verdrängung aus den Köchern verwendet. M. Rutishauser (1971) hat den Vorteil dieser Methode wie folgt beschrieben: " Durch die großen Temperaturunterschiede zwischen Kocherinhalt und Waschwasser erreichen wir folgendes:

1. Zwischen der heißen Ablauge und dem vorerst kalten Wasser entsteht innerhalb des Kochers eine deutliche frontale Trennschicht. Die langsam durchgedrückte Waschflüssigkeit wirkt dabei wie ein eindringender Kolben, der die Ablauge vor sich herschiebt.
2. Durch das große Konzentrationsgefälle zwischen dem Inneren der ablaugegetränkten Hackschnitzel und der



LAUGENERFASSUNG UND WÄSCHE IN DISKONTINUIERLICHEN KOCHERN (VERALTET)

Abb. 4-11



LAUGENERFASSUNG UND WÄSCHE
 IN DISKONTINUIERLICHEN DIFFUSEUREN

Abb. 4-12

Waschflüssigkeit wird die Eluiergeschwindigkeit im Vergleich zur traditionellen Diffusionswäsche mit Schwachlaugen sinkender Konzentration ganz wesentlich erhöht."

Es ist zu vermerken, daß das in Attisholz verwendete Verfahren nicht unbedingt auf andere Zellstoffwerke ohne weiteres übertragen werden kann.

- 3) Möglichst geringe Strömungsgeschwindigkeit beim Verdrängungsvorgang
- 4) Hohe gleichmäßige Schnitzeldichte im Kocher (Kanalbildungen werden vermieden)
- 5) Schlanke Kocherform bevorzugt die Pfropfenströmung, die bei der Verdrängung erwünscht ist.

Nachdem die Urllauge zu einem großen Teil (je nach den angewendeten Methoden 50-75 %) verdrängt wurde, wird der Zellstoff samt dem Waschwasser, das zur Verdrängung verwendet wurde, in eine Stoffgrube abgelassen. In dieser erfolgt im allgemeinen eine weitere drei- bis vierstufige Wäsche; das dünns te Waschwasser wird, da es den Verdünnungsfaktor auf eine allzu ungünstige Größe drücken würde, meist in die Gewässer abgelassen. Die Laugenerfassungsgrade liegen bei solchen Wäschen bei 85-90 %, doch sind auch 94 % Laugenerfassung erzielbar.

Bei Werken, bei denen vom Ca-Sulfitverfahren auf das Mg-Sulfitverfahren umgestellt wurde, konnte die Zykluszeit der Kocher verkürzt werden. Diese liegt nun meist kleiner als die Zeit, die für eine hochprozentige Stufenwäsche in Stoffgruben erforderlich wird, und somit kann die Größe der Stoffgruben die Produktionskapazität bestimmen.

Zu c)

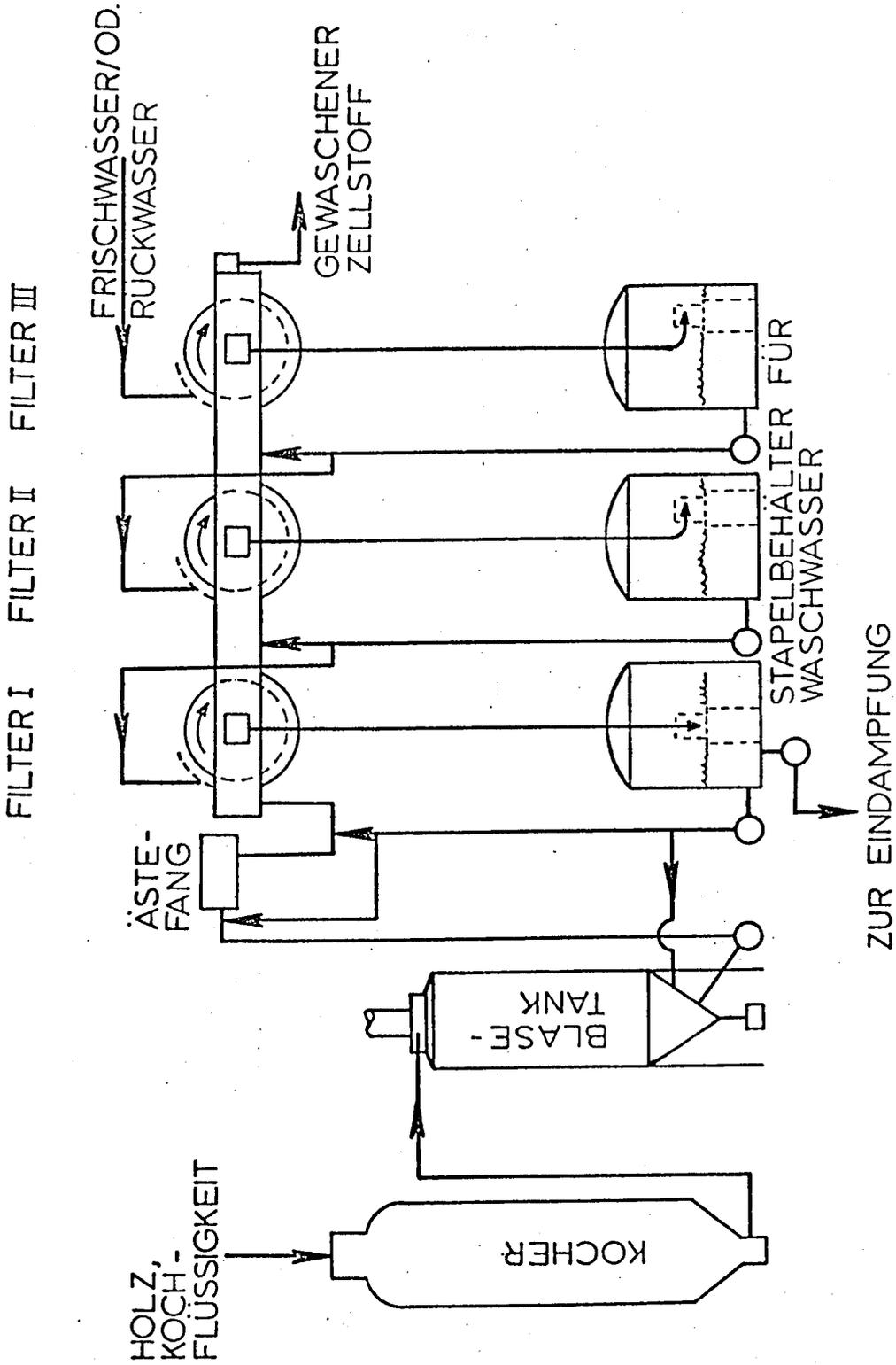
Soll die ATS-Erfassung auf 95 % und mehr gebracht werden, so ist eine Stufenwäsche in Stoffgruben für diesen Zweck nicht geeignet. Abhilfe bietet die Anwendung eines Blasetanks, in den die gekochten Faserbündel sich unter einem gewissen Restdruck stehend entleeren und dabei zerfasert werden. In den Faserbündeln enthaltene Ablauge wird so freigelegt.

Aus dem Blasetank wird die Mischung Ablauge-Zellstoff entnommen und auf ein Zellenfilter (Vakuumbzellenfilter meist beim Sulfataufschluß, Druckfilter beim Sulfitaufschluß) aufgebracht. Technische Einzelheiten können der Abb. 4-13 entnommen werden. Auf den Druckfiltern/Vakuumbfiltern erfolgt unter Zugabe von Frischwasser oder relativ sauberem Rückwasser vom gewaschenen Ende die Wäsche des Zellstoffes und Erfassung der Ablauge. Filterwaschstraßen sind zwar kostenaufwendig, dürften zur Zeit aber die zweckmäßigste Lösung einer weitgehenden Ablaugenerfassung sein.

Bei kontinuierlichen Sulfatkochern mit einer ersten Waschzone im Kocher und einer nachgeschalteten, radialen, kontinuierlichen Diffusionswäsche kann in sehr kompakter Bauweise ein hoher Laugenerfassungsgrad erreicht werden (Hammer und Rydholm, 1972).

Eine weitere, noch im Entwicklungsstadium begriffene Wascheinrichtung für NSSC- und Sulfatzellstoff stellt die in Schweden entwickelte Waschpresse dar. Einzelheiten dieser Neuentwicklung können ab Ende 1972 einem Arbeitsbericht der OECD über "Advanced Technology to Reduce Pollution in the Pulp and Paper Industry" entnommen werden.

Abb.
4-13



KONTINUIERLICHE LAUGENERFASSUNG UND WÄSCHE BEI EINER FILTERWASCHSTRASSE Abb. 4-13

4.4 Eindampfen und Verbrennen der Dünnlauge sowie Verwerten von Prozeßchemikalien

4.41 Allgemeines

Durch Eindampfen wird die Dünnlauge von Konzentrationen von etwa 6 %-11 % ATS auf Werte von 55 %-60 % ATS aufkonzentriert. Zum Verbrennen von Ablauge sollte beachtet werden: "Oberste Richtlinie muß bleiben, daß die Ablauge nur so lange verfeuert werden soll, als keine bessere durchschlagende chemische Verwertung gefunden ist. Daran fehlt es aber heute noch". (von Lassberg, V. Weltkraftkonferenz, Wien 1956). Obiger Ausspruch kann jedoch mit dem gleichen Recht auf die fossilen Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) ausgedehnt werden. Soll die Ablauge verwertet werden, so kann, je nach Bedarf, auf einen niedrigeren ATS-Gehalt eingedampft werden.

4.42 Eindampfen von Dünnlauge

Für die Eindampfung der Sulfitablauge sind folgende Eigenschaften von ausschlaggebender Bedeutung:

- a) Mit zunehmendem Gehalt an Trockensubstanz steigt die Viskosität der Sulfitablauge so stark an, daß bei einer Konzentration von 60 % ATS dem Eindampfprozeß eine Grenze gesetzt wird;
- b) durch den Gipsgehalt in Calciumsulfitablaugen, aber auch in Magnesiumsulfitablaugen (siehe R. Hornke, 1971, als Gegenüberstellung) besteht die Gefahr der Verkrustung in den Verdampferkolonnen, insbesondere bei der Durchführung des Prozesses bei höheren Temperaturen.

Die beiden Punkte gelten auch für das Eindampfen von Schwarzlaugen (Sulfataufschluß).

In wirtschaftlicher wie in technischer Hinsicht sind folgende Anforderungen an die Eindampfanlage zu stellen bzw. zu beachten:

- a) Der Energieverbrauch (Dampf, Elektrizität) muß den wirtschaftlichen Erfordernissen entsprechen. Die Beurteilung einer Anlage hängt in hohem Maße von dem Energieaufwand des Verfahrens ab.
- b) Die Wartung der Anlage - insbesondere der Arbeitsaufwand zur Vermeidung von Verkrustungen oder deren Beseitigung - muß so niedrig als möglich sein.
- c) Der Kapitalaufwand wird in erster Linie von der konstruktiven Ausbildung der Anlage bestimmt, zumal die Verwendung säurefester Stähle die Anlagekosten entscheidend beeinflusst. Die im Kocher bzw. in den Stoffgruben oder auf den Filtern anfallenden Dünnsäuren reagieren sauer bzw. alkalisch. Dünnsäuren von Sulfitaufschlämmungen können, um Korrosionen vorzubeugen, vor dem Eindampfen neutralisiert werden. Beim Ca-Sulfit-Verfahren erfolgt dies durch Zugabe von Kalk, beim Mg-Sulfit-Verfahren durch Zusetzen von MgO. Wo verheftet und / oder verspritzt wird, kann die Zugabe von Nährsalzen ebenfalls den pH-Wert gegen den neutralen Bereich verschieben. Die Zugabe von Kalk, aber auch von MgO vergrößert die Verkrustungsgefahr; die Verschmutzung des Kondensates ist jedoch durch die chemische Bindung von Ameisen- und Essigsäure in Salzform geringer als beim Eindampfen von sauren, nicht neutralisierten Dünnsäuren. Der Wasserentzug bei Dünnsäuren erfolgt heute fast ausschließlich mittels Dampfes in Mehrstufenverdampfern. Dies kann wie folgt durchgeführt werden:
- a) in Vakuum-Eindampfanlagen;
- b) in Gegendruck-Eindampfanlagen;
- c) in Eindampfanlagen mit Thermokompression.

Zu a)

Die Vakuumeindampfanlagen sind weit verbreitet. Sie arbeiten nach dem folgenden Prinzip: Aus der Sulfitablauge mit einer Konzentration von etwa 10 % ATS wird in einer Stufe mit Frischdampf ein Teil des Wassers ausgetrieben. Der Brühdampf wird in der nachfolgenden Verdampferstufe zum weiteren Wasserentzug der Ablauge verwendet. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zur praktisch möglichen Ausnutzung des Wärmeinhaltes der Brüden in weiteren Stufen. Die nach der ersten Stufe durchgeführten Verdampfungen erfolgen dann im Vakuum. Je größer die Zahl der Verdampferstufen, um so geringer ist der Frischdampfverbrauch je kg verdampftes Wasser, aber um so höher sind jedoch die Investitionskosten. Die Vakuumverdampfersysteme mit 4 bzw. 5 und 6 betriebenen Stufen können als Normaltypen bezeichnet werden.

Zur Beschleunigung des Wärmeaustausches innerhalb einer Verdampferstufe dient heute fast stets eine Zwangszirkulation der Lauge durch Pumpen. Häufig arbeiten die laugenseitig ersten Stufen mit natürlichem thermischem Gefälle für die Umwälzung.

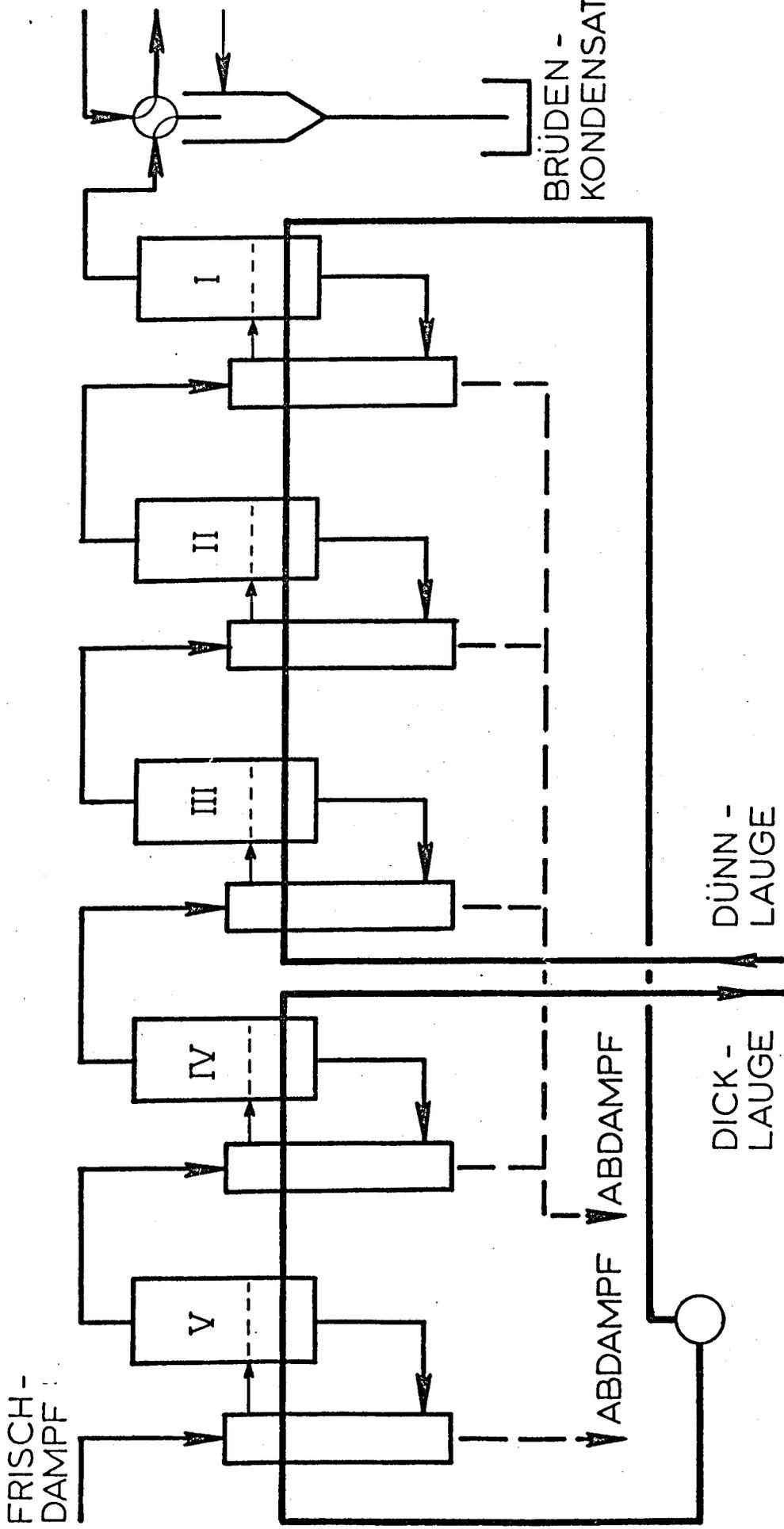
Im allgemeinen wird heute die Eindampfung so durchgeführt, daß die Ablauge nicht der ersten mit Frischdampf beheizten Stufe, sondern einem der mittleren Verdampferkörper zugeführt wird. (Abb. 4-14). Der Vorteil dieser gemischten Arbeitsweise besteht darin, daß die höher konzentrierten Ablaugen bei höheren Temperaturen eingedampft werden können.

In der Praxis sind heute die vielfältigsten Schaltungen eingeführt.

Die wirtschaftlichen Zusammenhänge für die Wahl der Zahl der in Betrieb befindlichen Eindampfstufen in Abhängigkeit von Investitions- und Energie-(Dampf, Elektrizität)-Kosten gehen aus Abb. 4-15 hervor (Untersuchungen Ekono).

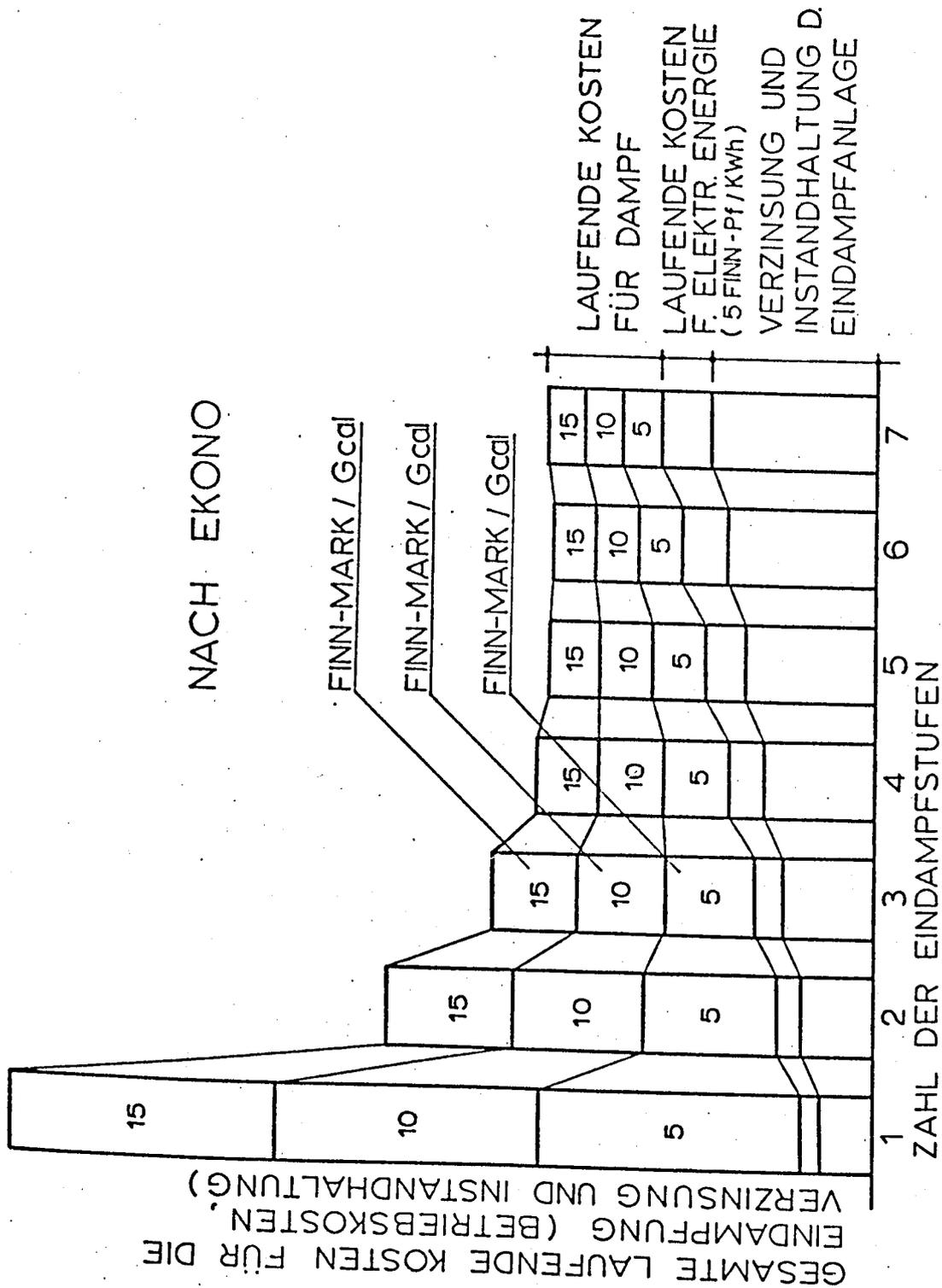
Abb.
4-14

Abb.
4-15



FÜNFSTUFIGE EINDAMPFANLAGE IM
GLEICHSTROMVERFAHREN (VAKUUMVERFAHREN)

Abb. 4-14



KOSTEN FÜR DIE EINDAMPFUNG VON SULFITABLAUZE, 1971.

Abb. 4-15

Diese Angaben basieren auf finnischen Verhältnissen. Nach Hultin (Melms/Schwenzon) beträgt der spezifische Wärmeverbrauch von Vakuumeindampfanlagen:

- 4 Stufen 160 - 180 kcal/kg verdampftes Wasser
- 5 Stufen 130 - 145 kcal/kg verdampftes Wasser
- 6 Stufen 105 - 115 kcal/kg verdampftes Wasser

Zu b)

Gegendruck - Eindampfanlagen arbeiten mit höheren Dampfdrücken als Gleichdruckdampfanlagen der Abb. 4-14. Die dementsprechenden Temperaturen ermöglichen es, daß der Abdampf der letzten Stufe noch über Atmosphärendruck liegt und somit nutzbringend verwertet werden kann. Zu beachten ist, daß der Dampf sauer ist und nur in korrosionsbeständigen Wärmeaustauschern genutzt werden kann.

Als schwerwiegender Nachteil haftet dem Gegendruckverfahren die durch die höhere Temperatur von 120° bis 160°C bedingte stärkere Inkrustierungsneigung an. Die Wärmetauscher müssen bei Gegendruckanlagen halbjährlich mit 30%iger Salpetersäure 6 h lang ausgekocht werden. Abb. 4-16 zeigt das Prinzipschema einer Gegendruck-Eindampfanlage. Für den Wärmeverbrauch wurden 50 kcal/kg verdampftes Wasser angegeben.

Abb.
4-16

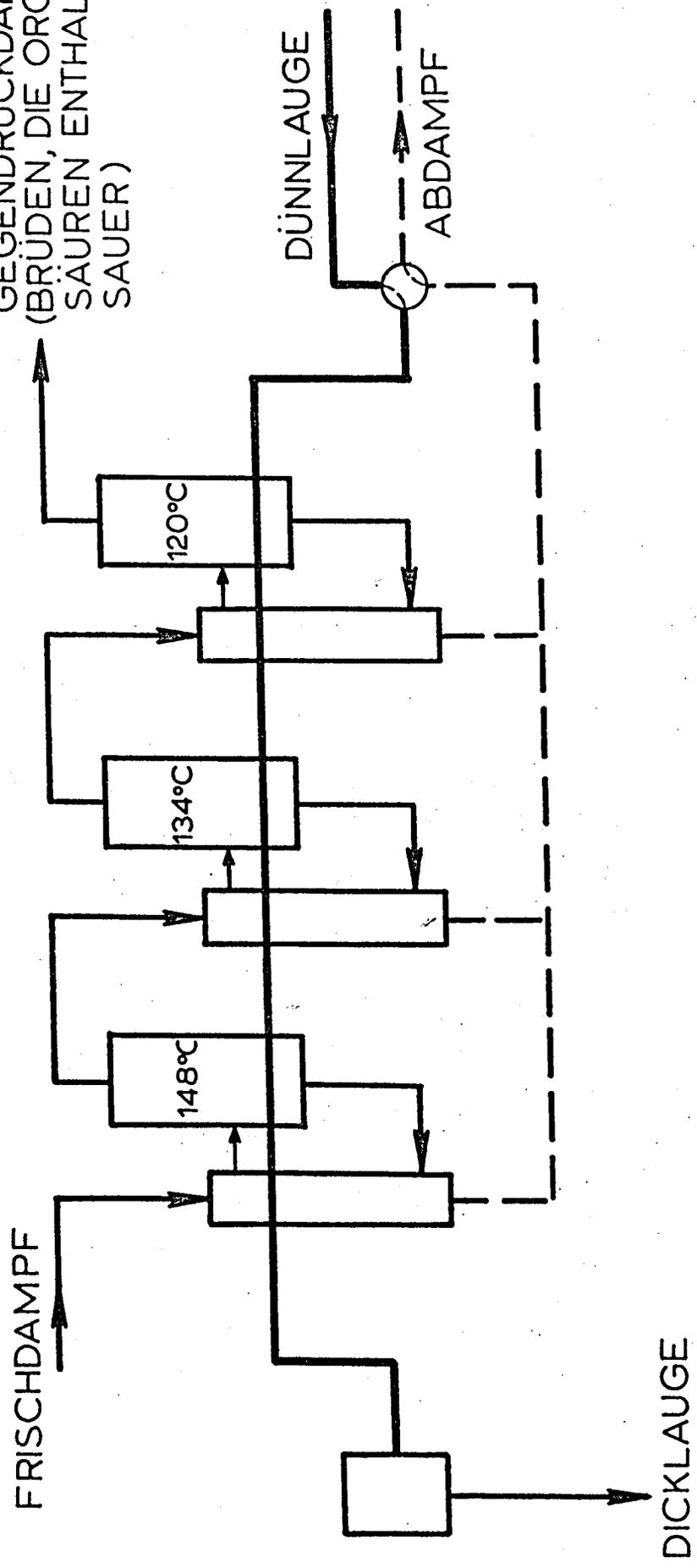
Zu c)

Bei der Eindampfung mit Anwendung der Thermokompression werden die Brüden (Dampfphase der Eindampfstufen, sobald kondensiert = Brüdenkondensat, kurz auch Kondensat genannt) komprimiert und können so wieder zur Beheizung in der Eindampfanlage benutzt werden. Wenn auch der spezifische Wärmeverbrauch, der mit 55 kcal je kg verdampftes Wasser angegeben wird, über dem einer Gegendruckanlage liegt, so besteht doch Interesse an diesem Verfahren, vor allem dort, wo im Vergleich zum Brennstoff preiswerte elektrische Energie zur Verfügung steht.

Abb. 4-16

GEGENDRUCKDAMPF
(BRÜDEN, DIE ORGAN.
SAUREN ENTHALTEN,
SAUER)

4-46



DREISTUFIGE GEGENDRUCK - VERDAMPFERANLAGE

Bei dieser elektrischen Energie kann es sich um Überschubstrom sowohl aus dem eigenen Werk als auch aus dem öffentlichen Netz handeln. Eine Eindampfanlage mit zweistufiger Thermokompression für die Eindampfung einer verspritzten als auch verhefteten Ca-Sulfit-Ablauge war in der Cellulosefabrik Attisholz, Kanton Solothurn, Schweiz, in Betrieb. Das Schema einer einstufigen Thermokompression folgt aus Abb. 4-17.

Abb.

4-17

Neben den Eindampfverfahren wurde und wird jetzt noch mit Methoden des Ausfrierens experimentiert. In Schweden wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem bei Temperaturen von -8°C Trockengehalte der Ablauge von 40 % erzielt wurden. Die Abtrennung der Eisbestandteile erfolgt durch Ausschleudern und Ausfiltrieren. Der Kraftbedarf wird mit 40 Wh pro kg abgetrennter Eismenge angegeben. Somit kann dieses Verfahren nur bei einem niedrigen Strompreis Anwendung finden. Die erzielbaren 40 % ATS sind für eine energetisch günstige Verbrennung ohne Stützfeuerung zu gering.

Zur Zeit wird an der TH Graz untersucht, inwieweit eine mehrstufige Abscheidung, bei der in der letzten Stufe etwa -25°C angewendet werden, einen höheren ATS-Gehalt ergeben. Die energetische Seite bei Großanlagen ist unbekannt.

4.43 Das Verbrennen von eingedampfter Ablauge

Wärmetechnische Fragen

Nach verschiedenen Untersuchungen beträgt der Heizwert der asche- und wasserfreien organischen Substanz in einer sauren Sulfitablauge

$$H_o = 4600 \text{ Kcal/kg OTS (oberer Heizwert).}$$

Unter Zugrundelegung eines Aschegehaltes von 15 % verbleibt ein unterer Heizwert von

$$H_u = 4600 (1,00 - 0,15) = 3910 \text{ Kcal/kg ATS.}$$

KOMPRESSORDAMPF

Abb. 4-17

ZUFUHR VON MECHAN. ODER ELEKTR. ENERGIE

KOMPRESSOR

EXTRA - WÄRME - ZUFUHR

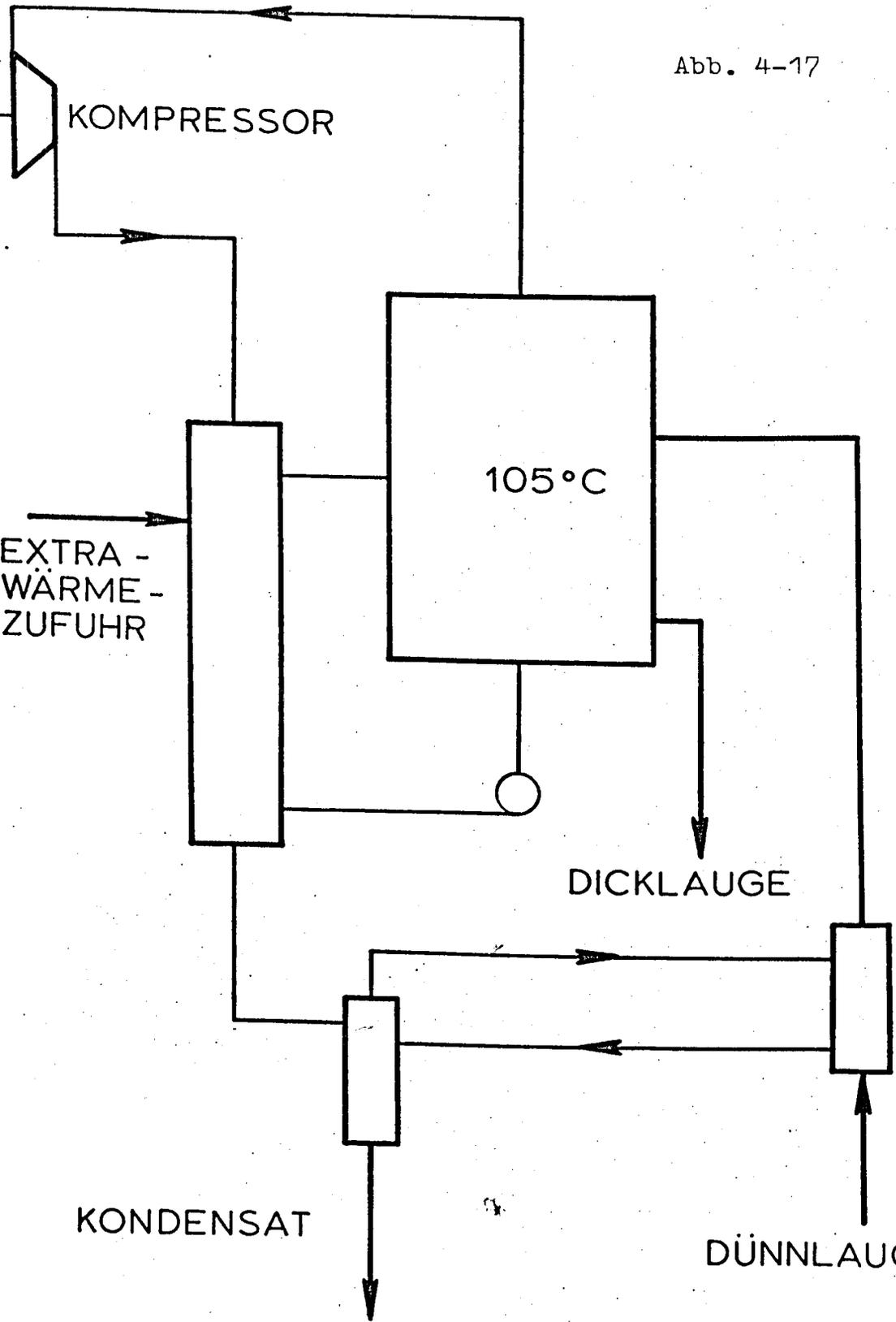
105 °C

DICKLAUGE

KONDENSAT

DÜNNLAUGE

EINDAMPFUNG MIT HILFE VON THERMOKOMPRESSION



Der Heizwert einer Dicklauge von 55 % ATS errechnet sich daraus wie folgt:

$$H_{u55DL} = 0,55 \cdot 3910 - 0,45 \cdot 600 = 1880 \text{ Kcal/kg Dicklauge.}$$

Auf die Ablaugentrockensubstanz bezogen wird dann

$$H_{u55ATS} = \frac{H_{u55}}{0,55} = 3420 \text{ Kcal/kg ATS.}$$

Für die Ablaugen von Magnefit-Aufschlüssen wird $H_{u60 DL}$ zu 1500 Kcal/kg Dicklauge angegeben. H_{u60ATS} folgt zu 2500 Kcal/kg ATS.

Untersuchungen von Edling (nach Melms/Schwenzon, 1967) haben ergeben, daß ein reiner Marktzellstofferzeuger bei sauer gekochtem Papierzellstoff seinen Energiebedarf (Dampf, eigene Elektrizitätserzeugung) und fehlender Entwässerung vollkommen, bei Textilzellstoffen mit intensiver Bleichung und Entwässerung zum Teil, aus dem Verfeuern der Ablauge decken kann.

Abb.
4-18

In Abbildung 4-18 ist der Dampfüberschuß beim Eindampfen und Verbrennen von Sulfitablauge dargestellt.

Die Durchführung des Verbrennungsvorganges Bereits 1951 wurde von Ahlström (nach Melms/Schwenzon, 1967) mitgeteilt, daß Sulfitablauge ohne Brennstoffzusatz ohne Schwierigkeiten verbrannt werden kann. Hierbei konnte bei entsprechender Anpassung der Kesselkonstruktion der gleiche Wirkungsgrad bei Ablaugenverfeuerung erreicht werden wie bei Verfeuerung von Kohle in üblichen Kesseln.

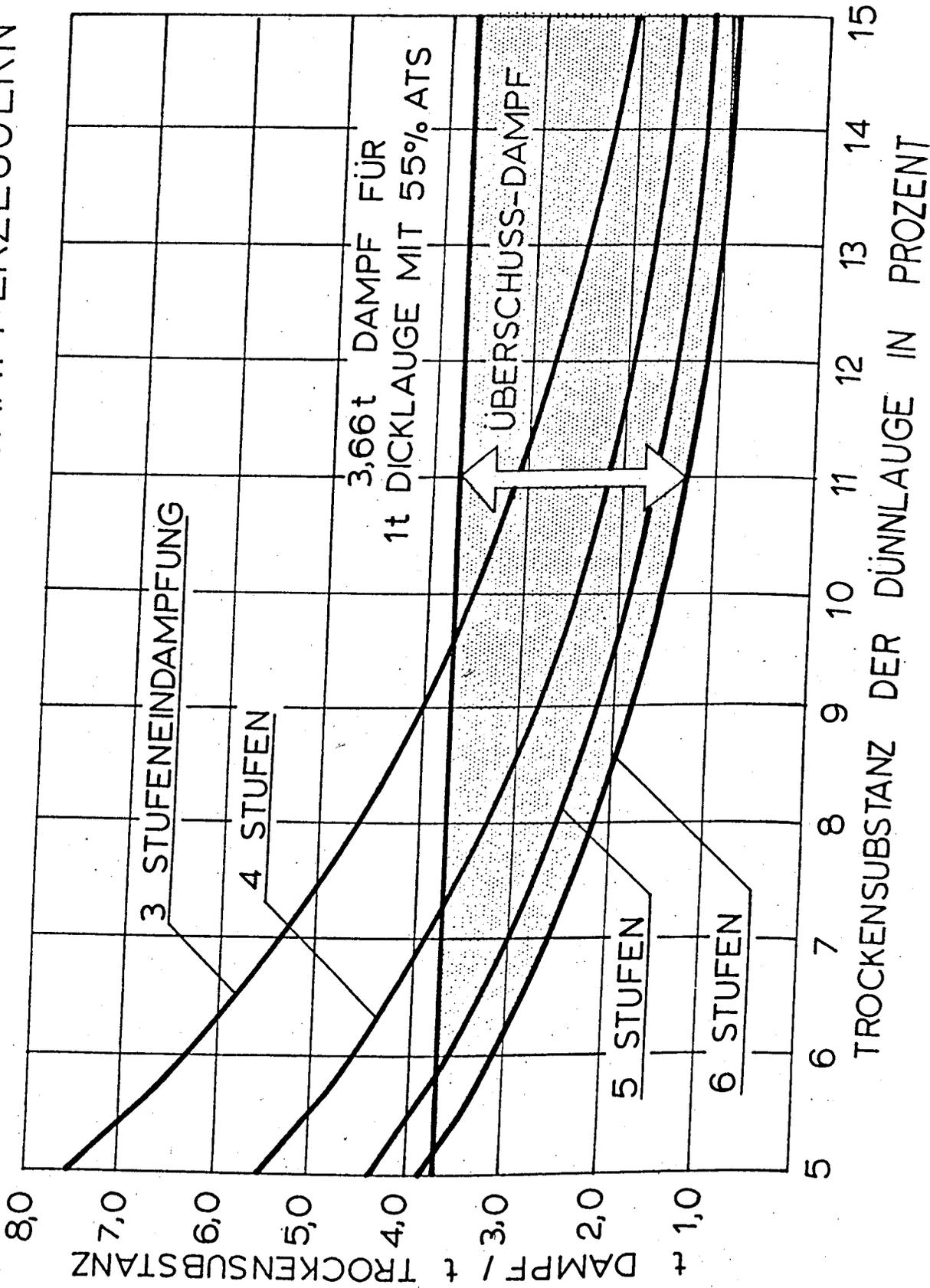
Auf die Verbrennung von Sulfatablauge wird in diesem Abschnitt nicht eingegangen, da die Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und Chemikalienrückgewinnung ein integraler Bestandteil des Sulfatverfahrens ist und bei bestehenden Werken nicht eingeführt werden muß.

Loddbby-Muffel:

Mit der Loddbby-Muffel wurde in Schweden (Rosenblad) erfolg-

DAMPFÜBERSCHUSS BEIM EINDAMPFEN UND VERBRENNEN VON SULFITABLAUGE IN DAMPFERZEUGERN

Abb. 4--18



reich eine nicht gekühlte Brennkammer entwickelt, die auch nachträglich an bestehende Kessel angebaut werden kann. Die Ablauge wird durch einen Brenner axial und die Luft tangential in die Kammer eingedüst.

Loddbby-Muffeln sind, im Vergleich zu den speziell für die Verbrennung von Ablauge ausgelegten Kesseln, heute veraltet. Sie können jedoch für österreichische Sulfitzellstoffwerke an Stelle eines zweiten Ablaugen-Verbrennungskessels während Reparatur- und Revisionsperioden des anderen zum Einsatz gelangen.

Lurgi-Steinmüller-Kessel:

In der Chemiefaser-Lenzing AG, Abteilung Zellstoffherzeugung wurde, gemeinsam mit den Unternehmen Lurgi und Steinmüller, eine Ablaugenverbrennung entwickelt, bei der Ablauge mit etwa 56 % ATS verbrannt werden kann. Hierbei wird die Ablauge in einer eigenen, gekühlten Laugenbrennkammer eines Dampfkessels fein versprüht, durch entgegenkommende heiße Verbrennungsluft weiter getrocknet und verbrannt. Die Verbrennungsgase strömen dann durch einen konventionell gebauten Dampfkessel, (zuerst Strahlungs-, dann Konvektionsteil), in welchem zusätzlich elektrische Energie und Prozeßwärme durch Verbrennung von Öl oder Gas erzeugt werden kann. Die aus dem Kessel austretenden Verbrennungsgase werden in Naßwäschern gereinigt.

Babcock-Wilcox-Kessel:

Auch beim Babcock-Verfahren erfolgt die Laugenverbrennung in einer eigenen Kammer eines konventionellen Dampfkessels, wobei die Hauptunterschiede zum Lurgi-Steinmüller-Kessel in gewissen Konstruktionsunterschieden des Dampfkessels liegen. Die Reinigung der Verbrennungsgase erfolgt beim Babcock-Verfahren durch ein elektrostatisches Filter.

Copeland-Reaktor:

Das Wirbelschichtverfahren zur Verbrennung von inhomogen aufgebauten organischen Stoffen ist schon seit langer Zeit bekannt. Copeland, USA, hat die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens für die Verbrennung von Zellstoffablaugen (vorwiegend Halbzellstoff) eingeführt. Dies gelang dadurch, daß Copeland auf Material zur Vergrößerung der Reaktionsoberfläche im Wirbelbett (wie z.B. Quarzsand) verzichtet, so daß die anorganischen Verbrennungsrückstände (Chemikalien) ohne Verunreinigung aus dem Prozeß gewonnen werden können.

Nach dem Copeland-Verfahren kann bei in den USA bestehenden Anlagen Ablauge von 35-40 % ATS verbrannt werden. Die Verbrennung erfolgt in einem sogenannten "Wirbelschichtreaktor", in welchem Ablaugenasche mittels eines Heißluftstromes in Schwebelage gehalten und so die Reaktionsoberfläche der eingesprühten Ablauge möglichst groß gehalten wird. Die Verbrennungstemperaturen liegen wesentlich niedriger als beim Lurgi-Steinmüller- und Babcock-Kessel. Die aus dem ungekühlten Reaktor austretenden Verbrennungsgase werden in einem anschließenden Zyklon grob von der Ablaugenasche gereinigt und können dann in einem nachgeschalteten Konvektions-Wärmetauscher ihre Wärme zur Erzeugung von Heißwasser oder Niederdruckdampf abgeben. Infolge der geringen Verbrennungstemperatur beim Copelandverfahren ist der Energierückgewinn wesentlich geringer als beim Lurgi-Steinmüller- oder Babcock-Kessel, der Dampfverbrauch für die Eindampfung auf 35-40 % ATS ist aber auch niedriger als bei einer Eindampfung auf etwa 56 % ATS. Es ist festzuhalten, daß der Netto-Energiegewinn bei den bisher gebauten Copeland-Anlagen in allen Fällen niedriger liegt als bei Strahlungskesseln nach der Bauart Lurgi-Steinmüller oder Babcock.

4.44 Verwerten von Prozeßchemikalien

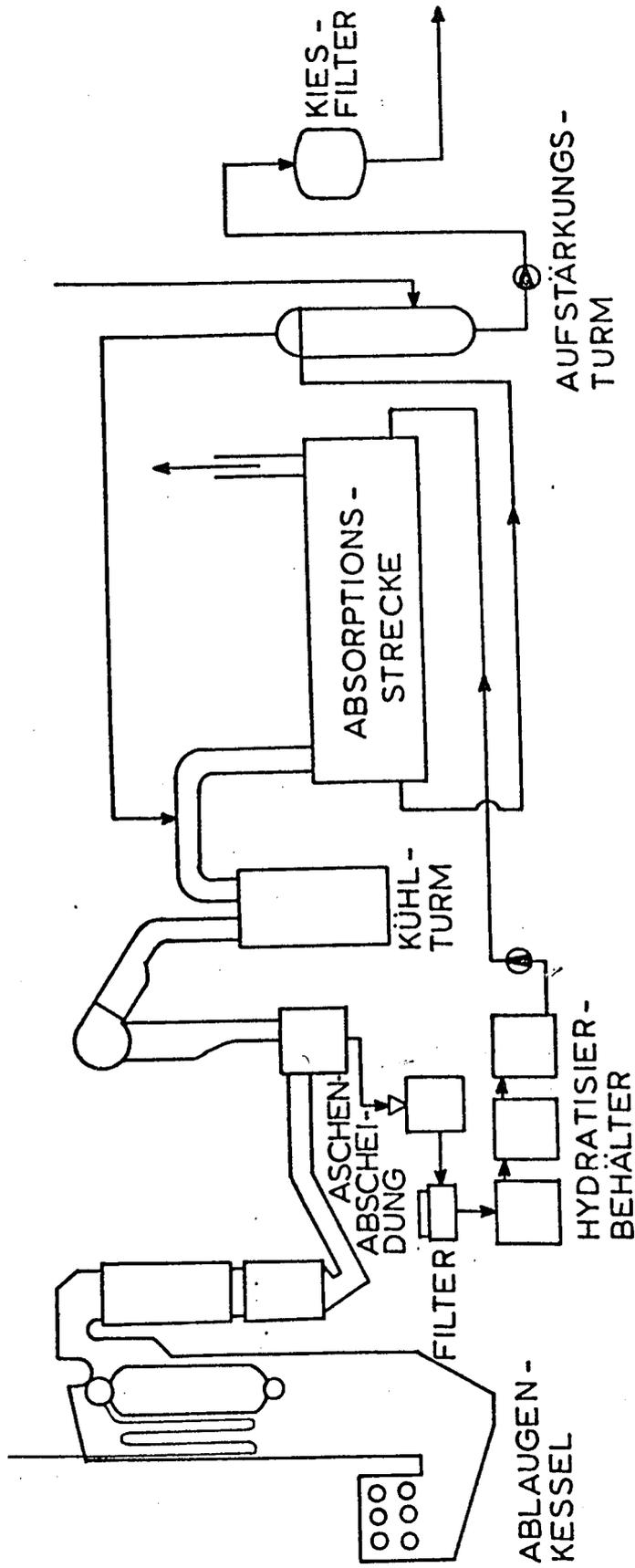
Die in der eingesetzten Kochflüssigkeit enthaltenen Chemikalien werden zu den Oxiden der Metalle, zu SO_2 und zu Kombinationen von Metalloxiden mit CO_2 bzw. SO_2 umgewandelt.

Abb. Anhand der Abb. 4-19 und 4-20 sollen einerseits das
 4-19 Babcock-Wilcox-Verfahren und andererseits das Lenzinger
 4-20 Verfahren für die Verbrennung von Mg-Sulfit-Ablauge
 und Rückgewinnung der Prozeßchemikalien geschildert
 werden.

In beiden Prozessen wird die Ablauge mit etwa 56 % ATS in Brennkammern eingedüst und verbrannt. Bei der Verbrennung - die unter gewissen Bedingungen an Temperatur und Luftzutritt vor sich gehen muß - werden die Verbrennungsprodukte MgO , SO_2 , CO_2 , H_2O und Oxide von metallischen Elementen gebildet. Die heißen Verbrennungsgase, die Rauchgase, werden über Wärmetauscher geleitet. Die Überschußenergie der Verbrennung wird somit in Dampf umgewandelt, der zur Erzeugung mechanischer und elektrischer Energie, aber auch zum Kochen des Zellstoffes, verwendet wird.

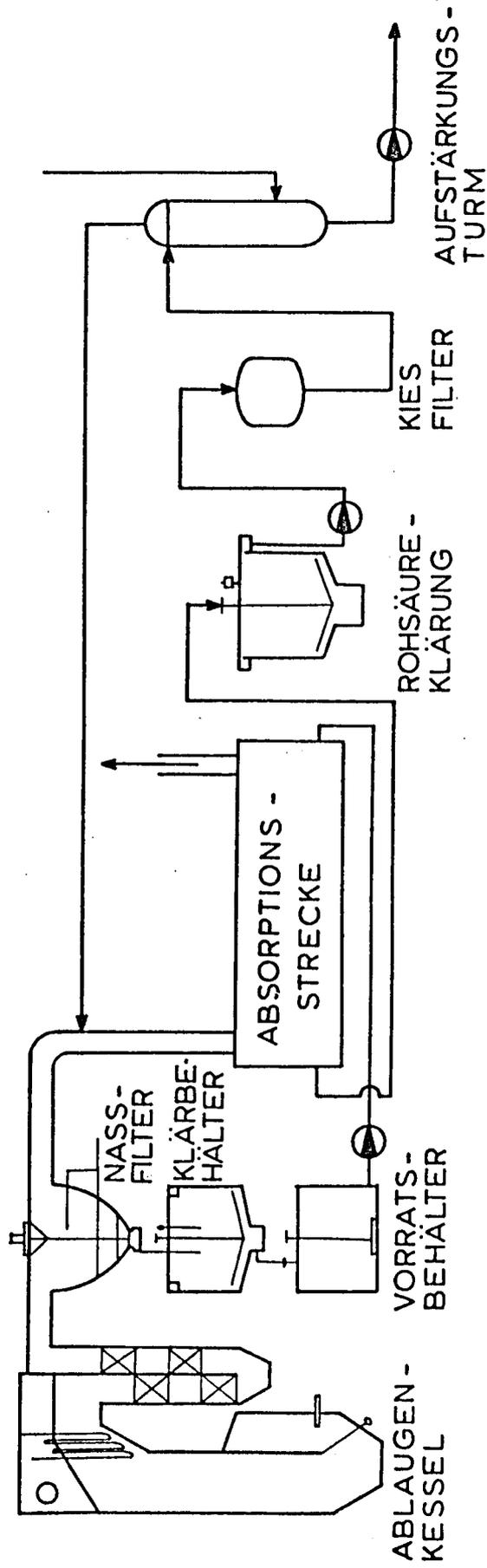
Das MgO liegt als Asche vor, ebenso die Oxide der metallischen Elemente; SO_2 , H_2O und CO_2 sind in den Rauchgasen gasförmig vorhanden. Nachdem die Rauchgase im Wärmetauscher teilweise abgekühlt wurden, wird die Asche entfernt. Hier trennen sich die von den beiden Verfahren beschrittenen Wege.

Beim Babcock-Verfahren wird die Asche durch elektrostatische Filter aus den Rauchgasen abgeschieden. Zur Rückgewinnung des SO_2 müssen die Rauchgase anschließend in einem Kühlturm auf etwa $20\text{-}30^\circ\text{C}$ gekühlt werden. Auf die Kühlung folgt die Rückgewinnung des SO_2 an das hydratisierte (= im Wasser gelöste) MgO .



BABCOCK-VERFAHREN ZUR ENERGIEERZEUGUNG UND CHEMIKALIENRÜCKGEWINNUNG AUS Mg-ABLAUGE

Abb. 4-19



LENZINGER VERFAHREN ZUR ENERGIEERZEUGUNG UND CHEMIKALIENRÜCKGEWINNUNG AUS Mg - ABLAUGE

Abb. 4-20

Beim Lenzinger-Verfahren erfolgt die Abtrennung der Asche durch ein Naßfilter und die Kühlung der Rauchgase in einem Arbeitsgang. Die Investitionskosten konnten so erheblich gesenkt werden.

Die durch das Holz, aber auch durch die eingesetzten Frischchemikalien, in den Kreislauf gebrachten Oxide metallischer Elemente (Fe, Mn) müssen nun abgeschieden werden. In Lenzing geschieht dies direkt nach der Absorptionsstrecke, beim Babcockverfahren erst nach dem Aufstärkungsturm. Dies hat zur Folge, daß durch Anwendung des Lenzinger Verfahrens preiswerter österreichischer Magnesit, der einen geringeren Reinheitsgrad besitzt (max. 87 % MgO nach dem Kaustizieren), angewendet werden kann, während das Babcock-Verfahren den Einsatz von doppelt so teurem, aber reinerem Magnesit erfordert.

Nach Deckung der MgO- und SO₂-Verluste, die, auf den Gesamtkreislauf bezogen, nach Lenzinger Angaben 15 % bzw. 30 % betragen (Rückgewinnung 85 % bzw. 70 %), steht in den entsprechenden Speichergefäßen eine wieder verwendungsfähige Kochsäure zur Verfügung.

Die Rückgewinnung von Natrium (Na) ist sehr komplex und je nachdem, ob es sich um ein Sulfit- oder Sulfatverfahren handelt, unterschiedlich. Im Vergleich mit den übrigen Aufschlußverfahren bei löslichen Basen ist die Chemikalienrückgewinnung beim Mg-Verfahren einfacher durchführbar.

4.5 Wasserkreisläufe

Bevor auf die innerbetrieblichen Wasserkreisläufe eingegangen wird, soll auf die Wasserqualität bei der Zellstoffherstellung hingewiesen werden.

Das Grundprinzip für die Zellstoffherzeugung ist es, durch eine Reihe von Operationen (Kochung, Waschung, Sortierung, Bleichung) aus Holz (oder anderen zellulosehaltigen Mate-

rialien) die übrigen, nicht faserigen Bestandteile zu entfernen. Hierbei spielt das Wasser eine sehr wichtige Rolle zufolge seines Vermögens, Stoffe in gelöster Form aufzunehmen (Kochung, Bleichung), Stoffe wegzutransportieren (Kochung, Wäsche, Bleichung) als auch die Zellstoffsuspension während der gesamten Erzeugung in entsprechender Verdünnung zu transportieren.

Die Ansprüche an die Wasserqualität sind für die Zellstoffkochung selbst noch gering. Je weiter man zu den Endstufen der Erzeugung gelangt, desto höhere Reinheitsgrade werden erforderlich.

Genauere Daten über die Wassergüte, die das für jeden einzelnen Produktionsschritt verwendete Wasser aufweisen muß, wurden bis jetzt nicht bekannt. Sie spielen jedoch bei der wasserwirtschaftlichen Planung von Zellstoffwerken, vor allem bei den Fragen der Verringerung der Wasserentnahme und bei der Auslegung der Wasserkreisläufe sowie der innerbetrieblichen Wasserreinigung, eine große Rolle.

Die in der folgenden Aufstellung enthaltenen Verunreinigungen haben bei hohen Konzentrationen die aufgeführten Auswirkungen auf die Zellstoffherzeugung (Töttermann, 1963):

Inhaltsstoff	Einwirkung
Ungelöste Feststoffe	Vermehrter Aschengehalt, Weißgrad und Festigkeit geringer
Farbe (Huminstoffe)	Niedrigerer Weißgrad
Härte	Vermehrter Aschengehalt, Ablagerungen in den Maschinen
Chloride	Hohes Leitvermögen, Korrosion
Eisen	Flecken, Tendenz zur Vergilbung
Mangan	Schwarze Flecken

Nach der Beurteilung der Anforderungen, die an die Wassergüte zu stellen sind, ist in den Überlegungen noch die mengenmäßige Seite zu berücksichtigen.

Wird normal gebleichter Sulfitzellstoff erzeugt, und sind überhaupt keine Wasserkreisläufe vorhanden, so beträgt der Wasserverbrauch 500-700 m³/t Zellstoff. Bei hoch gebleichten Zellstoffen und verschiedenen Nebenbetrieben (Verspritzung, Verhefung) kann diese Zahl auf 900 m³/t Zellstoff ansteigen.

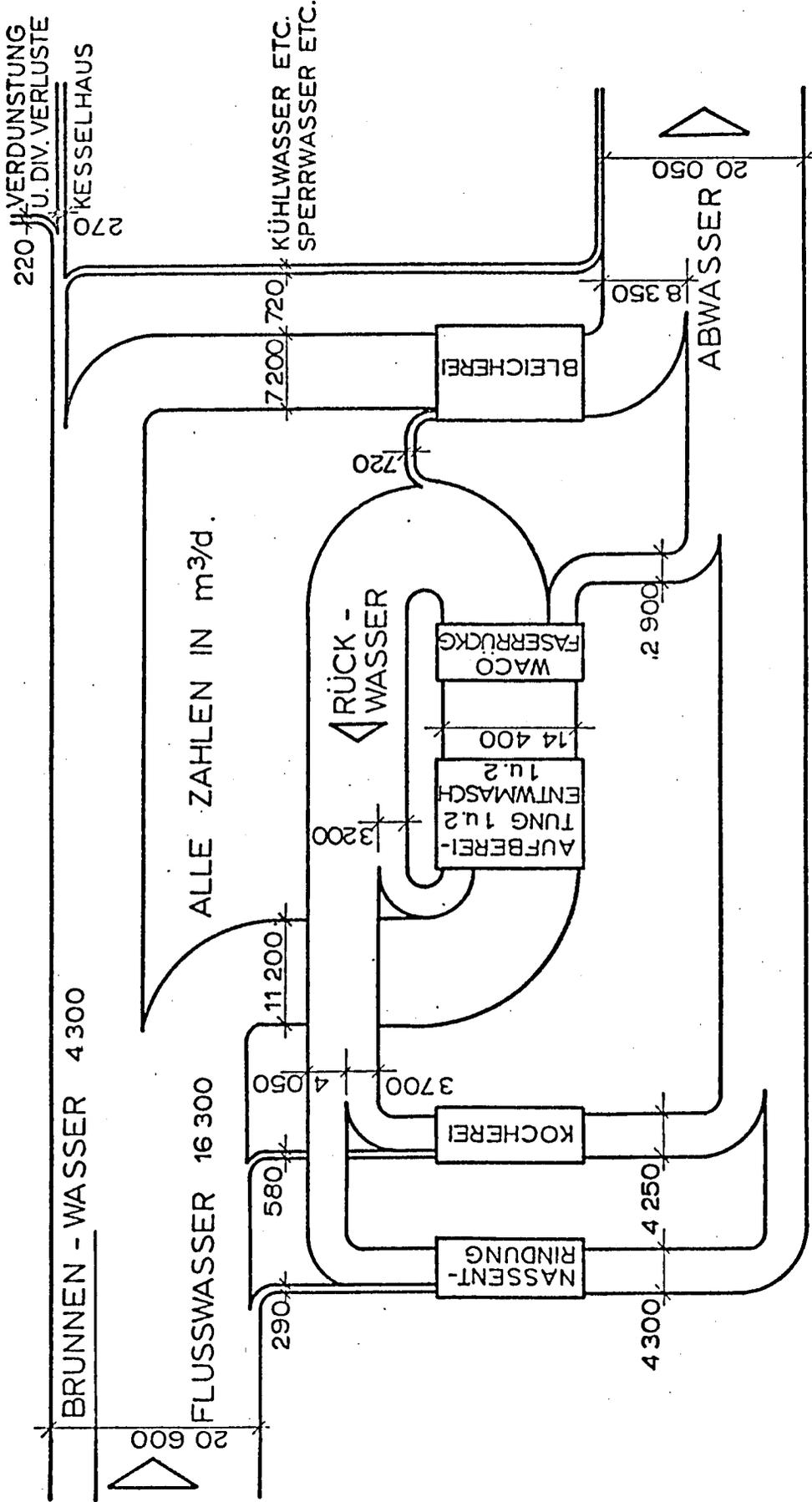
Solche Wasserverbräuche sind natürlich sehr hoch und verursachen, so die Anforderungen an das Wasservorkommen von diesem nicht erfüllt werden, beträchtliche Aufbereitungskosten. Der einfachste Weg, die Entnahme aus dem genutzten Wasservorkommen zu senken, bestand in der Schaffung von Rückwasserkreisläufen. Abb. 4-21 (Sankey-Diagramm einer Zellstoffabrik von 100 tato nach Walzel-Wiesentreu) vermittelt einen Einblick in die quantitativen Zusammenhänge bei einfachen Rückwasserkreisläufen. Die im gesamten System vorhandene Wassermenge beträgt 314 m³/t Zellstoff, während die Wasserentnahme und damit der Wasserverbrauch bei 206 m³/t Zellstoff liegt.

Neben der Einführung von Rückwasserkreisläufen haben auch Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Produktionseinrichtungen (z.B. Filterwäsche statt Wäsche in Stoffgruben, Trockenentrindung statt Naßentrindung) zu einer Senkung des Wasserverbrauches geführt.

Im folgenden wird auf die Möglichkeiten der Beschaffung von Produktionswasser als Rückwasser bei verschiedenen Verfahrensschritten eingegangen.

1. Holzplatz Entrindung

Wenn keine Trockenentrindung möglich, kann für die Naßentrindung Rückwasser, z.B. aus dem internen Kreislauf, der Sortierung oder einem nachgeschalteten Absatzbecken, verwendet werden.



WASSERHAUSHALTDIAGRAMM EINER 100 tato Ca - SULFITFABRIK
 (NACH WALZEL - WIESENTREU)

2. Bereitung der Kochsäure (Sulfitaufschluß)

Nach Töttermann kann nur Kühlwasser als Rückwasser verwendet werden. In einem schweizerischen Werk wird jene verdünnte Ablauge, die nicht direkt eingedampft werden kann, zu einem gewissen Prozentsatz in die Kochsäureaufbereitung übernommen. In einem deutschen Viskosezellstoffwerk wird Brüdenkondensat zur Säureaufbereitung teilweise verwendet.

3. Bereitung der Kochlauge (Sulfataufschluß)

Kondensate und Rückwasser der Entwässerungsmaschine können verwendet werden.

4. Wäsche

Siehe dazu die geschilderten Waschverfahren im Abschnitt Laugenerfassung. Wäschen vor der Bleichung können mit Rückwasser von der Entwässerungsmaschine durchgeführt werden. Die letzte Wäsche vor dem Verkauf oder der Bleichung sollte jedoch mit Frischwasser erfolgen.

5. Sortierung

In der Sortieranlage kann der größte Teil des Abwassers als Rückwasser verwendet werden. Es dient vorwiegend zum Verdünnen des Stoffes; Knotenfänger und Kegelsichter arbeiten nur dann befriedigend, wenn der Zellstoff entsprechend verdünnt ist.

6. Bleichung

Siehe dazu die geschilderte Rückwasserführung im Abschnitt "Schmutzstofffracht aus Bleiche" (Abb. 4-6). Die Rückwasserführung ist hier bereits sehr eng gezogen. Das auf dem letzten Filter verwendete Wasser sollte Frischwasser sein, es kann jedoch auch Wasser von der Entwässerungsmaschine verwendet werden. Es wird erwogen, einen Teil des aus der ersten Extraktions-

stufe anfallenden Abwassers zur Zellstoffwäsche nach der Kochung einzusetzen und der Eindampfung zuzuführen.

7. Entwässerung und Trocknung

Bei diesem Prozeß werden große Wassermengen zurückgewonnen, die in den vorhergehenden Stufen verwendet werden.

Aus diesen kurzen Darlegungen geht hervor, daß in einer Zellstoffabrik Wasser an vielen Stellen wiederholt genutzt werden kann. Die Durchführung in der Praxis bereitet häufig Schwierigkeiten durch Schaum- und Schleimbildung. Die Auswirkungen der getroffenen Maßnahmen können nämlich nur ganz grob abgeschätzt werden, sie lassen sich weder berechnen noch in kleinen Versuchsanlagen messen. Außerdem sind die Kosten für die entsprechenden Leitungsnetze hoch.

In allen Fällen sind jedoch eng geschlossene Rückwasserkreisläufe von großem Vorteil für die nachfolgende Reinigung der verbliebenen Abwässer.

Abb.
4-22

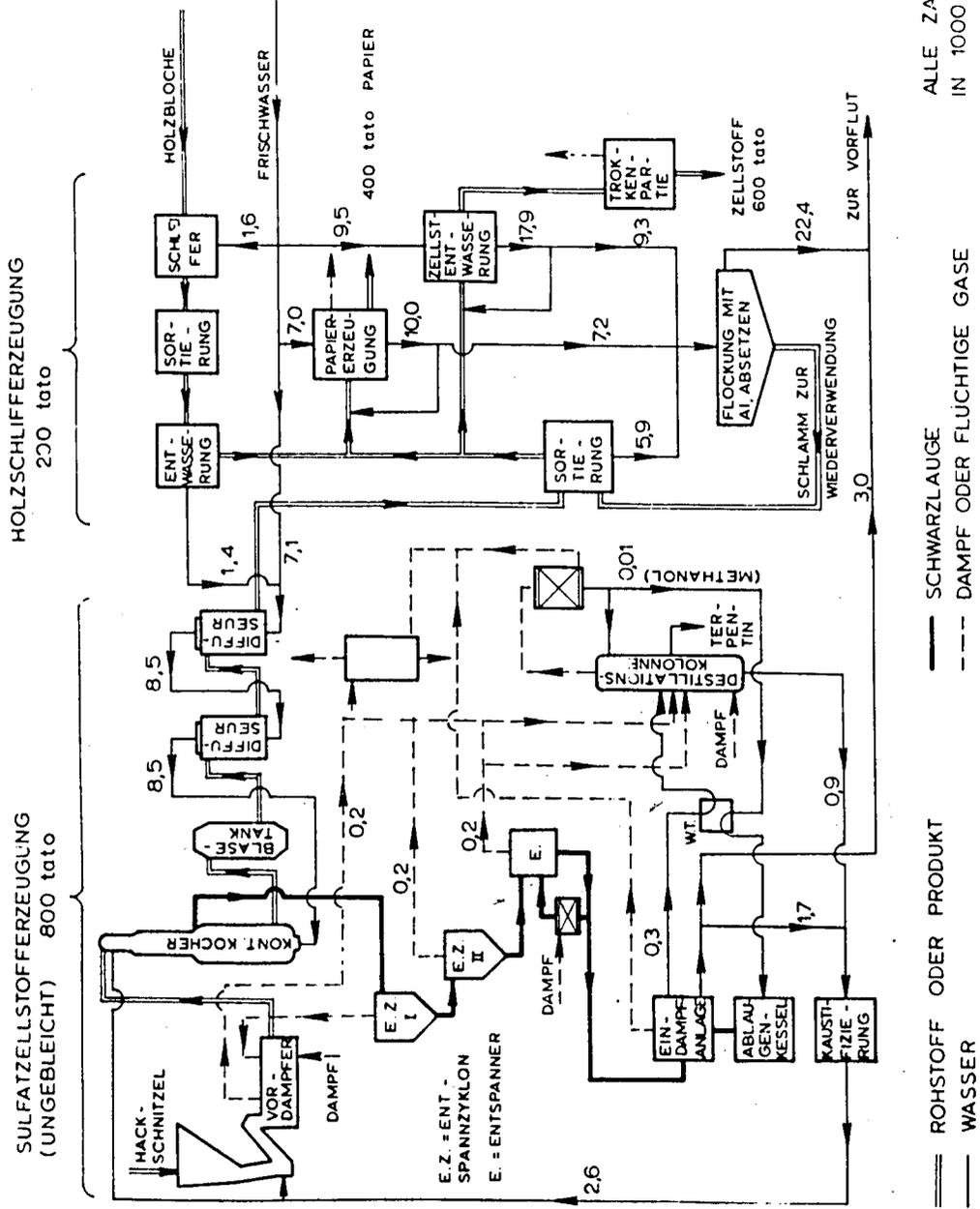
Abb. 4-22 soll einen Einblick geben in die Auslegung des Wassermengenhaushaltes einer projektierten schwedischen integrierten Sulfat-, Holzschliff- und Papierfabrik, die ungebleichte Packpapiere erzeugt. Der Wasserverbrauch von 25 m³/t Zellstoff ist im Vergleich zu bestehenden Werken als sehr niedrig zu bezeichnen (Ullman, 1970).

4.6 Kosten für innerbetriebliche Maßnahmen

Die Kosten für Bau und Betrieb von innerbetrieblichen Maßnahmen zur Verringerung der Wasserverschmutzung setzen sich zusammen aus

- a) den kapitalisierten Anlagekosten
- b) den Betriebskosten (Personal, Wartung, Chemikalien)

Abb. 4-22



WASSERKREISLAUFE IN EINER GEPLANTEN INTEGRIERTEN
SULFATZELLSTOFF-, HOLZSCHLIFF- UND PAPIERFABRIK (ULLMAN, 1970)

c) den Betriebseinsparungen (Chemikalien, Energie).

Anhand dieser Gegenüberstellung, die an drei Beispielen gezeigt wird, lassen sich die Belastungen bzw. die Betriebseinsparungen ablesen. Für die Amortisationsrechnung der Anlagekosten ist angenommen, daß der Kapitaldienstfaktor 12 % beträgt. Dies entspricht einer Lebensdauer von 12 Jahren bei einer 6%igen Verzinsung.

Von Einfluß auf die Höhe der spezifischen laufenden Kosten nach einer Verfahrensumstellung sind:

- a) die Größe der Anlage
- b) der bestehende Ausbauzustand
- c) die Erweiterung der Produktionskapazität
- d) die Einsparungen (Schwefel, Kalkstein, Holz, Energie) als auch Kosten (Magnesium, Personal, Wartung) an Produktionsmitteln.

Zu a)

Größe der Anlage

Die im folgenden genannten Zahlen beziehen sich auf die Größe nach der Umstellung, Erweiterung oder Neubau.

- 1) Die relativen Anlagekosten für den Neubau von Magnefitezellstoffwerken, über der Jahreserzeugungskapazität aufgetragen, sind nach finnischen Kostenschätzungen auf Abb. 4-23 aufgetragen.

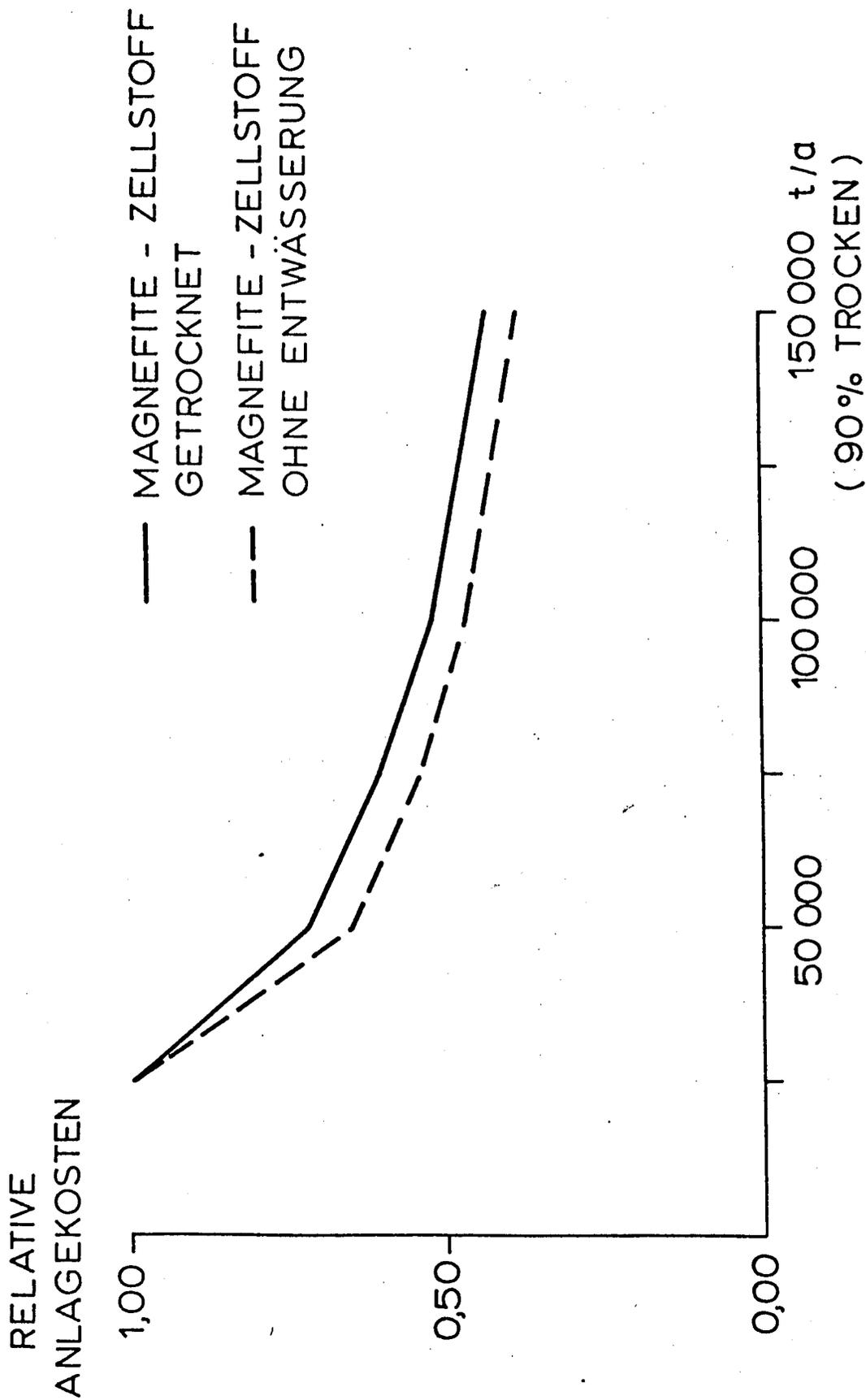
Die relativen Anlagekosten sind bei 100.000 t/a (285 tato) Kapazität etwa halb so hoch wie bei 25.000 t/a (71 tato).

Spezifische Anlagekosten bei derselben Kapazität wurden wie folgt geschätzt (285 tato):

- ungebleicht, getrocknet	6.400 öS/jato	Kapazität
- ungebleicht, Pumpzellstoff	5.300 öS/jato	"
- gebleicht, getrocknet	8.000 öS/jato	"
- gebleicht, Pumpzellstoff	6.800 öS/jato	"

Abb.

4-23



RELATIVE ANLAGEKOSTEN PRO TONNE
ERZEUGUNGSKAPAZITÄT BEI NEUBAU.

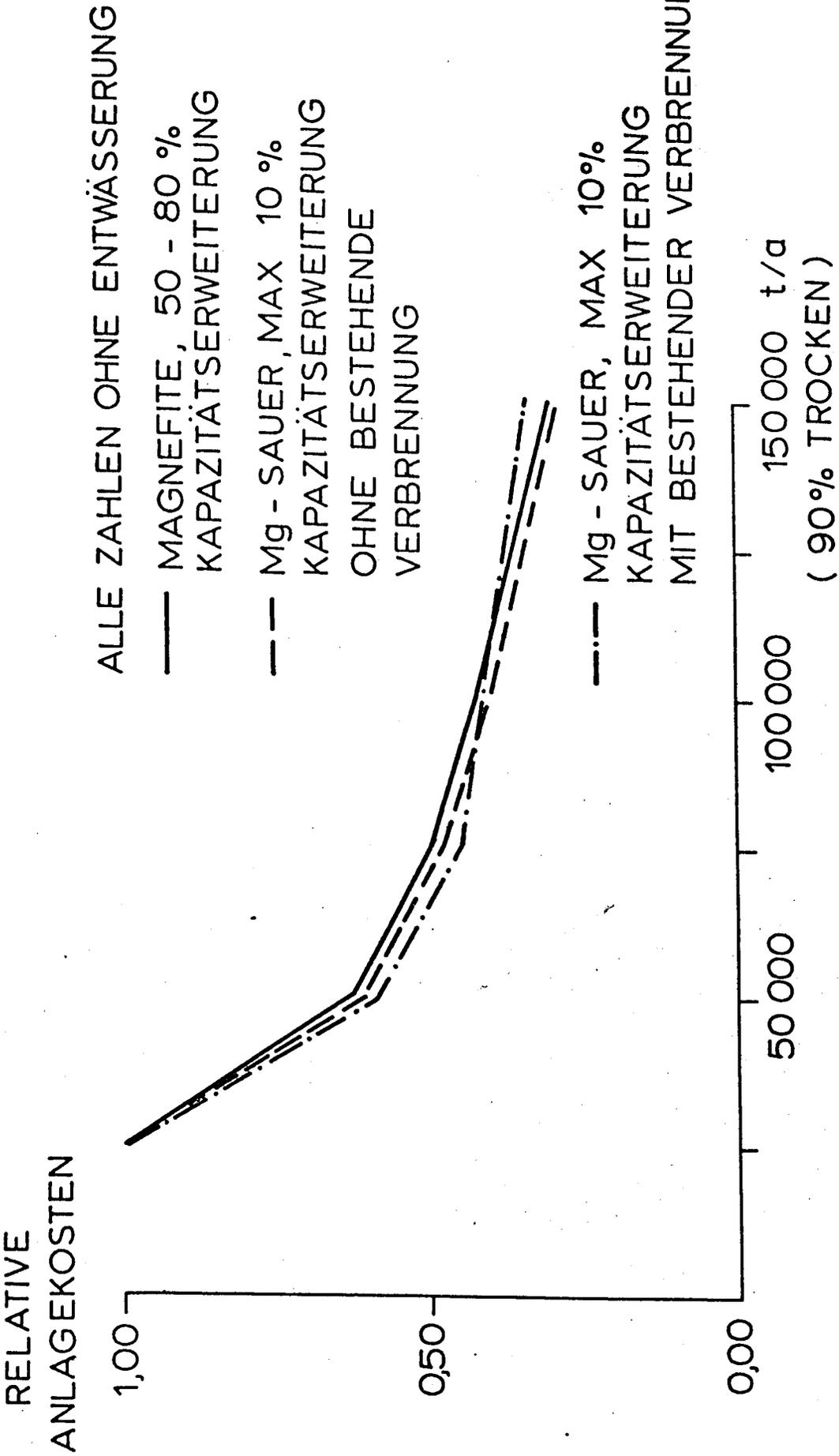
Abb. 4-23

Abb.
4-24

- 2) Die relativen Anlagekosten für den Umbau von Ca-Sulfit-Werken auf Mg-Base sind in Abbildung 4-24 aufgetragen. Die relativen Anlagekosten sind bei 100.000 t/a (285 tato) etwas weniger als halb so hoch wie bei 25.000 t/a (71 tato). Spezifische Anlagekosten schwanken bei Umbauten naturgemäß stark. Sie betragen bei derselben (285 tato) Kapazität nach finnischen Angaben (1971):
- Saurer Mg-Aufschluß, max. 10 % Kapazitätserweiterung, bei bestehender Verbrennung, jedoch Neubau der Chemikalienrückgewinnung und Kochsäureerzeugung etwa 1.150 öS/jato Kapazität
 - Saurer Mg-Aufschluß, max. 10 % Kapazitätserweiterung, bei Bestehen von Holzplatz, Kochung, Sortierung, jedoch Neubau der Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung, Chemikalienrückgewinnung, Kochsäureerzeugung etwa 4.150 öS/jato Kapazität
 - Magnefit-Aufschluß, etwa 50-80 % Kapazitätserweiterung, bei Bestehen von Holzplatz und Kochung, jedoch Erweiterung von Sortierung und Neubau von Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung, Chemikalienrückgewinnung und Kochsäureerzeugung etwa 4.600 öS/jato Kapazität.

Nach Angaben von R. Hornke, 1972, betragen die Investitionskosten für die Umstellung eines Werkes von 70.000 jato (200 tato) nach dem Lenzinger Verfahren öS 2.900,-/jato Kapazität.

Nach Angaben von B. Walzel-Wiesentreu, 1971, belaufen sich die Investitionskosten für die Umstellung eines Werkes von 35.000 jato (100 tato) nach dem Lenzinger Verfahren auf öS 2.600,-/jato Kapazität, nach dem Babcock-Verfahren auf öS 2.800,- jato Kapazität.



RELATIVE ANLAGEKOSTEN PRO TONNE ERZEUGUNGSKAPAZITÄT BEI ERWEITERUNG.

Abb. 4-24

In den Anlagekosten von R. Hornke und B. Walzel-Wiesentreu sind Nebenkosten für Projektierung, Bauleitung, Versicherungen während des Baues und ähnliches nicht enthalten.

Zu b)

Bestehender Ausbauzustand

In den im Vorstehenden genannten Kosten spielt der Ausbauzustand des Werkes eine bedeutende Rolle.

Da bei den österreichischen Sulfitzellstoffwerken, die auf Ca-Base arbeiten, die Holzaufbereitung, die Kocher und Sortierung, allenfalls auch der bestehende Kessel mit genutzt werden kann, so ist anzunehmen, daß mit spezifischen Kosten im oberen Bereich gerechnet werden muß.

Zu c)

Erweiterung der Produktionskapazität

Durch Wechsel der Ca-Base auf die Mg-Base soll bei sonst gleichen Kochbedingungen eine um 2 % erhöhte Holzausnutzung erzielbar sein.

Beim sauren Ca-Aufschluß bestehende Kochervolumina erlauben die Erzeugung einer Mehrmenge von 10 %, wenn auf den sauren Mg-Aufschluß umgestellt wird. Wird, bei gleichem Kocherinhalt, auf das Magnesit-Verfahren umgestellt, so sind von der Kocherseite her 50-80 % Kapazitätserhöhung denkbar.

Ein Beispiel:

Werk in Schweden. Früher 40.000 t/a Viskose-Zellstoff auf Ca-Base erkocht. Heute 90.000 t/a Zellstoff, auf Mg-Base erkocht. Davon 45.000 t/a als Viskosezellstoff und 45.000 t/a als Magnesit-Zellstoff. Das Kochervolumen blieb mit 900 m³ gleich. Da in der Fabrik nur die Kocher im wesentlichen bestehen blieben, ansonsten jedoch sehr viel geändert werden mußte, waren die Kosten für den Umbau hoch. Trotz der hohen Anlagekosten hat der Umbau

Einsparungen erbracht. Der Personalstand vor als auch nach dem Umbau und der Erweiterung blieb praktisch derselbe.

Zu d)

Einsparungen an Rohstoffen

Neben der Einsparung an Personalkosten bei einer mit einem Umbau (Basenwechsel) verknüpften Erweiterung lassen sich beim Basenwechsel Einsparungen an Rohstoffen (Schwefel, Kalkstein, Holz als auch an Energie) erzielen.

Die spezifischen Einsparungen betragen nach Walzel-Wiesentreu (1971) aus:

	öS/t Zellstoff
Holzausbeutesteigerung etwa	50,-
Schwefel etwa	90,-
Kalkstein (statt Kalkstein wird MgO verwendet) etwa	16,-
Energiegewinn netto	114,-

Diesen Einsparungen stehen Ausgaben für MgO, Personal (bei Umbau ohne Erweiterung) und Erhaltung gegenüber.

Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß das Lenzinger Verfahren mit gebranntem österreichischen Naturmagnesit (Kosten öS 1200,-/t) betrieben werden kann, während das Babcock-Verfahren aufbereiteten Magnesit (Kosten öS 2200,-/t) benötigt.

Beispiele für Kostenrechnungen.

1) Angaben nach B. Walzel-Wiesentreu, 1971:

Werk mit 100 tato bei Ca-Aufschluß wird auf Mg-Aufschluß umgestellt.

a) Umstellung nach dem Babcock-Verfahren

	Mio öS	Mio S/a	Mio S/a
Anlagekosten	100,0		
(Erfassung, Eindampfung, Verbrennung, Chemikalienrückgewinnung)			

	Mio öS	Mio S/a	Mio S/a
Kapitaldienstfaktor 0,120			12,0
Betriebsausgaben			
MgO-Verbrauch (1 t à 2200,- öS)		1,2	
Personal, zusätzlich		1,0	
Erhaltung, Wartung		1,5	
		3,7	<u>3,7</u>
			15,7

Betriebseinsparungen

Holz		1,7	
Schwefel		3,3	
Kalkstein		0,5	
Chlor (Bleicherei)		0,6	
Energie		4,0	

	10,1	<u>10,1</u>
--	------	-------------

Betriebsmehrausgaben bei Kochen
auf Mg-Base

	5,6
--	-----

Auf die Tonne bezogen sind dies öS 160,-.

b) Umstellung nach dem Lenzinger Verfahren

	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Anlagekosten (Erfassung, Eindampfung, Verbrennung, Chemikalien- rückgewinnung)	90,0		
Kapitaldienstfaktor 0,120			11,7
Betriebsausgaben			
MgO-Verbrauch (1 t à 1200,- öS)		0,6	
Personal		1,0	
Erhaltung, Wartung		1,5	
		3,1	<u>3,1</u>
			14,8

	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Betriebseinsparungen			
Holz		1,7	
Schwefel		3,3	
Kalkstein		0,5	
Chlor		0,6	
Energie		4,0	
		10,1	<u>10,1</u>
Betriebsmehrausgaben bei Kochen auf Mg-Base			4,7

Auf die Tonne bezogen sind dies öS 134,-.

- 2) Angaben nach S.E. Jönsson, Angpanneföreningen, Stockholm, 1971.

Werk mit 150 tato 90 % trockenem Ca-Sulfit-Zellstoff wird auf dieselbe Menge an Mg-Sulfit-Stoff umgestellt. Verfahren Babcock-Wilcox.

	Mio NKr	Mio NKr/a	Mio NKr/a
Anlagekosten			
Erfassung (Kocherwäsche)	4,5		
Eindampfung	7,3		
Verbrennung	7,1		
Rückgewinnung	8,1		
Sonstiges	3,0		
	30,0		3,60
Kapitaldienstfaktor 0,120			
Betriebsausgaben			
Elektrische Energie		0,36	
Personal		0,40	
Erhaltung, Wartung		0,43	
		1,19	1,19
			<u>3,60</u>
			4,79

Betriebseinsparungen:	Mio NKr	Mio NKr/a	Mio NKr/a
Öl		2,07	
Chemikalien		0,70	
		<hr/> 2,77	2,77
Betriebsmehrausgaben bei Kochen auf Mg-Base			<hr/> 2,02

Auf die Tonne bezogen sind dies bei trockenem Zellstoff öS 152,-.

In allen in der Kostenrechnung genannten Angaben sind Nebenkosten für Entwurf, Bauleitung sowie Versicherungen während des Baues und ähnliches nicht enthalten..

4.7 Folgerungen

Die österreichischen Kalzium-Sulfitzellstoffwerke sind jene Einleiter, welche unseren Gewässern die größte Menge an organischen Schmutzstoffen zuführen.

Da diese Schmutzstoffmengen nicht mehr länger ohne schwerwiegende Auswirkungen in die Flüsse eingeleitet werden können, muß eine Verringerung der zugeführten Schmutzstofffracht erfolgen.

Die ersten erforderlichen Maßnahmen liegen auf innerbetrieblicher Ebene. Mit Hilfe eines Basenwechsels (Umstellung des Ca-Aufschlusses auf Mg-Aufschluß), einer hochgradigen (mindestens 95%igen) Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und Chemikalienrückgewinnung läßt sich die Wasserverschmutzung, am BSB₅ gemessen, um etwa 70 % verringern (spezifische Fracht geht von 300 kg/t nach Verhefung oder Verspritzung auf 90 kg/t zurück).

Vermutlich dürfte die prozentuale Reduktion des TOC und COD höher sein. Die Fernhaltung von Ligninsubstanzen liegt in der Größenordnung von etwa 90 %, bei einer Laugenerfassung von 95 % und Betrieb einer Bleicherei.

Eine Eindampfung und Verbrennung ohne Basenwechsel wird aus wirtschaftlichen Gründen und mit Rücksicht auf die Luftverunreinigung als nicht zweckmäßig angesehen.

Bei der Wahl des speziellen Magnesiumverfahrens sollte jenes gewählt werden, das mit österreichischem gebranntem Naturmagnesit arbeitet.

Ein schrittweiser Ausbau der Laugenerfassung (zuerst Grubenwäsche, später kontinuierliche Filterwäsche) ist dabei nicht zweckmäßig.

Weiterhin muß vorgesehen werden, die Schmutzstofffrachten durch weitere Vorkehrungen zu verringern (z.B. Trockenentrindung statt Naßentrindung). Es ist zu fordern, daß Entwicklungen auf dem Gebiete der Prozeßtechnologie dem Umweltschutz Rechnung tragen. Auf diesem Sektor sei auf neuere Entwicklungen beim Kochen und Bleichen hingewiesen. Eine Zusammenfassung von Maßnahmen auf dem Sektor der fortgeschrittenen umweltfreundlichen Prozeßtechnologie, vorwiegend im Hinblick auf die Erzeugung von Sulfatzellstoff, erfolgte durch Experten aus Frankreich, Kanada, Japan, Schweden und den USA im Rahmen einer Ad-hoc-Gruppe der OECD. Dieser Arbeitsbericht wird mit Ende 1972 käuflich erhältlich sein.

Durch Wasserkreisläufe kann der Wasserverbrauch verringert und durch Trennung in

- A) vorwiegend faserstoffhaltiges Abwasser
 - B) vorwiegend organisch verschmutztes Abwasser und
 - C) nicht zu reinigendes Abwasser
- die Abwasserreinigung vereinfacht werden.

Zwischen den Ausbaugrößen und den Kosten bestehen Zusammenhänge. Die spezifischen Anlagekosten sind z.B. für ein Mg-Sulfit-Werk mit einer Kapazität von 100.000 t (285 tato) nur halb so hoch wie bei einer Kapazität von 25.000 t (71 tato). Über die laufenden Kosten sind bei Betriebsumstellungen einige Zahlen bekannt. Auch sie lassen den

Schluß zu, daß eine Vergabe der öffentlichen Mittel zur Verbesserung der Abwassersituation bei Zellstoffwerken mit einer Strukturbereinigung in der österreichischen Zellstoffindustrie verknüpft sein sollte.

5. Ablaugenverwertung und Gewinnung von Nebenprodukten

5.1 Allgemeines

Ausgehend von den in den folgenden Tabellen aufgeführten Stoffen, die als Nebenprodukte des Sulfit- und Sulfataufschlusses hauptsächlich in den Ablaugen anfallen, sind seit Bestehen des chemischen Holzaufschlusses immer wieder neue Möglichkeiten einer unmittelbaren oder mittelbaren Verwertung untersucht und teilweise auch in die Praxis umgesetzt worden. Sie werden in den folgenden Kapiteln ausführlicher behandelt.

Nebenprodukte des Sulfitaufschlusses ----- (nach Rydholm) -----

Verbindung	Herkunft	Menge (kg/t Zellstoff)
Methanol	Methoxygruppen des Glucuronoxylans	7-10
Essigsäure	Acetylgruppen des Xylans	30-130
Ameisensäure	Bisulfitoxidation von Formaldehyd	0,5-1
Formaldehyd	Hydroxymethylgruppen des Lignins	2-6
Methylglyoxal	Abbau von Hexosen	5-6
Furfurol	Dehydrierung von Pentosen	5-16
Zuckersulfon- und Aldonsäuren	Bisulfitsubstituierung und Oxidation von Zuckern	150-250
Zucker	Hemizellulose und Zellulose	200-400
Cymol	Bisulfitoxidation von Terpenen	0,3-1
Ligninsulfonate	Lignin und Aufschlußchemikalien	600-800

Nebenprodukte des Sulfataufschlusses
 -----(nach Rydholm)-----

Verbindung	Herkunft	Menge (kg/t Zellstoff)
Methanol	Methoxygruppen von Lignin und evtl. Glucuronoxylan	5
Acetat	Acetylgruppen des Xylan und abgebauter Kohlenhydrate	100-200
Formiat	Abbau von Kohlen- hydraten	40
Lactat	" "	100
Zuckersäuren und Lactone	" "	250
Aliphatische Schwefelverbindungen (Mercaptan-Sulfid, Disulfid)	Methoxygruppen von Lignin und evtl. Glucuronoxylan	1
Terpentin	Terpene	8-10
Tallöl	Harze	20-100
Alkalilignin	Lignin	400-600

5.2 Sulfitzellstoff

Die Frage der Rückgewinnung von Nebenprodukten wird bei den Sulfitablaugen zunächst dadurch erschwert, daß die wertvollen Bestandteile wie Kohlenhydrate, Zucker und organischen Säuren nur in geringen Konzentrationen vorliegen und der deutlich saure Charakter der Ablaugen bei entsprechenden Aufbereitungsanlagen hochwertige Stähle voraussetzt.

5.21 Unmittelbare Verwendung

Der unmittelbare Einsatz von Sulfitablaugen ohne Vorbehandlung beschränkt sich auf nur wenige, wirtschaftlich interessante Anwendungsbereiche, die im wesentlichen auf die Klebstoffeigenschaften der Kohlenhydratfraktion und die Oberflächenaktivität der Ligninsulfonsäuren zurückgeführt werden kann. Synergistische Effekte kommen dabei in einigen Anwendungsfällen zum Tragen.

Die Anwendungsmöglichkeiten umfassen folgende Bereiche:

- a) Linoleumkleberpasten
- b) Bindemittel in Gießereien
- c) Bodenstabilisierung in der Landwirtschaft
- d) Zementzusatzstoff
- e) Dispergiermittel für Farben
- f) Staubbinding beim Straßenbau
(mit 5.600 t/Jahr in USA, 1968)
- g) Pelletisierungshilfsmittel bei der Viehfutterherstellung mit Zusatzmengen von max. 4 % und einem jährlichen Bedarf in den USA von ca. 2.900 t. Auf diesem Gebiet wird ein ansteigender Verbrauch erwartet.

5.22 Mittelbare Verwendung

Die in den Ablaugen vorhandenen Zucker, welche hauptsächlich durch den chemischen Abbau von Hemizellulosen entstehen, sind grundsätzlich biochemischen Fermentations-

prozessen wie Verhefung oder Verspritung zugänglich. Da sie jedoch in relativ großer Verdünnung vorliegen, ist die Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Substraten biochemischer Prozesse wie z.B. Melasse oder chemischen Syntheseprozessen (z.B. für Äthanol) gering.

a) Verspritung

Die Vergärung der Hexosen in Sulfitablaugen von Nadelhölzern mit *Saccharomyces Cerevisiae* wird oder wurde besonders in europäischen Zellstoffwerken zur Gewinnung von Äthanol und der Verminderung der organischen Schmutzlast betrieben, wobei vorzugsweise Glucose und Mannose und in gewissem Umfang auch Galactose als Nährsubstrate in den Abblaugen dienen. Die Pentosen werden durch *Saccharomyces* nicht verwertet. Die Menge der vergärbaren Zucker hängt von den Kochungsbedingungen ab und liegt meist bei 25-35 g/l. So nimmt z.B. die Alkoholausbeute bei Weichhölzern in folgender Reihenfolge ab:

Ca sauer - Mg sauer - Ca sauer, Schnellkochung
- Mg sauer, Schnellkochung - Mg 2-stufig.

Bei vergleichbaren Aufschlußbedingungen werden bei Magnesiumabblaugen gegenüber Kalziumabblaugen 7 % weniger Alkohol erhalten. Unter diesen Voraussetzungen ist somit trotzdem eine alkoholische Vergärung von Magnesiumsulfitabblaugen unter etwa ähnlichen wirtschaftlichen Voraussetzungen möglich wie bei Verwendung von Calcium als Base. Die Alkoholausbeuten liegen dabei generell in einer Größenordnung von 76-90 kg pro Tonne Trockensubstanz in der Ablauge. Vergleichsweise kann bei der Verspritung von Laubholzabblaugen nur eine Äthylalkoholmenge von 1-15 kg/t TS gewonnen werden.

Da die Abblaugen praktisch keine nennenswerten Mengen an verwertbaren Stickstoff- und Phosphorverbindungen enthalten, müssen zur Aufrechterhaltung des Fermentations-

prozesses pro Tonne erzeugten Alkohols rd. 10 kg Ammoniumsulfat und 25 kg Superphosphat beigelegt werden. Zur Einstellung eines pH-Wertes von 5-6 werden weiterhin Neutralisationsmittel (Kalk) benötigt, so daß die Alkoholgewinnung zusätzlich mit Kosten belastet wird. Die Vergärung selbst nimmt eine Zeit von 8-24 Stunden in Anspruch und erfolgt kontinuierlich. Die vergorenen Laugen können anschließend der Eindampfung und Verbrennung zugeführt werden. Bei Ausbeuteberechnungen sind noch verschiedene Zucker-verluste zu berücksichtigen und zwar ca.

- 2 % in der Neutralisation
- 5 % durch 95 % Wirkungsgrad der biochemischen Umsetzung
- 8 % durch Nebenreaktionen bei der Fermentation
- 2 % in der Destillation.

Der Wirkungsgrad des Verfahrens auch in bezug auf die Reinhaltung der Gewässer wird in erheblichem Umfang durch den Erfassungsgrad der Laugen beeinflusst. Durch die alkoholische Vergärung wird der BSB₅ der Laugen insgesamt um 20-30 % verringert. Die Äthylalkoholgewinnung aus Nadelholzsulfitablaugen wird in Österreich auch durch die Mengenbegrenzung der staatlichen Alkoholmonopolverwaltung limitiert.

b) Verhefung

Durch den hohen Gehalt an Pentosen eignen sich Sulfitablaugen von Harthölzern besser für die Erzeugung von Futterhefe (*Torula utilis*). Der Gehalt an C₆-Zuckern (Hexosen) ist hier im Gegensatz zu den Nadelholzablaugen gering. Das Verhältnis geht aus folgender Übersicht hervor:

	<u>Nadelholzabl.</u>	<u>Buchenholzabl.</u>
Vergärbare Zucker (C ₆)	1,5-2,5 %	0,4 %
Pentosen (C ₅)	0,6 %	3,7 %

Torula ist zusätzlich imstande, Essigsäure zum Zellaufbau zu verwerten. Ähnlich wie bei der Verspritzung müssen die Ablaugen vorher neutralisiert (pH 6) und belüftet werden, um überschüssiges SO_2 zu entfernen. Die Verhefung findet nach Zugabe von Nährsalzen (10-12 % Phosphat und 17 % Ammoniumsulfat pro kg Hefe) nach intensiver Belüftung statt ($15-25 \text{ m}^3 \text{ O}_2/\text{kg}$ Hefe). Die Hefeausbeuten liegen bei 14-20 kg pro m^3 Ablauge. Nach der Fermentation wird die Hefe auf ca. 3 % TS eingedickt, in Filterpressen entwässert und auf Walzentröcknern vom Restwasser befreit. Die gewonnene Hefe ist besonders für die tierische Ernährung gut geeignet. Ihr Eiweißgehalt beträgt 50 %, wobei die Aminosäurezusammensetzung trotz des Mangels an schwefelhaltigen Aminosäuren wie Cystin günstig ist. Sie steht damit Hefen, die aus anderen Ausgangsmaterialien gewonnen werden, in der Qualität nicht nach. Neben den bekannten Verfahren zur Hefegewinnung aus Sulfitablaugen nach dem Waldhof- oder Scholler-Verfahren beanspruchen neuerdings auf dem Einsatz von modernen Fermenterkonstruktionen beruhende Prozesse größere Aufmerksamkeit, da sich damit die Wirtschaftlichkeit durch die mögliche Verringerung des Luftbedarfes ($11 \text{ m}^3/\text{kg}$) bei gleichzeitig höherer Sauerstoffnutzung deutlich verbessern läßt. Nach entsprechenden Berechnungen kostet dabei die Erzeugung von Eiweiß nur die Hälfte des Betrages, der bei der Gewinnung aus n-Alkanen aufzuwenden ist. Der derzeitige Weltmarktpreis für Futterhefe liegt bei ca. 4.000.- öS/t.

Andere Fermentationsverfahren zur Herstellung von Butanol, Aceton, Essigsäure oder Zitronensäure mittels Clostridium-, Penicillium-, Aspergillus-, Citromyces-Arten haben keine praktische Bedeutung erlangt und sollten bei der leichten Zugänglichkeit dieser Stoffe durch petrochemische oder andere biochemische Prozesse auch keine Zukunft besitzen.

c) Kohlenhydrate aus Ablaugen

Ein weiterer Weg zur Nutzung der in den Ablaugen enthaltenen Zucker wie Mannose oder Xylose besteht in ihrer Isolierung durch Extraktionsprozesse in Verbindung mit Ionenaustausch oder durch umgekehrte Osmose. Grundsätzlich sind Xylose und sein Hydrogenierungsprodukt Xylitol als Zuckerersatzstoffe und Süßungsmittel ohne hohen kalorischen Wert interessant. Die weitere Entwicklung auf diesem Sektor dürfte durch die Bedürfnisse des Marktes geprägt werden. Nach Boggs können die reduzierenden Zucker in eingedickten Sulfitablaugen auch über die Cyanhydrinsynthese mit Natriumcyanid zu Aldonaten umgesetzt werden. Bei Nadelhölzern entsteht dabei mit relativ hoher Ausbeute D-Glycero-D-galacto-heptonat neben Glucoheptonat, Galactonat, Xylonat und Arabinonat. Diese Substanzen können als alkalische Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sowie als Abbeiz- und Sequestrieremittel eingesetzt werden.

d) Ligninsulfosäuren aus Nadelhölzern

Durch verschiedene Prozesse wie z.B. dem Howard-Kalkfällungsprozeß können basische Ligninsulfonate dargestellt werden, die weitgehend frei von Kohlenhydraten sind. Ähnliche Produkte entstehen übrigens auch bei der Verhefung und Vergärung der Ablaugen. Der technische Einsatz der Ligninsulfonate erfolgt auf Grund ihrer spezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften und entspricht weitgehend dem Einsatz der Sulfitablaugen ohne vorherige Behandlung.

Von besonderer Bedeutung sind bei den LSS die oberflächenaktiven Eigenschaften in Verbindung mit einem Komplexbildungsvermögen für zahlreiche Metallionen, welche ihre Verwendung bei Bohrflüssigkeiten bes. in der Erdölindustrie zulassen. Sie üben dabei einen regulierenden Einfluß

auf das Viskositätsverhalten aus und verändern durch Chelatbildung die Ausflockung von calziumhaltigen Bohrschlämmen. Dieses Einsatzgebiet der LSS weist z.Z. in den USA die höchsten Zuwachszahlen mit ca. 4.000 t/Jahr auf. Der Markt wird dabei von wenigen Erzeugnissen beherrscht.

Ligninsulfosäuren werden daneben als Zementzuschlagstoffe eingesetzt, welche hauptsächlich Abbindezeit, Struktureigenschaften und den Wasserbedarf bei der Abbindung beeinflussen. Ein weiteres Absatzgebiet mit gewissem Wachstum für LSS, teilweise auch als desulfonierte Natriumsalze, bildet die Brauchwasseraufbereitung für Kesselanlagen und Kühlkreisläufe, wo sie durch ihr Sequestriervermögen Ablagerungen und Verkrustungen verhindern können. Dabei wirken sie bevorzugt auf Karbonat- und Phosphat-Ionen, die über eine Komplexbildung in Lösung gehalten werden und somit über die Abschlämmung aus dem System unschädlich abgeführt werden können. Der jährliche Bedarf für diesen Einsatzzweck liegt in den USA bei 6.750 t.

Durch ein von der Firma Lurgi entwickeltes Verfahren kann Lignin aus Sulfitablaugen in sog. N-Lignin übergeführt werden, das als organischer Depotstickstoffdünger und Bodenverbesserungsmittel eingesetzt wird. Es wird durch eine oxidative Ammonisierung des Lignin erhalten, wobei für eine Tonne Endprodukt ca. 0,85 t Trockensubstanz aus Sulfitablaugen benötigt werden. Es enthält 18-20 % Gesamtstickstoff, wovon 30-35 % als ionogener Stickstoff und 65-70 % als organisch geb. N vorliegen. Die hochmolekulare Struktur verhindert eine zu rasche Auswaschung aus dem Boden, so daß eine gesteuerte N-Freigabe erzielt wird. Bisher wurden folgende Vorzüge der N-Lignin-Düngung erkannt:

- Ertragssteigerung bei Getreide bis 10 %

- gleichmäßigere Verteilung der Erträge über die Vegetationsfläche
- positive bioregulatorische Wirkungen bei Trockenheit, Nässe, Frost und Nährstoffausbeute
- Erhöhung der Welkeresistenz

Die Produktion in einem Werk bei Köln beläuft sich z.Z. auf 500 t/a.

Schließlich gehen LSS noch in so vielfältige Anwendungsbereiche wie

- a) Dispergatoren für Ruß in der Reifenherstellung
 - b) Additive für Farbstoffzubereitungen in der Textilindustrie
 - c) Spritzmittel für Landwirtschaft
 - d) Erzflotation
 - e) keramische Industrie
 - f) vegetabilische Gerbstoffe
- e) Reine Chemikalien aus Ligninsulfonaten

Als mittelbare Verwendung von LSS ist ihr Einsatz als Ausgangsprodukt für die Synthese einer Reihe von organischen Stoffen zu betrachten. Obwohl in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Nutzungsmöglichkeiten intensiv erkundet wurden, ist der Erfolg dieser Bemühungen bislang - mit wenigen Ausnahmen - bescheiden. Als relativ günstig erweist sich hierbei noch die Herstellung von Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), das seit 1937 in großen Mengen nach dem sog. Marathon-Howard-Prozeß hergestellt wird und der mittlerweile auch stark verbessert bzw. modifiziert wurde. Ausgangsbasis bilden dabei gereinigte kohlenhydratfreie Ligninsulfosäurezubereitungen, z.B. Sulfitschlempe, die dann mit Alkalien unter Druck - teilweise auch unter Sauerstoffzuführung - aufgeschlossen werden. Das entstandene Vanillin wird mit Lösungsmitteln, wie Butanol, extrahiert und gereinigt. Der Markt für Vanillin weist in den USA eine jährliche Wachstumsraten-

zunahme von ca. 10 % auf.

f) Chemikalien aus Vanillin

Da der Bedarf an Vanillin als Aromastoff zwangsläufig gering ist und somit dafür nur ein geringer Prozentsatz von Sulfitablaugen untergebracht werden kann, beanspruchen wiederum Einsatzmöglichkeit des Vanillins als Ausgangsprodukt von chemischen Synthesen Aufmerksamkeit. Die überwiegend auf Forschungsarbeiten beschränkten Bemühungen haben bisher ergeben, daß z.B. das Derivat Äthylvanillat ein vorzügliches Konservierungsmittel darstellt, das weniger humantoxisch ist als die häufig eingesetzten Benzoate. Zugleich weist es gut brauchbare Eigenschaften als Pharmakon bei mykotischen Erkrankungen auf. Das starke UV-Absorptionsvermögen dieser Substanz, das ja auch für die LSS typisch ist, läßt auch ihre Verwendung in Sonnenschutzmitteln zu.

Ein weiterer Abkömmling der Vanillinsäure, und zwar das Vanillinsäurediäthylamid, wird unter der Bezeichnung Ethamivan als Analepticum und Respirotonicum in größerem Umfang pharmazeutisch genützt.

Es kann erwartet werden, daß bei der zunehmenden Produktion dieser Präparate zukünftig größere Mengen an Vanillin für Synthesezwecke benötigt werden. Vanillin ist zugleich Ausgangsprodukt für 1-Dopa (1-Dihydroxyphenylalanin), das in den letzten Jahren als Medikament gegen die Parkinson'sche Krankheit eingesetzt wird. Dabei sind für die Erzeugung von 1 kg 1-Dopa 5 kg Vanillin erforderlich. Der Bedarf an Vanillin für die Erzeugung dieser Substanz belief sich im Jahre 1968 in den USA auf 1.100 t.

g) Laubholzligninsulfonate

Ablaugen aus dem Aufschluß von Harthölzern eignen sich nur bedingt zur Vanillinherstellung, da als Nebenprodukte

große Mengen an Syringaaldehyd (3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd) und andere unerwünschte aromatische Verbindungen entstehen. Forschungsarbeiten zur Nutzung des Syringaaldehyds als Ausgangsstoff für weitere verwertbare Substanzen sind z.Z. im Gange.

h) Andere Produkte

Die Gewinnung von Essig- und Ameisensäure beansprucht besonders bei Neutralsulfitablaugen von Harthölzern gewisses wirtschaftliches Interesse. Die möglichen Ausbeuten betragen bei

Laubhölzern	95-131 kg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{t}$
Nadelhölzern	38-51 kg "

bezogen auf 1 t Trockensubstanz der Ablaugen.

Wesentlich geringere Anfallsmengen ergeben sich bei Furfurol und zwar bei

Laubhölzern	10-16 kg/t TS
Nadelhölzern	2-7 kg/t TS

Versuche, Conidendrin auf den Markt zu bringen, scheiterten an den geringen unmittelbaren und mittelbaren Verwendungsmöglichkeiten.

Die beim Abblasen der Köcher in Form des Sulfitterpentins entstehenden Kondensate enthalten vorzugsweise p-Cymol (1-Isopropyl-4-methyl-benzol). Diese aromatische Verbindung hat z.Z. ebenfalls keine größeren Verkaufschancen, so daß seine Gewinnung und Reinigung unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten weitgehend ohne Interesse ist. Dies gilt praktisch für alle sonstigen bisher bekannten Bestandteile von Sulfitablaugen. Änderungen der Marktlage sind jedoch vorstellbar.

Der steigende Bedarf an Aktivkohlen im industriellen Bereich und besonders auch bei der Abwasserreinigung selbst macht billige Herstellungsverfahren für Aktiv-

kohlen mit unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften immer wichtiger. Nach Untersuchungen von Barclay und Prahacs eignen sich Sulfit- (mit Ausnahme von Ammonium als Base) und Sulfatablaugen sehr gut für die Herstellung von A-Kohlen. Die Pyrolyse und Teiloxidation der Ab-
 laugen wird bei Temperaturen von 700-925°C bei Ausbeuten von 17-27 % bezogen auf die eingesetzte organische Substanz vorgenommen. Das entwickelte Verfahren ist thermisch selbsterhaltend.

5.3 Alkalische Aufschlußverfahren (Sulfat und Soda)

Bei den alkalischen Aufschlußprozessen ist die Wiedergewinnung der Chemikalien nach Eindampfung und Verbrennung wirtschaftliche Voraussetzung der Verfahren. Die in den Ab-
 laugen enthaltene organische Substanz wird dabei für die Energie- und Wärmegewinnung herangezogen und damit in der Regel vernichtet. Soweit Alkalilignin für besondere Verwendungszwecke benötigt wird, ähnelt es in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften stark der Ligninsulfosäure aus dem Sulfitaufschluß. Sofern es nicht zusätzlich sulfoniert wird, ist es aber nur im alkalischen Bereich wasserlöslich.

5.31 Tallöl

Tallöl scheidet sich vorzugsweise bei harzreichen Hölzern als Natronseife gemischter Harz- und Fettsäuren bei Eindampfungsanlagen in der Dicklauge ab. Da es in Verbrennungsanlagen zu Betriebsstörungen führen kann, muß es vorher abgeschieden werden. In gereinigter Form wird es in großem Umfang zur Lack- und Farbenherstellung verwendet. Der Bedarf ist deutlich ansteigend, so daß in den nächsten Jahren keine Absatzschwierigkeiten zu erwarten sind. Für 1973 wird in den USA allein mit einem Umsatz von 100 Mio US-Dollar gerechnet. Zur Verbesserung der Abscheidung von Tallöl aus den Schwarzlaugen wurden

in den letzten Jahren verschiedene neuartige Verfahren entwickelt, die mit Hilfe einer Luft- und Schaumfraktionierung, Elektrolyt- oder Flockungsmittelzusatz eine bessere Ausbeute bewirken sollen. Aussichtsreich erscheint nach bisherigen Angaben auch die Kombination von Lufteinblasung und Zugabe von terpenartigen Lösungsmitteln (0,5-1 %), die sich mit der Lauge nicht mischen, jedoch die Tallölskimming qualitativ und quantitativ günstig beeinflussen. Vorzugsweise wird dabei eine Zusammenlagerung von kleinen Tallölpartikelchen herbeigeführt, die üblicherweise nicht abscheidbar sind.

5.32 Sulfatterpentin

In Verbindung mit dem Verkauf von Tallöl hat in den letzten Jahren auch der Sulfatterpentinabsatz eine stärkere Belebung erfahren, vor allem dadurch bedingt, daß die

- a) Reinigungsverfahren verbessert wurden
- b) Industrie steigenden Bedarf für die Herstellung von Polyterpenharzen aufweist, die besonders für die Herstellung von druckempfindlichen Klebstoffen geeignet sind.

Im Jahre 1964 produzierten Sulfatzellstofffabriken ca. 60 % des in den USA benötigten Rohterpentins. Als besonders wertvolle Komponenten des Sulfatterpentins werden 3-Caren (3,7,7-Trimethyl-bicyclo-hepten) und das β -Pinen angesehen.

5.33 Aliphatische Schwefelverbindungen

Eine der wichtigsten Entwicklungen bei der zusätzlichen Nutzung des Alkalilignin ist ihre Verwendung bei der Herstellung von aliphatischen Schwefelverbindungen. So wird nach einem Patent der Crown Zellerbach AG Dimethylsulfid durch Umsetzung von Alkalilignin mit Schwefel in den Ablagen bei gleichzeitiger Anwendung von erhöhter Temperatur hergestellt. Der Prozeß kann auch zur Er-

zeugung von Methylmercaptan eingesetzt werden. Beide organischen Sulfide bilden wiederum Ausgangsprodukte für eine Reihe von Schwefelverbindungen, von denen Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel, Reaktionsmedium und pharmazeutisch genutzte Substanz die wichtigste darstellt. Dimethylsulfid kann auch zu Methylthiophenol und Methylthiokresol umgesetzt werden, die ihrerseits Zwischenprodukte einer Reihe von Pharmaceutika, Antioxydantien und landwirtschaftlichen Chemikalien bilden. Einschränkend ist jedoch festzustellen, daß DMS auch sehr leicht über Methanol und Schwefelwasserstoff hergestellt werden kann, so daß bei einem größeren Marktbedarf die Erzeugung aus Alkalilignin unrationell wird.

5.4 Rinde

Rund 15 % des Gesamtgewichtes an verarbeitendem Holz fallen als Rinde an. Diese wird üblicherweise verbrannt. Untersuchungen über anderweitige Nutzungen dieses Rohstoffes sind im Gange.

5.5 Folgerungen

Trotz vieler Schwierigkeiten ist bei der Nutzung von Nebenprodukten der Zellstoffindustrie besonders aus den Ablaugen ein gewisser Fortschritt festzustellen. Er zeichnet sich vor allem in einem beschränkten Bereich ab, in dem z.Z. noch kein unmittelbarer Wettbewerb mit anderen Zweigen der chemischen Industrie vorhanden ist oder andere Ausgangsrohstoffe teurer sind. Jedoch gewährleistet die Beherrschung der Technologie bei der Herstellung verschiedener Produkte allein noch keinen wirtschaftlichen Erfolg. Eine sinnvolle Chemikalienerzeugung auf der Grundlage von Holz ist auf die Dauer nur zweckmäßig, wenn andere Verfahren, insbes. petrochemischer Art, nicht konkurrenzfähig sind. Unter diesen

Umständen stellt auch die Verspritzung von Sulfitablaugen mehr eine Maßnahme zur bedingten Verbesserung der Abwasserbeschaffenheit, als ein wirtschaftlich einträgliches Unterfangen dar. Die Mengengbegrenzung in Österreich durch die staatliche Monopolverwaltung fällt dabei zusätzlich ins Gewicht. Die Gesichtspunkte für eine Gewinnung von Futterhefe bzw. Eiweiß dagegen könnten in den nächsten Jahren durch den ständig zunehmenden Bedarf an Eiweiß und eine gewisse Begrenzung der Rohstoffquellen sowie eines möglichen höheren Verkaufserlöses regional verschieden eine Wandlung erfahren, so daß vor der Verbrennung von Laubholzablaugen eine vorhergehende Verhefung zweckdienlich sein kann.

Von Wichtigkeit ist weiterhin, bestimmte Produkte zur richtigen Zeit auf den Markt zu bringen und sich damit Vorteile zu sichern. Es ist davon auszugehen, daß auch in den nächsten Jahren wichtige konkurrierende Rohstoffquellen, wie Erdgas, Erdöl oder Kohle in ausreichender Menge zur Verfügung stehen werden und somit die insgesamt beschränkten Nutzungsmöglichkeiten für Nebenprodukte der Zellstoffherstellung sich nicht grundsätzlich verändern werden. Der Bedarf an entsprechenden Nebenprodukten kann in Österreich durch eines der bestehenden Werke im vollen Umfang gedeckt werden.

Der entscheidende Gesichtspunkt bei allen möglichen Verwertungsmaßnahmen bleibt jedoch die Forderung nach einer nicht umweltschädigenden Beseitigung, auf die besonders beim Schutz der Gewässer nicht verzichtet werden kann. Diese kann bei einer Vielzahl der genannten Verfahren nur bedingt oder überhaupt nicht erfüllt werden.

6. Abwasserreinigung

6.1 Die Stellung der Abwasserreinigung

Bei der Lösung der Abwasserprobleme von Zellstoffwerken kann man zwischen innerbetrieblichen (internen) und außerbetrieblichen (externen) Maßnahmen unterscheiden.

Die Verfahren der Abwasserreinigung werden vorwiegend für außerbetriebliche Maßnahmen eingesetzt. Sie unterscheiden sich von den innerbetrieblichen Maßnahmen dadurch, daß sie zur Entfernung von Abwasserinhaltsstoffen dienen, während die innerbetrieblichen Maßnahmen im wesentlichen darauf hinzielen möglichst wenig Abwasserinhaltsstoffe entstehen zu lassen. Es sind jedoch keine eindeutigen Abgrenzungen möglich.

Die Erörterung der Verfahren der Abwasserreinigung erfolgt anhand der folgenden Einteilung:

- a) Entfernung von Feststoffen
- b) Entfernung biologisch abbaubarer Stoffe
- c) Entfernung biologisch abbauresistenter Stoffe
- d) Behandlung der bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlämme

Dabei kann die Entfernung der Feststoffe und der biologisch abbaubaren Stoffe ebenfalls in einer Stufe, nur biologische Reinigung, erfolgen. Es wird dabei auf spezielle Einrichtungen zur Feststoffentfernung verzichtet. Es ist damit jedoch keine Verwertung von Fasern möglich.

6.2 Die Entfernung von Feststoffen

6.21 Allgemeines

Die folgenden Abwasserteilströme aus Zellstoffwerken enthalten höhere Konzentrationen an Feststoffen:

- a) aus Naßentrindung
- b) aus Aufbereitung und Rückwasserabfluß
- c) aus Bleichung
- d) von Entwässerungsmaschinen.

Bei Entfernung der Feststoffe aus dem Abwasser ist zu unterscheiden ob die Fasern verwertet werden können oder beseitigt werden müssen. Denkbar ist, daß die abgeschiedenen Feststoffe als Rohstoff zur Erzeugung von minderwertigen Papieren, Karton oder Pappe dienen können.

Die Entfernung von Feststoffen aus dem Abwasser kann durch die folgenden Verfahren vorgenommen werden:

- a) Sieben und Filtern
- b) Absetzen
- c) Flotieren

Wo notwendig, können diese Verfahren durch Flockung (chemisch oder elektrisch, z.B. mittels des Elektro-M-Verfahrens) in ihren Wirkungsgraden wesentlich verbessert werden.

6.22 Flockung

Unter dem Begriff "Flockung" werden Methoden zur Teilchenvergrößerung (Zusammenballung von Kolloiden und sehr feinen Feststoffen zu größeren Einheiten, die sich besser als die Kolloide abscheiden lassen) verstanden.

6.221 Chemische Flockung

Wird die Flockung bzw. Fällung durch Zugabe von Chemikalien hervorgerufen, so spricht man von "Chemischer Flockung".

Die Flockungsmittel bewirken in erster Linie, daß die Ladungsverhältnisse und Ionenhüllen verändert bzw. beseitigt werden. Dadurch können sich die einzelnen Teilchen nicht mehr abstoßen. Die Adhäsionskräfte bzw. die chemischen Bindungen zwischen den Teilchen selbst bzw. mit den Flockungsmitteln können sich dann auswirken.

Die folgenden Flockungsmittel finden Anwendung:
 Aluminium- oder Eisen-II-Sulfat, Natrium-Aluminat,
 Eisen-III-Chlorid, Kalkmilch, aktivierte Kieselsäure,
 Bentonit, sowie organische synthetische Polymere.

Eisensalze sind nur beschränkt verwendbar, da sie Vergilbungen hervorrufen.

Middelbrooks (1969) berichtet über Untersuchungen mit anionischen und nichtionischen Polymeren bei Abwässern der Sulfatzellstoffherzeugung. COD-Abnahmen von 50-60 % von einer Dosierung von 1 mg/l an wurden festgestellt; die Abnahme erhöhte sich nicht mit vermehrter Zugabe. Die Entfernung an Feststoffen betrug bei entsprechendem Flocken und Absetzen 90-95 %. An denselben Abwässern wurden auch Untersuchungen mit Aluminiumsulfat vorgenommen. Bei Zugaben von 10-100 mg/l konnten COD-Abnahmen von 55-75 % beobachtet werden. Das dabei gebildete Schlammvolumen betrug jedoch ein Mehrfaches des durch die Polyelektrolyte gebildeten.

Bei einer schweizerischen Sulfitzellstofffabrik sollen die Abwässer aus der Sortierung und Zellstoffentwässerung, die nur mechanisch gereinigt werden, mit Bentonit und geringen Mengen an Polyelektrolyt behandelt werden. Das Bentonit adsorbiert kolloidale als auch gelöste Verschmutzung. Das zugegebene Polyelektrolyt hebt das vorhandene Ladungsgleichgewicht auf und führt zur Teilchenvergrößerung. Die auf diese Weise abscheidbar gemachten Feststoffe lassen sich in der Papierindustrie für die Erzeugung von Grobpapieren einsetzen. Es wird als Vorteil angesehen, daß Bentonit den bei manchen Papierqualitäten üblichen Füllstoffen nahe kommt. Das gereinigte Abwasser kann als Rückwasser in der Sortierung wieder eingesetzt werden.

Abb.
6-1

Bei der Verwendung von Flockungsmitteln sind die folgenden Verfahrensschritte von Bedeutung:

BEISPIEL EINER FASERSTOFFABSCHIEDUNG (CELLULOSE ATTISHOLZ AG, CH)

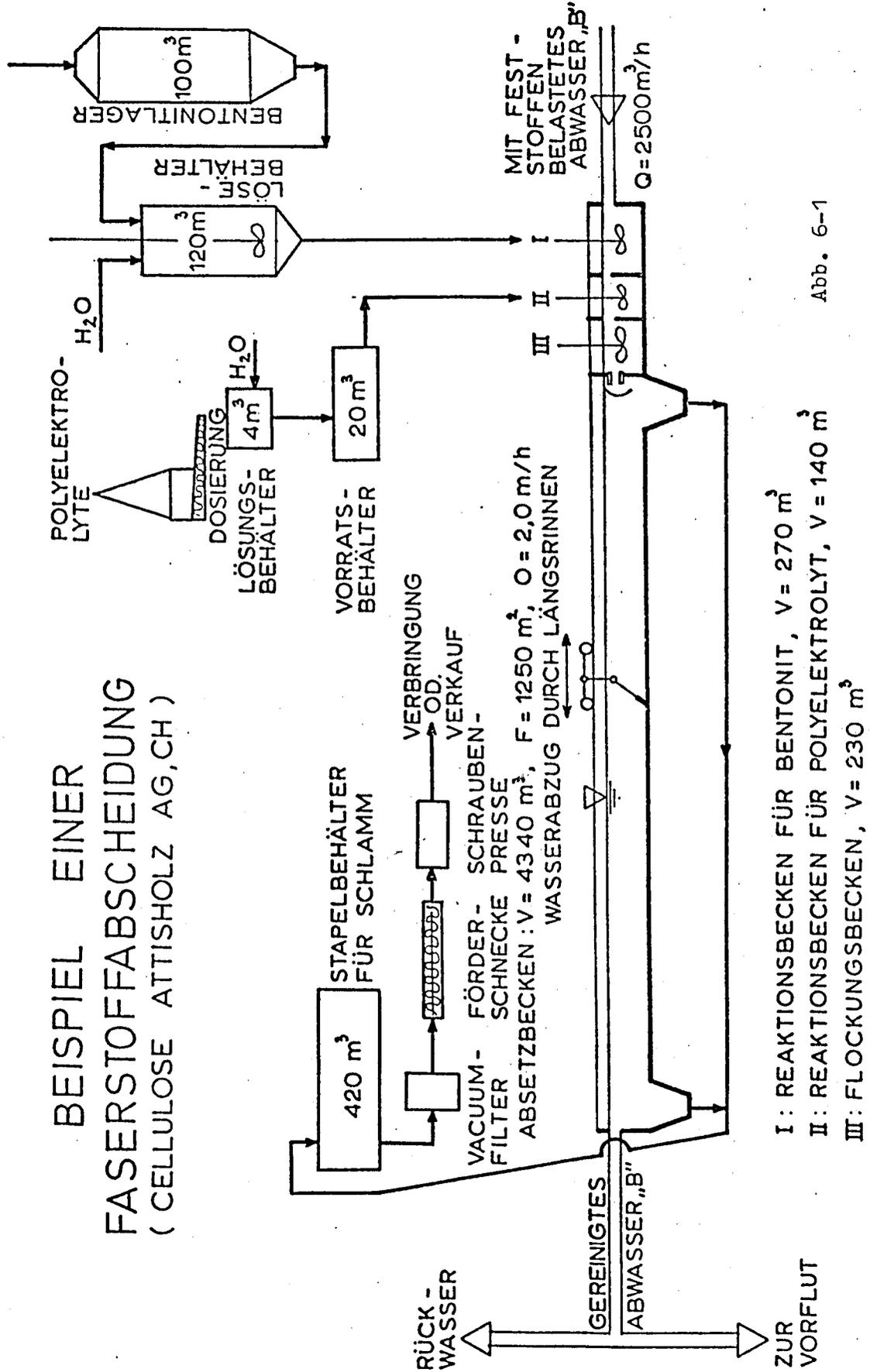


Abb. 6-1

- a) Das Flockungsmittel muß mit dem Abwasser intensiv durchmischt werden, die chemisch-physikalischen Reaktionen müssen eingeleitet werden (Verweilzeit 2-5 Min.)
- b) Nachdem die chemisch-physikalischen Reaktionen eingeleitet wurden, ist eine Zone ruhiger Durchmischung erforderlich, in der die Ausbildung der Flocken vor sich geht (Verweilzeit 10-30 Min.)
- c) Auf diese Zone der Aggregatvergrößerung folgt die Einheit zur Abtrennung der Flocken. Diese ist meist als Absetz- oder Flotationsanlage ausgebildet (Absetzzeit 60-180 Min., Flotationszeit 10-40 Min.)

6.222 Das Elektro-M-Verfahren

Verfahren der Abwasserreinigung mit Hilfe der Elektrolyse sind schon seit längerer Zeit bekannt. Es handelt sich dabei vorwiegend um Verfahren der Elektroflotation. Durch die Zufuhr von elektrischem Strom bilden sich die Gase Sauerstoff und Wasserstoff, die die Schwebestoffe an die Wasseroberfläche tragen. Der Sauerstoff oxidiert einen gewissen Prozentsatz der Schmutzstoffe. Ebenso kommt es zu elektrischen Umladungen und damit zur Flockenbildung.

Beim Elektro-M-Verfahren wird eine Gleichspannung mit überlagerten Oberschwingungen angelegt. Durch Anordnung spezifischer Elektroden und von Rührwerken soll der Inhalt der diskontinuierlich beschickten Becken während der Behandlungsdauer intensiv durchmischt werden. Durch Anordnung von mehreren Becken wird der kontinuierliche Wasserzufluß und -abfluß gewährleistet. Auf das Behandlungsbecken folgen Flockungsraum und Absetzbecken.

Beim Elektro-M-Verfahren werden die feinen und kolloidalen Teilchen umgeladen, wie dies auch durch Flockungsmittel geschieht. Außerdem oxidiert der durch die elektrolytische Spaltung erzeugte Sauerstoff einen Teil der oxidierbaren Substanzen.

In Österreich wird eine Elektro-M-Anlage zur Reinigung des Abwassers einer Halbzellstoff verarbeitenden Papiermaschine errichtet. Der in einem kontinuierlichen Kocher erzeugte Halbzellstoff wird auf Schneckenpressen entwässert. Die Sortierung dieses Halbzellstoffes erfolgt unmittelbar vor der Papiermaschine. Das Abwasser dieser Sortierung soll mit Hilfe des Elektro-M-Verfahrens gereinigt werden. Die abgeschiedenen Feststoffe sollen in der Produktion verwertet werden. Die Abwassermenge beträgt $180 \text{ m}^3/\text{h}$.

Bei der Papierfabrik Zanders in Bergisch-Gladbach, Bundesrepublik Deutschland, ist eine Elektro-M-Anlage seit September 1969 in Betrieb. Die Anlage wurde für die Abwässer aus Kleberei, Pigmentierung und Pappenfabrik (vor allem gestrichene Produkte) ausgelegt; $Q_{\text{Projekt}} = 240 \text{ m}^3/\text{h}$.

Bei Betriebsuntersuchungen wurden folgende Ergebnisse ermittelt (Betriebszeitraum ein Jahr):

Bezeichnung	<u>Zulauf</u>			<u>Ablauf</u>			Dim
	min	max	mittel	min	max	mittel	
Menge	90	300	160	90	300	160	m^3/h
Feststoffe	700	20 000	3000	8	26	15	mg/l
pH	3,0	14,0	6,0	6,1	6,8	6,3	-
KMnO_4	400	2 300	720	70	175	110	mg/l
BSB_5	190	500	300	35	90	73	mg/l

6.23 Sieben und Filtern

Die in der Zellstoff-, Papier- und Kartonerzeugung angewendeten Stofffänger in Filter-Ausführung dienen nicht nur der Rückgewinnung von verwertbarem Produktionsgut, sondern auch der Fernhaltung von Feststoffen von der Vorflut.

Von der Bauart der Filter her kann man unterscheiden zwischen:

- Abb. 6-2
- Filter mit Wasserdurchtritt zufolge von Wasserspiegeldifferenzen
 - Filter mit Wasserdurchtritt zufolge Vakuum.

FUNKTIONSSSCHEMA DES WACO - FILTERS

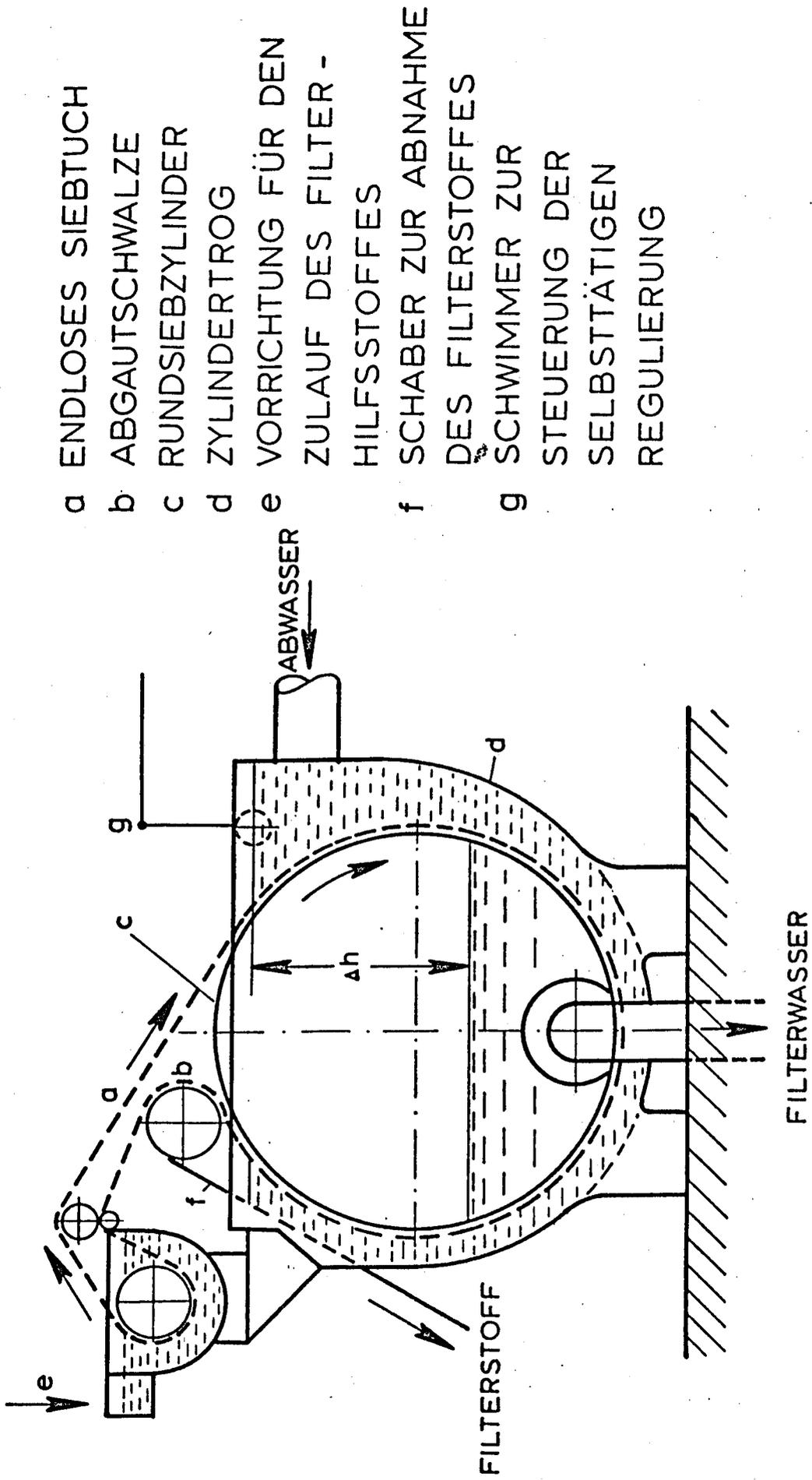


Abb. 6-2

Von der Betriebsweise her gesehen kann eine Einteilung in kontinuierlich (heute allgemein bei Filtern angewendet) und diskontinuierlich arbeitende Filter vorgenommen werden. Filter können mit bzw. ohne Filterhilfsstoffe betrieben werden. Als Filterhilfsstoffe gelangen Filterstoff, Zellstoff, Holzschliff und Altpapier, je nach den Möglichkeiten der Unternehmen, zur Anwendung.

Leistungsangaben für ein kontinuierlich arbeitendes Filter bei dem mit Filterhilfsstoffen gearbeitet wird, sind in der folgenden Tabelle enthalten (WACO-Filter, nach Klemm, 1961).

LEISTUNGSANGABEN FÜR WACO-FILTER AUS DER PRAXIS

Kapazität des Filters $\frac{m^3}{min}$ Je in Siebpartie	Sortenprogramm der Fabrik	Feststoffgehalt des Abwassers, mg/l	Art der Feststoffe im Abwasser	Filterwasser, Feststoff- gehalt in mg/l	Siebgeschwindigkeit des Filters, m/min	Art der Filterhilfe	Menge der Filterhilfe pro Siebpartie, kg/24 h	Temperatur des Abwassers, $^{\circ}C$	pH-Wert des Abwassers
1,4	Abwasser v. Entrindung	600	Rindenmehl	50	7,5	Sulfit- grobst.	1350	7	6,8
2,2	Sulfit- Pack-Papier	400	70 % Füll- stoffe	115	3	"	900	27	4,5
3,1	Kraftzell- stoff	200	Kurze Fasern u. Feinstoff	6	15	Filter- stoff	720	24	9,0
3,5	Sulfitzell- stoff	200	Lange Fasern	3	0,6	"	360	24	7,6

Filter, bei denen der Wasserdurchtritt durch Vakuum hervorgerufen wird, sind vor allem in den USA verbreitet.

6.24 Absetzen

Wird Abwasser in ein horizontal oder vertikal gleichförmig durchströmtes Absetzbecken eingeleitet, so setzen sich jene Feststoffe, deren spezifische Dichte größer ist als jene von Wasser, zu Boden.

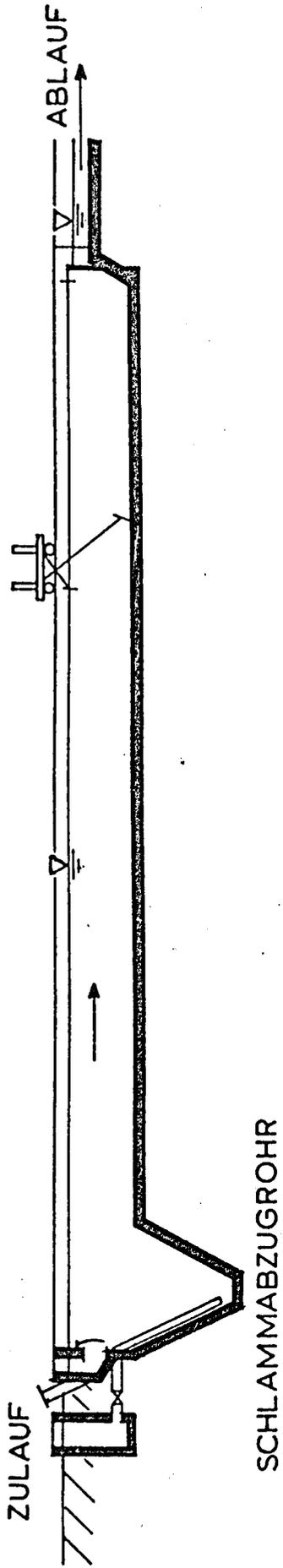
Der Wirkungsgrad von Absetzbecken hängt ab von:

- a) der geometrischen Form des Absetzbeckens, der Aufenthaltszeit und der Oberflächenbeschickung
- b) der Einlaufkonstruktion, der Strömung im Becken und der Ablaufkonstruktion
- c) der Art und Stabilität der im Abwasser vorhandenen kolloidalen Suspension, sowie der entsprechenden Vorbehandlung (Flockung) des Abwassers.

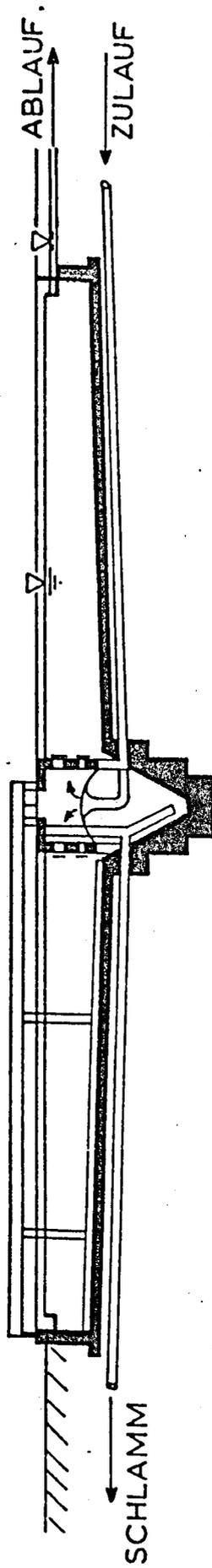
Zu a) Die bisher zur Anwendung gelangten Formen für Absetzbecken können den Abb. 6-3 und 6-4 entnommen werden.

Abb. Die Trichterbecken sind als Trichterstofffänger in der
 6-3 Zellstoff- und Papierindustrie besonders bekannt. Das
 6-4 Abwasser wird entweder tangential oder durch einen zentralen Einleitungsstutzen in die untere Hälfte des Beckens eingeleitet. Die Feststoffe werden aus der Trichterspitze abgesaugt, das gereinigte Abwasser wird durch Überlaufrinnen an der Oberfläche abgezogen. Die theoretischen Aufenthaltszeiten in Papier- und Zellstofffabriken liegen bei etwa 2,0 h, die Oberflächenbeschickungen bei 1,0 bis 3,0 m/h, bei Ablaufkonzentrationen von 60 mg/l.

An Rechteckbecken für städtisches Abwasser wurden viele Untersuchungen vorgenommen. Für Abwasserinhaltsstoffe, die dem Stokes'schen Gesetz gehorchen (unbehindertes Absetzen), sind langgestreckte, flach gebaute Absetzbecken am geeignetsten. Die am Beckenboden sich ansammelnden



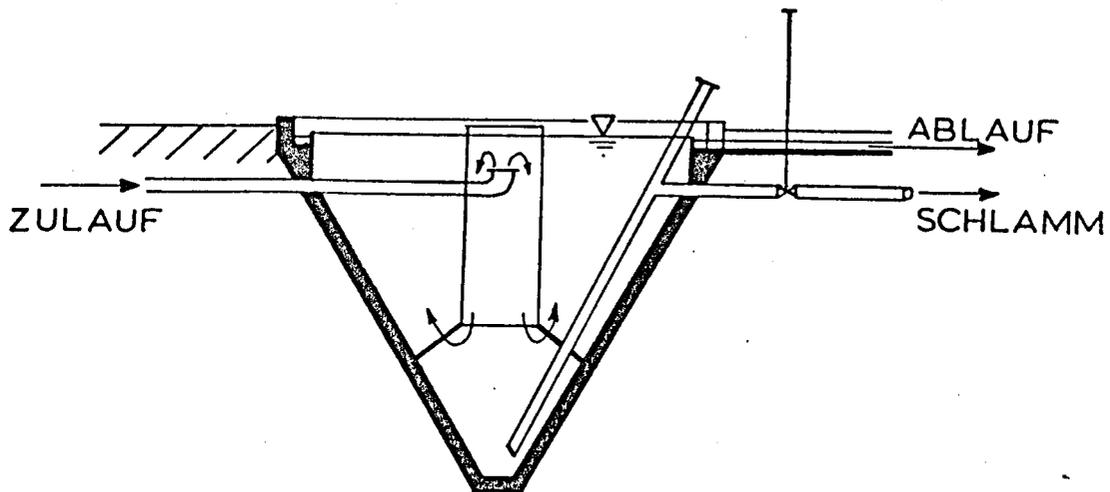
LÄNGSBECKEN MIT SCHLAMMRÄUMERWAGEN



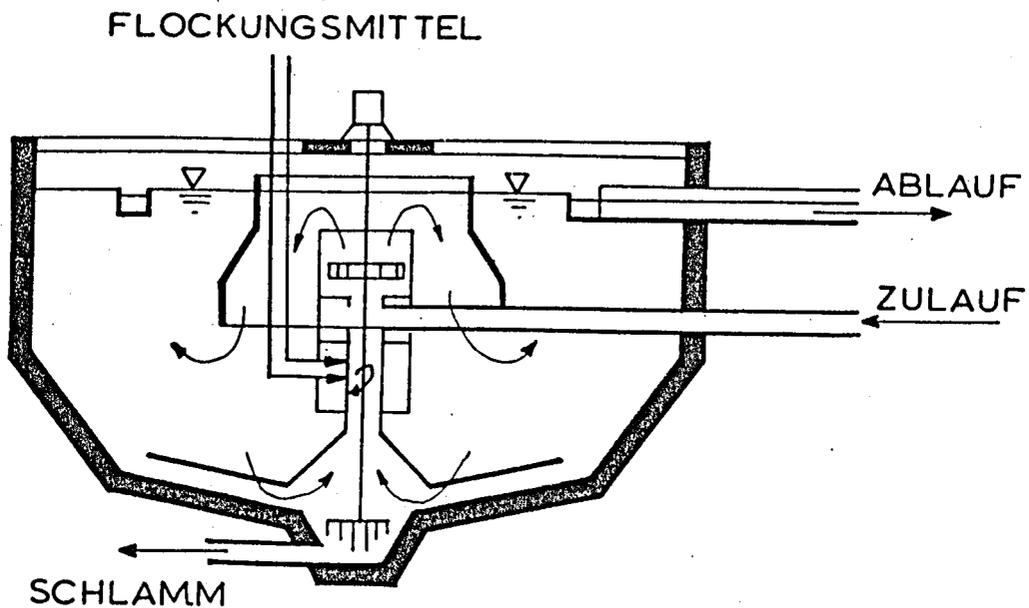
RUNDBECKEN

BECKEN IN FLACHBAUWEISE

Abb. 6-3



TRICHTERBECKEN
(DORTMUNDBRUNNEN)



RUNDBECKEN MIT
MISCH - UND FLOCKUNGSRAUM

Feststoffe werden durch kontinuierlich betriebene Kettenräumer oder diskontinuierlich betriebene Schildräumer in Schlamm Sümpfe befördert. Von hier wird der Schlamm mit einem Feststoffgehalt von etwa 1 % abgezogen. Die Oberflächenbeschickungen schwanken zwischen 1,0-2,0 m/h, die Aufenthaltszeiten zwischen 1,0-3,0 h, je nach Art der Feststoffe und geforderter Ablaufkonzentration.

An Rundbecken für städtisches Abwasser wurden ebenfalls umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Die beim radial durchströmten Rundbecken sich am Beckenboden ansammelnden Feststoffe werden durch den Räumer in den Schlammsumpf befördert, von wo der Abzug erfolgt. Der hydraulische Wirkungsgrad von radial durchströmten Absetzbecken ist etwas schlechter als bei langen, schmalen Rechteckbecken. Die Oberflächenbeschickungen bewegen sich zwischen 1,0-2,0 m/h, die Aufenthaltszeiten zwischen 1,5-3,0 h, ebenfalls je nach Art der Feststoffe und den geforderten Ablaufwerten.

Im vergangenen Jahrzehnt haben sich Kombinationsbauweisen herausgebildet, in denen sowohl die Flockung (Intensivmischung, Flockungszone) als auch die Absetzvorgänge vor sich gehen. Solche Schlammkontaktanlagen werden von einer großen Zahl von Unternehmen angeboten. Meist wird abgesetzter Schlamm im Kreislauf geführt und dient zur Unterstützung der Flockungsvorgänge. Die Anlagengrößen von Schlammkontaktanlagen schwanken zwischen 30-3000 m³, mit Aufenthaltszeiten von 1,0-1,5 h. Die Oberflächenbeschickungen schwanken, je nach Abwasser und zugegebenen Flockungsmitteln, zwischen 2,0 und 5,0 m/h.

Zu b) Die Einlaufkonstruktion muß so beschaffen sein, daß das zugeführte Abwasser samt Abwasserinhaltsstoffen gleichmäßig über den zu durchströmenden Querschnitt verteilt wird. Von der Ablaufkonstruktion muß verlangt werden, daß das gereinigte Abwasser über eine möglichst große Oberfläche des Beckens, bei kleiner Kantenbelastung, abgezogen wird.

Messungen über Strömungsverhältnisse in ausgeführten Becken ergaben, daß die Strömungen zufolge von Temperatur- und Dichteunterschieden sich bei Rundbecken stärker auswirken als bei langgestreckten, flachen Rechteckbecken.

Zu c) Die Angaben über die Flockung müssen berücksichtigt werden, um den geforderten Feststoffgehalt im Ablauf zu erreichen.

6.25 Flotieren

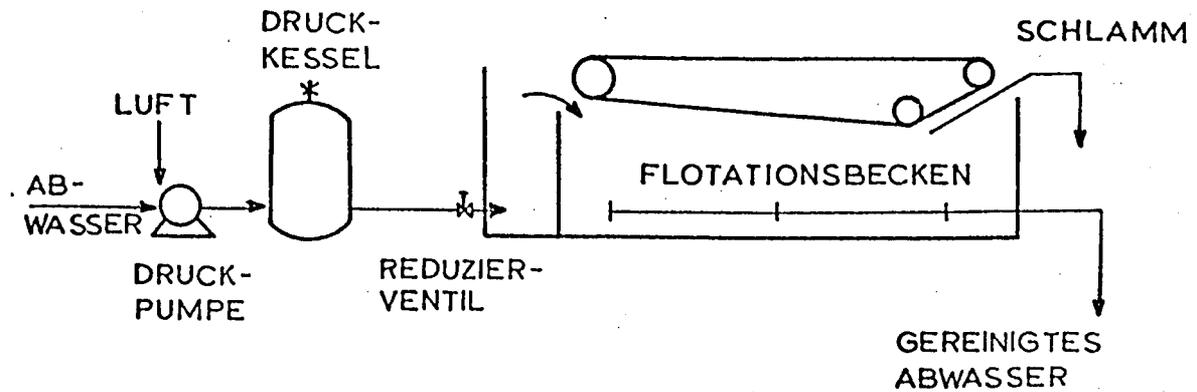
Sind im Abwasser Feststoffe vorhanden, deren spezifische Dichte sich nur unwesentlich von jener von Wasser unterscheidet, dann läßt sich durch Absetzen keine brauchbare Phasentrennung erzielen.

Wird ein im Wasser wenig lösliches Gas, z.B. Luft, in Wasser unter Druck eingepresst, so wird sich dieses Gas bei einem niedrigeren Druck entspannen und aus dem Wasser entweichen. Bei diesem Entweichen werden die im Abwasser vorhandenen Feststoffe durch die sich bildenden feinen Bläschen an die Oberfläche des Flotationsbeckens befördert.

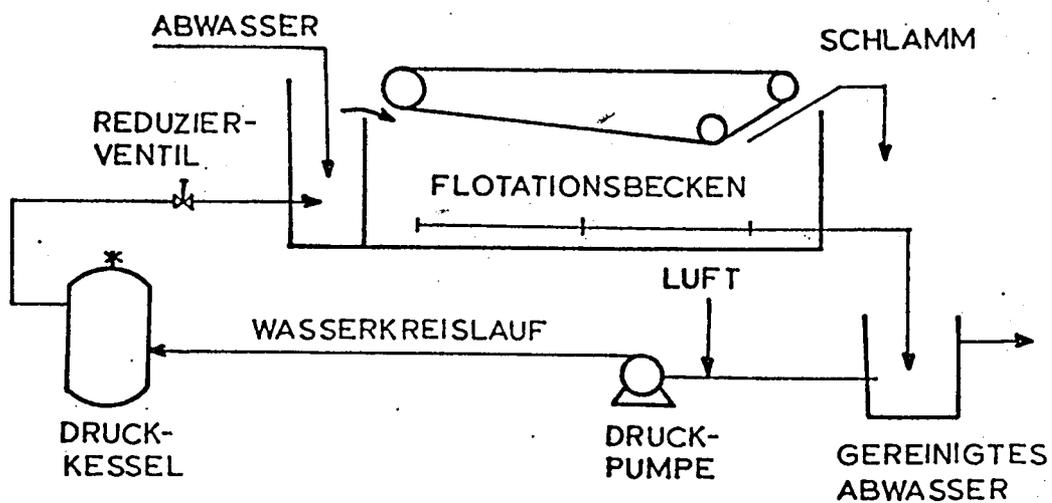
Abb. 6-5 Neben dieser Überdruckflotation gibt es auch eine Vakuumflotation; da die erzielbare Druckdifferenz bei der Vakuumflotation jedoch unter 1 ata liegt, ist ihr Anwendungsbereich beschränkt. Flotationsanlagen können in Gesamtstrombehandlung (das gesamte zufließende Abwasser wird mit Luft bei einem bestimmten Druck gesättigt) als auch Teilstrombehandlung (ein Teil des Klarwassers wird rückgeführt und mit Luft bei einem bestimmten Druck gesättigt) ausgeführt werden.

Der Wirkungsgrad einer Flotationseinrichtung hängt ab von: Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Aufschwimmeinheit, der Aufenthaltszeit im Entspannbehälter und Aufschwimmteil; Verhältnis Luftmenge zu Feststoffgehalt, Bläschengröße und dem Zusatz von Flotationsmitteln.

Abb. 6-5



FLOTATION MIT GANZSTROMBEHANDLUNG



FLOTATION MIT TEILSTROMBEHANDLUNG

METHODEN DER FLOTATION

Die Zusammenhänge zwischen Lufteintrag einerseits und Abfluß-Feststoffgehalt bzw. Feststoffgehalt im flotierten Medium andererseits können der Abb. 6-6 entnommen werden. Die Untersuchungen wurden an nicht mit Chemikalien vorbehandelten Abwässern der Papier- und Zellstoffindustrie durchgeführt (Eckenfelder 1966) und sind nur als Größenordnungen zu werten.

Abb.
6-6

Stundl (1971) berichtet von mit Überdruck arbeitenden Anlagen nach System Krofta: der Feststoffgehalt im Zulauf liegt zwischen 1000 und 2000 mg/l, im flotierten Medium 0,8-1,0 %. Über eine Vorbehandlung wurde nichts angegeben. Der gesamte Feststoffgehalt im Ablauf lag im Jahresmittel bei 20-40 mg/l für drei verschiedene Flotationsanlagen, die Werte der Monatsmittel schwankten zwischen 6 und 54 mg/l.

6.3 Entfernung biologisch abbaubarer Stoffe

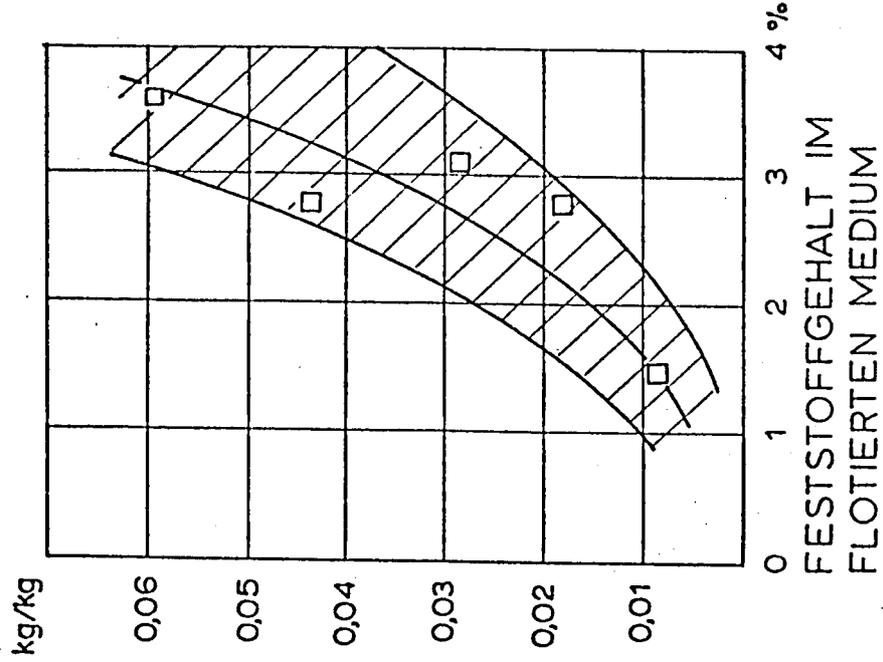
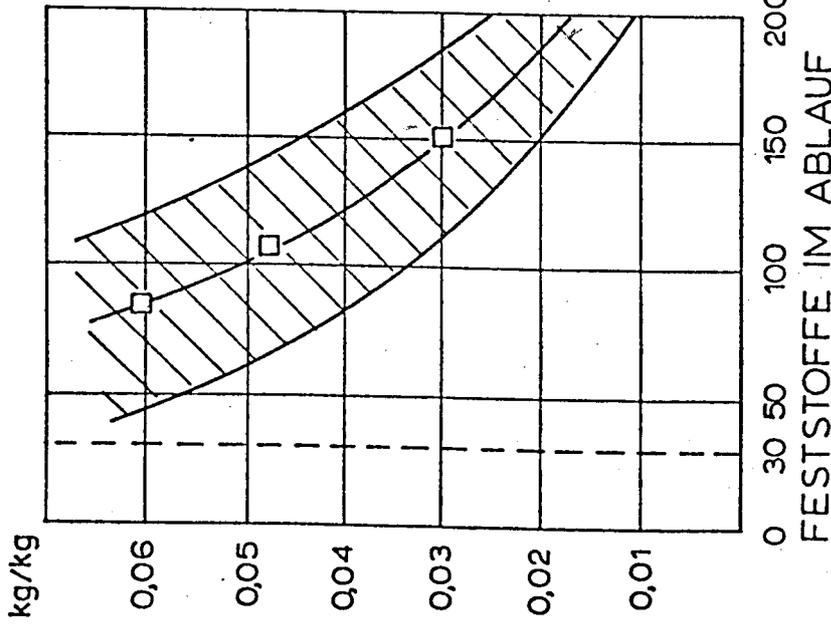
6.31 Allgemeines

Mit biologischen Abwasserreinigungsverfahren können gelöste und ungelöste organische Stoffe mit Hilfe von Mikroorganismen entfernt werden. Die entfernten organischen Verunreinigungen werden dabei in Zellsubstanz (Zuwachs an Mikroorganismen) und stabile Restprodukte (z.B. CO_2 , CH_4 usw.) umgewandelt. Die Mikroorganismen können dabei an festen Kontaktflächen haften (z.B. Tropfkörperverfahren) oder in dem zu reinigenden Abwasser schweben (Abwasserteiche, Belebungsverfahren und Faulverfahren). Die schwebenden Mikroorganismen können mit dem gereinigten Abwasser abfließen (kontinuierliche Fermentation, Abwasserteiche, Faulverfahren) oder im Kreislauf geführt werden (Belebungsverfahren, Faulverfahren mit Schlammrückführung).

Je nachdem ob bei der Abwasserreinigung gelöster Sauerstoff vorhanden ist, werden aerobe bzw. anaerobe Mikroorganismen beteiligt sein. Dabei sind folgende biochemische Vorgänge von besonderer Bedeutung:

Abb. 6-6

VERHÄLTNISS LUF T/FESTSTOFFE ZU LAUF



FLOTATION EINES ABWASSERS
 DER ZELLSTOFF- UND PAPIERERZEUGUNG

Aerober Zellaufbau

Aerober Zellabbau

Anaerobe saure Gärung

Anaerobe Methanfaulung

Algenbildung und Sauerstoff-
erzeugung.

Bei der biologischen Abwasserreinigung ernähren sich die Bakterien von den organischen Verunreinigungen des Abwassers. Sie vermehren sich und neue Zellsubstanz wird in Form von Bakterien (Baustoffwechsel) aufgebaut. Die für den aeroben Zellaufbau benötigte Energie wird im Energiestoffwechsel durch die Verbindung von C und O_2 zu CO_2 gewonnen.

Beim Zellaufbau (unbegrenztes Nährstoffangebot vorausgesetzt) werden etwa 60 bis 70 % des verwerteten organischen Kohlenstoffs in Zellsubstanz umgebaut und 30 bis 40 % wird zur Energieerzeugung verwendet. Aus 1 kg BSB_5 (bezogen auf gelöste Stoffe) werden etwa 0,5 bis 0,7 kg Bakterienmasse erzeugt, dafür werden etwa 0,5 kg O_2 verbraucht (Substrat-atmung). Die dabei gebildete organische Trockensubstanz enthält etwa 10 % Stickstoff und 2 % Phosphor. Damit sind für den aeroben Zellaufbau bezogen auf 1 kg BSB_5 etwa 0,05 kg Stickstoff und 0,01 kg Phosphor erforderlich. Sind nicht genügend Stickstoff- bzw. Phosphorverbindungen im Abwasser enthalten, so müssen diese künstlich zugesetzt werden oder die Reinigung wird entsprechend vermindert.

Gleichzeitig mit dem Baustoffwechsel wird zelleigene Substanz (z.B. eingelagerte Reservestoffe) in den Energiestoffwechsel einbezogen und durch Oxidation (Grundatmung) abgebaut. Bei geringem Nährstoffangebot kann es zu einem Gleichgewicht zwischen Zellaufbau und Zellabbau kommen bzw. die organischen Verunreinigungen werden nur in den Energie-

stoffwechsel einbezogen, um die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen aufrecht zu erhalten. Dabei werden insgesamt für 1 kg BSB₅ etwa 1,5 kg O₂ verbraucht.

Beim anaeroben biologischen Abbau werden zunächst die organischen Verunreinigungen in organische Säuren übergeführt. Die gebildeten organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure usw.) und der freiwerdende Schwefelwasserstoff können zu starken Geruchsentwicklungen führen (saure Gärung). Beim Abbau der organischen Säuren entstehen die geruchlosen Gase Methan und Kohlendioxid. Die beiden Stufen des anaeroben Umbaus können voneinander getrennt hintereinander verlaufen oder aber bei entsprechender technischer Steuerung (z.B. Faulverfahren) werden die gebildeten organischen Säuren sofort umgewandelt, sodaß keine Geruchsentwicklungen auftreten. Im Vergleich zum aeroben Zellaufbau wird unter anaeroben Verhältnissen nur wenig Zellschubstanz in Form von Säure- bzw. Methanbakterien aus der umgebauten organischen Substanz gebildet. Es kann angenommen werden, daß aus 1 kg BSB₅ (bezogen auf gelöste Stoffe) etwa 0,1 kg organische Trockensubstanz an Mikroorganismen entstehen.

Algen können bei Tageslicht Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle zum Zellaufbau verwerten. Der dabei frei werdende Sauerstoff dient den Bakterien zur Atmung.

Einflußfaktoren der biologischen Reinigung

Die aerobe und anaerobe Reinigung von Abwasser wird im wesentlichen von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Verhältnis Nährstoffe zu Mikroorganismen
- Art der Nährstoffe
- Kontakthäufigkeit Nährstoffe und Mikroorganismen
- Umweltbedingungen (Temperatur, pH, O₂, Giftstoffe).

Verhältnis Nährstoffe zu Mikroorganismen

Abb.
6-7

Die biologische Reinigung des Abwassers beruht vorwiegend auf enzymatischen Vorgängen. Es besteht eine Beziehung zwischen der Aktivität der Mikroorganismen (Vermehrungsrate, Sauerstoffverbrauch oder BSB_5 -Abbauleistung) und der im gereinigten Abwasser noch vorhandenen Nährstoffkonzentration (Konzentration an gelösten organischen Verunreinigungen oder BSB_5 der filtrierten Probe). Dabei entspricht der BSB_5 der gelösten Stoffe im vollständig durchmischten Reaktionsbecken dem BSB_5 des Ablaufes. Diese Beziehung gilt sinngemäß für alle drei aufgeführten Verfahren.

Die Kurve zeigt, je größer die Nährstoffkonzentration im gereinigten Abwasser umso größer ist die Aktivität der Mikroorganismen. Um einen geringen Ablauf- BSB_5 zu erhalten ist andererseits eine geringe Schlammaktivität oder BSB_5 -Abbauleistung der Mikroorganismen erforderlich. Die BSB_5 -Abbauleistung des belebten Schlammes entspricht dem Verhältnis abgebaute Nährstoffe (BSB_5 -Raumbelastung B_R x dem Wirkungsgrad der biologischen Reinigung) zu dem Trockengewicht der Mikroorganismen. Bei der Bemessung ist die Reinigungswirkung noch unbekannt und es wird von der Schlammbelastung B_{TS} , dem Verhältnis Nährstoffe ($B_R = S_o/t$) zu Mikroorganismen (Trockengewicht TS_R) ausgegangen.

Art der Nährstoffe

Die biologisch abbaubaren Substanzen in Zellstoffabwässern stammen aus Hemizellulosen, Zellulose und dem Kondensat der Eindampfungsanlage (vorwiegend Essigsäure), während die biologisch abbauresistenten Verbindungen Lignincharakter aufweisen. Ob und wie weit in einem Abwasser biologisch abbaubare Substanzen vorhanden sind, kann aus der Gegenüberstellung von COD, TOC und BSB_5 ersehen werden. Je größer der Anteil an BSB_5 desto mehr biologisch abbaubare Verbindungen dürften enthalten sein.

BSB₅ - ABBAULEISTUNG DER MIKROORGANISMEN

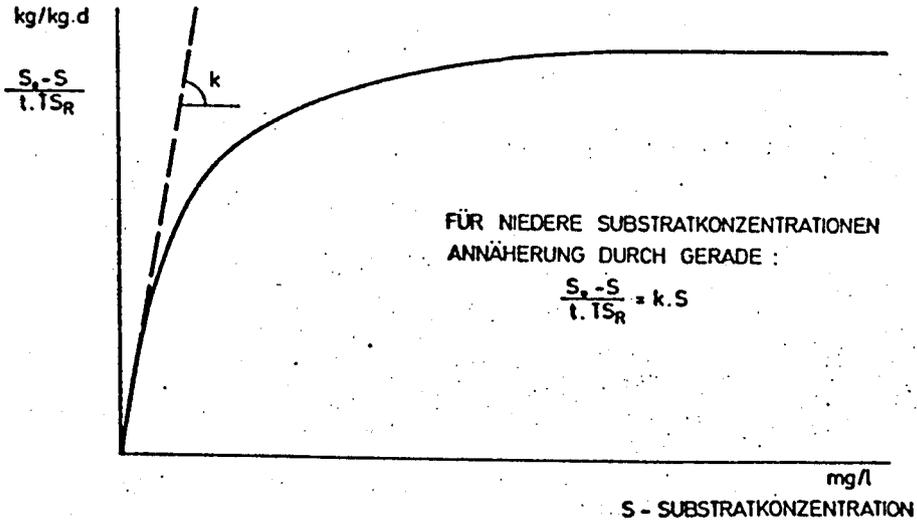


Abb. 6-7

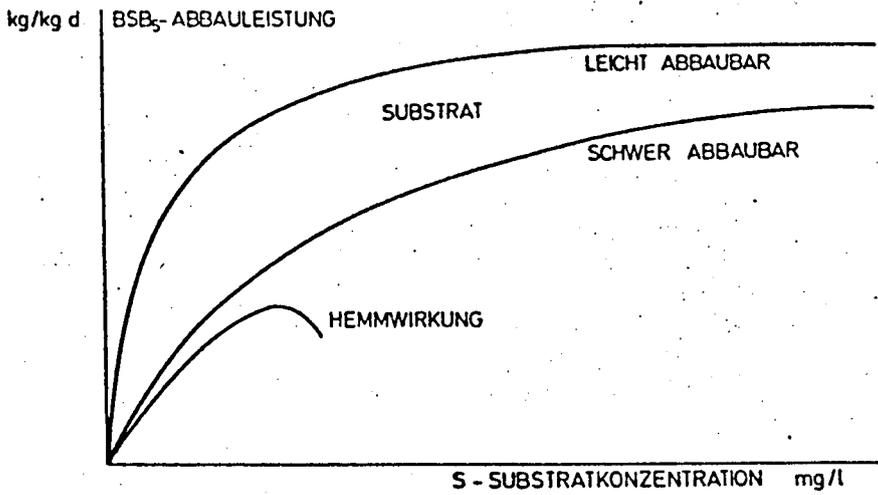


Abb. 6-8

VERÄNDERUNG DES pH-WERTES BEIM BELVERFAHREN

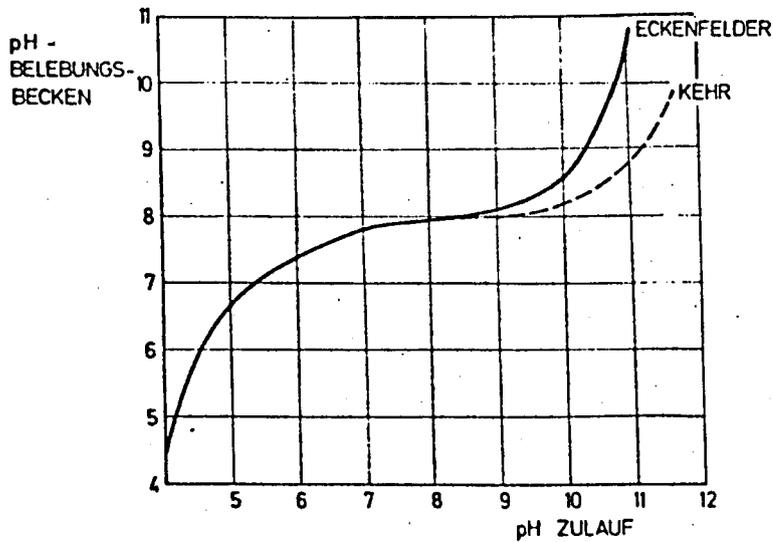


Abb. 6-9

Abb.
6-8

Bei Zellstoffabwässern werden die organischen Verunreinigungen aus dem Kondensat schneller biologisch abgebaut als die übrigen Verunreinigungen. Insgesamt wird die Kurve zwischen BSB_5 -Ablauf und Schlammabbauleistung flacher als bei häuslichem Abwasser verlaufen. Wie weit manche Abwasserbestandteile eine Hemmwirkung ausüben, (z.B. aus der Chlorierungsstufe der Bleicherei) muß im Einzelfall untersucht werden. Bei schwer abbaubaren Verunreinigungen und ausgeprägter Hemmwirkung ist eine geringe Schlammbelastung (lange Belüftungszeit und möglichst hohe Schlammkonzentration) zweckmäßig.

Zellstoffabwässer haben meist bei einem hohen BSB_5 einen geringen Stickstoff- und Phosphorgehalt. Es ist also kein Nährstoffgleichgewicht C:N:P für das Wachstum von Mikroorganismen vorhanden. Bei hoher Schlammbelastung (Verhältnis Nährstoffe : Mikroorganismen groß) überwiegt Baustoffwechsel gegenüber Energiestoffwechsel, das heißt, die organischen Verunreinigungen werden vorwiegend in Zellschubstanz umgewandelt, die aus dem Abwasser entfernt werden muß. Es sind in diesem Fall relativ große Mengen an Stickstoff und Phosphor zuzugeben. Dem gegenüber überwiegt bei niedriger Schlammbelastung der Energiestoffwechsel, das heißt, die organischen Verunreinigungen werden vorwiegend oxidiert und es wird nur eine geringe Menge an Zellschubstanz produziert. Es braucht jetzt entsprechend weniger Stickstoff bzw. Phosphor zugegeben werden.

Kontakthäufigkeit Nährstoffe und Mikroorganismen

Eine intensive Mischung begünstigt die biologischen Prozesse. Die Mikroorganismen kommen häufiger mit den Nährstoffen in Kontakt und die Restprodukte werden beschleunigt abgeführt. Bei vollständiger Mischung sind im gesamten System gleichartige Nährstoffverhältnisse vorhanden. Die Schwankungen der Nährstoffkonzentrationen sind gering, sodaß sich der

Enzymmechanismus der Bakterien den relativ konstanten Bedingungen anpassen kann. Günstig wirkt sich die Mischung bei Konzentrationsstößen aus.

Umweltbedingungen

Temperatur

Alle biochemischen Prozesse verlaufen bei höherer Temperatur schneller. Dies bedeutet, daß bei gleicher Nährstoffkonzentration im Ablauf bei höherer Temperatur eine größere Abbauleistung der Mikroorganismen vorhanden ist. Demnach ist im Sommer die Reinigungswirkung besser als im Winter. Dies gilt vor allem dann, wenn das Verhältnis Nährstoffe zu Mikroorganismen relativ groß ist und das Abwasser in der Reinigungsanlage im Winter stark auskühlt. Besonders empfindlich gegenüber niedrigen Temperaturen sind Methanbakterien. Es empfiehlt sich deshalb, Abwasserfaulanlagen zu beheizen.

pH-Wert

Die Mehrzahl der Bakterienarten haben bei pH-Werten zwischen 7,0 und 8,5 ihre optimale Aktivität. Weicht der pH-Wert des Abwassers in der Reinigungsanlage davon ab, so ist eine geringere Abbauleistung der Mikroorganismen und damit ein höherer End-BSB₅ die Folge.

Abb.
6-9

Durch das bei der biologischen Reinigung entstehende Kohlendioxid kann ein hoher pH-Wert des Abwassers herabgesetzt werden. Besonders vorteilhaft wirkt sich hier ein geringes Nährstoff-Mikroorganismen-Verhältnis aus wo durch den weitgehenden Zellabbau die Kohlendioxidproduktion besonders groß ist.

Beruhet der niedrige pH-Wert des zufließenden Abwassers einer Sulfitzellstoffabrik nur auf organischen Säuren (z.B. Essigsäure aus dem Kondensat), so wird durch Abbau der organischen Säuren innerhalb der Reinigungsanlage der pH-Wert zum Neutralwert verschoben. Ist der niedrige pH-Wert auf Mineralsäuren zurückzuführen, so ist eine vorherige Neutralisation durchzuführen.

Ist das zufließende Abwasser sauer oder alkalisch so ist in jedem Fall eine geringe Schlammbelastung (Verhältnis Nährstoffe : Mikroorganismen klein) zweckmäßig. Bei der langen Belüftungszeit werden pH-Wert-Schwankungen weitgehend ausgeglichen, organische Säuren abgebaut, Laugen durch CO_2 -Produktion abgebunden und eine relativ gleichmäßige Ablaufkonzentration erreicht.

Besonders empfindlich gegenüber niedrigen pH-Werten sind Methanbakterien.

Wieweit eine Neutralisierung des Zellstoffabwassers vor der biologischen Reinigung erforderlich ist, muß in jedem Einzelfall untersucht werden.

Sauerstoffgehalt

Soll die Abwasserreinigung im aeroben Bereich, also auf oxidativem Wege, erfolgen, muß die Sauerstoffaufnahme von der Wasseroberfläche und durch Algentätigkeit (Abwasserteiche) oder die künstliche Sauerstoffzufuhr größer sein als der Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen. Wird im anaeroben Bereich eine Methanfaulung angestrebt, so ist gelöster Sauerstoff schädlich.

Sauerstoffverbrauch

Bei der aeroben biologischen Reinigung benötigen die Mikroorganismen im Rahmen des Energiestoffwechsels Sauerstoff für den Zellaufbau (Substratatmung) und für die Oxidation von Zellbestandteilen (Grundatmung). Bei hoher Schlammbelastung wird der Sauerstoff vorwiegend für den Zellaufbau verwendet. Bei geringer Schlammbelastung überwiegt der Sauerstoffverbrauch der Grundatmung gegenüber der Substratatmung.

Da bei den Zellstoffabwässern kein Überschuß an Stickstoffverbindungen vorhanden ist, wird kein Sauerstoff zusätzlich für die Oxidation von Stickstoffverbindungen erforderlich (Umwandlung von Ammoniak und organischen Stickstoff in Nitratstickstoff).

SAUERSTOFFVERBRAUCH UND BSB₅-ABBAULEISTUNG

(OHNE N- OXIDATION)*

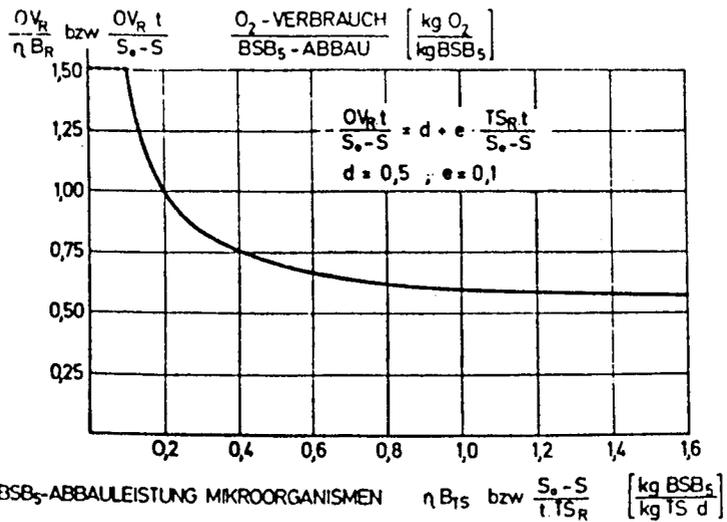


Abb. 6-10

ÜBERSCHUSS-SCHLAMMPRODUKTION UND BSB -ABBAULEISTUNG

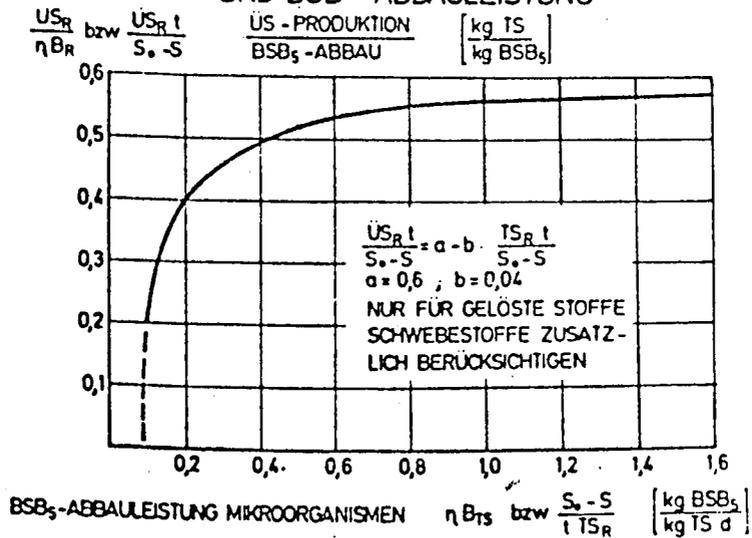
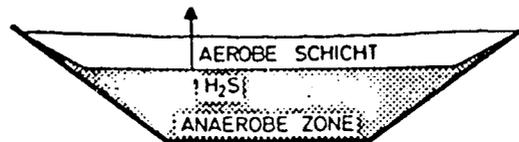
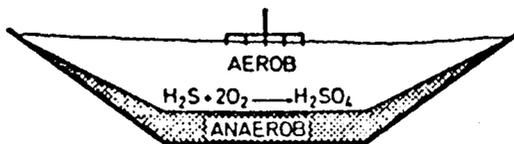


Abb. 6-11

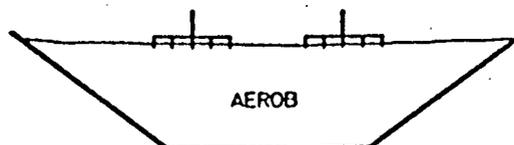
ABWASSERTEICHE



UNBELÜFTETER AEROB-ANAEROBER ABWASSERTEICH



BELÜFTETER AEROB-ANAEROBER ABWASSERTEICH



BELÜFTETER AEROBER ABWASSERTEICH

Abb. 6-12

Produktion an Mikroorganismen

Abb.
6-11

Die Produktion an Bakterienmasse ist abhängig vom Verhältnis Baustoffwechsel zu Energiestoffwechsel. Sie läßt sich berechnen aus der Menge an Mikroorganismen die beim Zellaufbau gebildet, vermindert durch die Zellsubstanz, die in den Energiestoffwechsel einbezogen und im Rahmen der Grundatmung oxidiert wird. Der Zellabbau macht sich allerdings erst bei geringen Schlammbelastungen bemerkbar. Theoretisch läßt sich die Schlammbelastung berechnen, wo Zellaufbau und Zellabbau im Gleichgewicht sind bzw. die gesamte abbaubare organische Substanz nur in den Betriebsstoffwechsel einbezogen wird und kein Überschußschlamm mehr anfallen dürfte. Allerdings wird ein Teil der gebildeten Zellsubstanz nicht abbaubar sein und muß aus dem System entfernt werden.

Die Schlammbelastung, bei der kaum Überschußschlamm anfällt, dürfte bei etwa 0,04 bis 0,08 kg BSB₅/kg Trockensubstanz u. Tag liegen. Sie verändert sich mit Art und Temperatur des Abwassers.

Der aus den Schwebestoffen des Rohabwassers entstehende Überschußschlamm ist getrennt zu erfassen. Will man nur wenig Schlamm aus der biologischen Stufe entfernen, so ist es zweckmäßig, vor der biologischen Stufe eine möglichst weitgehende Feststoffabscheidung durchzuführen. Dies empfiehlt sich besonders, wenn der hier abgeschiedene Schlamm in irgendeiner Form wiederverwertet werden kann.

Die biologische Reinigung des Zellstoffabwassers selbst kann in einem Verfahrensschritt oder mehreren Stufen erfolgen. Zur Zeit können zur biologischen Abwasserreinigung angewendet werden:

Abwasserteiche

Hochbelastete aerobe Fermenter

Belebungsverfahren

Tropfkörper

Faulverfahren

6.32 Abwasserteiche

Abb. Bei der Reinigung des Zellstoffabwassers in Abwasser-
6-12 teichen können folgende Modifikationen zur Anwendung
kommen:

Unbelüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche

Belüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche

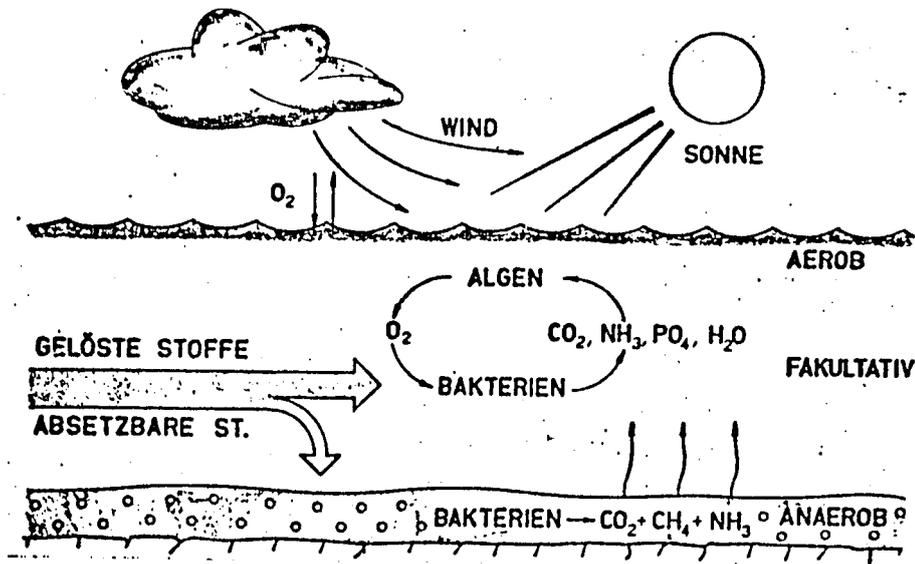
Belüftete aerobe Abwasserteiche

6.321 Unbelüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche

Abb. Beim unbelüfteten Teich erfolgt der Abbau der organischen
6-13 Verunreinigungen hauptsächlich durch Bakterien. Das als
Restprodukt entstehende CO_2 wird verwertet und dabei Sauer-
stoff ausgeschieden. Der Sauerstoff wird wiederum von den
Bakterien zur Atmung ausgenutzt. Absetzbare Schwebestoffe
und überschüssige Bakterienmasse lagern sich am Boden des
Teiches ab und gehen zunächst in saure Gärung über. Die
hierbei entstehenden Restprodukte, organische Säuren und
Schwefelwasserstoff, sammeln sich in den tieferen Teich-
zonen an, werden oxidativ abgebaut bzw. entweichen in die
Atmosphäre. Da im oberen Teil des Teiches gelöster Sauer-
stoff vorhanden ist und im unteren Teil anaerobe Verhält-
nisse vorliegen, handelt es sich um einen aerob-anaeroben
Teich. Durch die Massenentwicklung von Algen hat das Ab-
wasser derartiger Teiche meist eine Vegetationsfärbung an-
genommen.

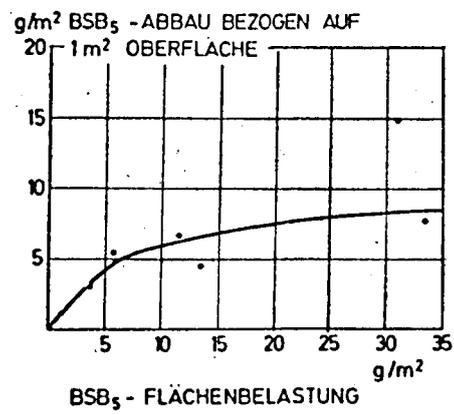
Ist der Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen größer als
die Sauerstoffaufnahme durch die Wasseroberfläche und durch
die Stoffwechsellätigkeit der Algen, so wird der gesamte
Teich anaerob. Durch Serienschaltung von mehreren Teichen

Abb. 6-13



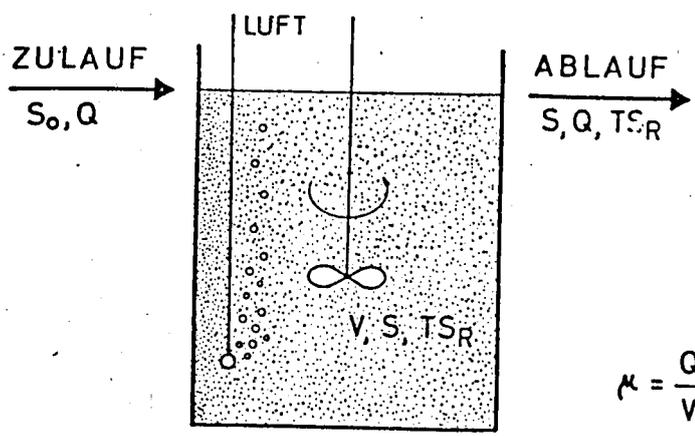
UNBELÜFTETE TEICHE
(ZELLSTOFF U. PAPIER)

Abb. 6-14



KONTINUIERLICHE FERMENTATION

Abb. 6-15



$$\mu = \frac{Q \cdot TS_R}{V \cdot TS_R} = \frac{1}{t}$$

und Rückpumpen des gereinigten Abwassers aus dem letzten Teich in den ersten Teich lassen sich Geruchsentwicklungen weitgehend vermeiden.

Abb. 6-14 Für Zellstoff- und Papierabwässer wurde in den USA ermittelt, daß bis zu einer Belastung von $5 \text{ g BSB}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ bzw. $50 \text{ kg BSB}_5/\text{ha} \cdot \text{d}$ die Reinigungswirkung 80-90 % betrug. Bei höherer Belastung steigt die auf die Oberfläche bezogene Abbauleistung im Mittel nur wenig über $5 \text{ g BSB}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ an. Es wird angenommen, daß hier die Sauerstoffaufnahme der begrenzende Faktor ist.

Der Vorteil der unbelüfteten Abwasserteiche liegt im einfachen Betrieb. Durch den internen Kreislauf Zellaufbau und Zellabbau bleiben die Nährstoffe im System, vermutlich wird sogar etwas Stickstoff aus der Luft aufgenommen, so daß keine Nährstoffe künstlich zugesetzt werden brauchen. Eine gesonderte Schlammbehandlung ist nicht erforderlich.

Besonders nachteilig ist der große Flächenbedarf. Für ein Sulfitzellstoffwerk mit einer täglichen Produktion von 150 t, einer geschätzten spezifischen BSB_5 -Fracht (nach Umstellung auf Magnesium-Sulfit und Chemikalienrückgewinnung) von 100 kg/t (bzw. $15.000 \text{ kg BSB}_5/\text{d}$) und einem spezifischen Wasserverbrauch von $300 \text{ m}^3/\text{t}$ (täglicher Gesamtverbrauch $45.000 \text{ m}^3/\text{d}$) ist eine gesamte Teichfläche von 300 ha und bei 1,5 m Wassertiefe ein Gesamtvolumen von 4,5 Mio. m^3 erforderlich. Die theoretische Aufenthaltszeit des Abwassers in den Teichen beträgt dann 100 Tage. Dieser große Flächenbedarf dürfte die Anwendung von unbelüfteten Abwasserteichen in Österreich ausschließen. Weitere Nachteile sind: Gefahr der Geruchsentwicklung, geringe Steuerungsmöglichkeit, schlechte Reinigungswirkung besonders im Winter durch Auskühlen der Teiche und ungünstige lichtklimatische Verhältnisse.

Unbelüftete Abwasserteiche sind vor allem in Amerika weit verbreitet. So haben nach Gillespie (1970) etwa 40 amerikanische Sulfitzellstoffwerke unbelüftete Abwasserteiche.

6.322 Belüftete aerob-anaerobe Abwasserteiche

Beim belüfteten aerob-anaeroben Abwasserteich wird die Sauerstoffzufuhrleistung der Belüfter so bemessen, daß sie den gesamten Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen decken kann. Die Mischungsenergie der Belüfter reicht allerdings nicht aus, um die während der biologischen Reinigung gebildeten Mikroorganismen voll in der Schwebelage zu halten. Sie lagern sich daher an der Teichsohle ab und werden hier anaerob abgebaut (anaerobe-saure Gärung). Die dabei gebildeten anaeroben Restprodukte werden im aeroben Bereich des Teiches oxidiert.

Die Mischungsenergie der Belüfter ist ausreichend um eine annähernd gleiche chemische Zusammensetzung des Abwassers in den Teichen zu bewirken. Durch die Absetzvorgänge, die trotz der Belüftung eintreten, stellt sich etwa ein Feststoffgehalt von 50 mg/l im Abwasser des Teiches ein. Dieser Feststoffgehalt ist unabhängig von der Konzentration des Zulaufes. Geht man davon aus, daß bei belüfteten Abwasserteichen und beim Belebungsverfahren bei gleichem Verhältnis Nährstoffe zu Mikroorganismen (Schlammbelastung B_R/TS_R bzw. $S_o/t \cdot TS_R$) die gleiche Ablaufkonzentration erzielt wird (gleiche Temperatur vorausgesetzt), so läßt sich die zulässige BSB-Raumbelastung bzw. die erforderliche Aufenthaltszeit berechnen. Wird eine zulässige Schlammbelastung von 0,4 kg BSB₅/kg TS . d angenommen, so ergibt sich bei einem Trockengewicht von 0,05 kg/m³ die zulässige BSB-Raumbelastung von 0,02 kg/m³.d. Bei einem BSB₅ des Zulaufes von 100:300 = 0,33 kg/m³ errechnet sich eine Aufenthaltszeit des Abwassers von etwa 16 Tagen. Für ein Zellstoffwerk von 150 t würde damit das erforderliche Teichvolumen immer noch 750.000 m³ und die Oberfläche bei 3 m Wassertiefe 25 ha betragen.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen wiederum im einfachen Betrieb. Da die Nährstoffkomponenten Stickstoff und Phosphor im Kreislauf bleiben (z.B. Rücklösung aus dem Schlamm),

brauchen nach Gehm (1972) keine Nährsalze zugegeben werden. Der geringe Schwebstoffgehalt des abfließenden Abwassers (50 mg/l entsprechen 10 bis 15 mg/l BSB₅) beeinträchtigt die Reinigungswirkung nur gering. Werden die Schwebestoffe des zufließenden Abwassers vor der biologischen Reinigung entfernt, so entstehen keine zusätzlichen Kosten für die Schlammbehandlung der biologischen Stufe. Der Schlammzuwachs im Teich würde bei einer Jahresproduktion von 50.000 t Zellstoff spezifische BSB₅-Fracht 100 kg/t und spezifischem Überschußschlammanfall von 0,1 kg/kg BSB₅ bei 500 t/a Feststoffe bzw. bei 2.000 m³/a Schlamm liegen. Also erst nach 30 Jahren Betriebszeit würde der Abwasserteich zu 10 % mit Schlamm gefüllt sein.

Die einfache Erdbauweise der Teiche bedingt nur geringe Einheitskosten. Der sich an der Beckensohle ablagernde Schlamm führt bald zu einer gewissen Selbstabdichtung. (Die Teiche dürfen allerdings nicht über einem Grundwasserstrom erstellt werden, der zur Wasserversorgung dient.) Zur Belüftung können schwimmende Oberflächenbelüfter eingesetzt werden, sodaß hierfür keine zusätzlichen Baukosten entstehen.

Die Betriebskosten werden hauptsächlich durch den Energiebedarf der Belüfter entstehen. Bei einem BSB₅ des Zulaufes von 330 mg/l wird für 1 m³ Abwasser ein Energieverbrauch von 0,3 kWh geschätzt.

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt wiederum im großen Flächenbedarf. Der Prozeß kann nur schlecht gesteuert werden und ist sehr temperaturempfindlich (Auskühlen im Winter). Diese Nachteile dürften die Anwendung von belüfteten aerob-anaeroben Abwasserteichen in Österreich stark einschränken.

6.323 Belüftete aerobe Abwasserteiche

Beim belüfteten aeroben Teich ist die Mischungsenergie so groß, daß die bei der biologischen Reinigung gebildeten Mikroorganismen in der Schwebelage gehalten werden. Die kritische Energie, von der ab Schwebestoffe absinken, ist abhängig von den Abmessungen des Teiches (Oberfläche und Tiefe), dem Belüfterabstand, der Belüfterart und der Umfangsgeschwindigkeit des Belüfters. Nach den Untersuchungen von Edde (1970) und Fleckseder (1971) an amerikanischen Abwasserteichen wird ein spezifischer Energieeinsatz von 4 bis 6 Watt/m³ Teichinhalt benötigt, um für eine vollständige Durchmischung zu sorgen und die Feststoffe am Absetzen zu hindern.

Abb. 6-15 Belüftete aerobe Abwasserteiche entsprechen in ihrem Reinigungsvorgang der kontinuierlichen Fermentation ohne Rezirkulation. Bei entsprechend langer Belüftungszeit werden die gelösten organischen Verunreinigungen weitgehend in Zellsubstanz umgewandelt (Baustoffwechsel). Die gebildete Zellsubstanz kann angenähert mit 50 % des BSB₅-Zulaufes angenommen werden. Damit vereinfacht sich die Beziehung

$$B_{TS} = \frac{S_0}{t \cdot TS_R} \text{ zu } B_{TS} = \frac{S_0}{t \cdot 0,5 S_0},$$

$$\text{die mit } B_{TS} = \frac{1}{0,5 t} \text{ identisch ist.}$$

Damit ist die Schlammbelastung unabhängig von der Konzentration des Zulaufes und hängt nur noch von der Belüftungszeit ab. Ein konzentriertes Abwasser würde danach die gleiche Belüftungszeit erfordern wie ein dünnes Abwasser. Wird von einer zulässigen Schlammbelastung $B_{TS}=0,4 \text{ kg/kg.d}$ ausgegangen, so errechnet sich die erforderliche Belüftungszeit zu

$$t = \frac{1}{0,5 \cdot 0,4} = 5 \text{ Tagen.}$$

Wenn das gesamte Abwasser eines Zellstoffwerkes im belüfteten aeroben Teichen behandelt werden soll, muß das Teichvolumen 230.000 m³ bzw. 8 ha betragen. Damit alle gebildeten Organismen in der Schwebelage gehalten werden, müssen bei 5 Watt/m³ etwa 0,60 kWh/m³ Abwasser aufgewendet werden. Dies ist wesentlich mehr als nur für die Sauerstoffversorgung erforderlich sein würde. In diesem Fall wird es sich daher lohnen, durch innerbetriebliche Maßnahmen den Wasserverbrauch soweit als möglich zu senken bzw. Teilströme, die nur gering organisch verunreinigt sind, nicht über die Abwasserteiche zu leiten. Wenn die zu reinigende Abwassermenge auf 200 m³/t Zellstoff vermindert werden kann, wird ein entsprechend geringeres Teichvolumen und ein geringerer Energieaufwand erforderlich.

Abb.
6-16

Auch bei diesen Verfahren ist der einfache Betrieb von Vorteil. Bei der Aufenthaltszeit von 5 Tagen werden alle Stoßbelastungen gut abgepuffert. Da die gebildeten Mikroorganismen nicht im Kreislauf geführt werden, braucht auf gute Flockungseigenschaften der Bakterien keine Rücksicht genommen zu werden.

Nachteilig ist auch hier der immer noch große Flächenbedarf. Infolge der kurzen Belüftungszeit der Mikroorganismen von 5 Tagen ist der aerobe Zellabbau relativ gering und der Schwebstoffgehalt des aus dem Teich abfließenden Abwassers etwa $0,5 \times 330 = 165$ mg/l hoch. So beträgt der BSB₅ allein aus den abfließenden Schwebestoffen $0,3 \times 165 = 50$ mg/l. Diese Schwebestoffe sind daher in einem Nachklärbecken von z.B. 5.000 m³ bzw. in einem Nachklärteich mit etwa 1 Tag Aufenthaltszeit zurückzuhalten. Der hier anfallende Schlamm muß noch gesondert beseitigt werden, wofür zusätzliche Kosten entstehen.

Da die Abwasserreinigung hauptsächlich über den Baustoffwechsel erfolgt, sind Stickstoff- und Phosphorsalze zum Ausgleich des Verhältnisses C:N:P zuzugeben. Es wird ange-

BELÜFTETE TEICHE
(ZELLSTOFF U. PAPIER)

Abb.
6-16

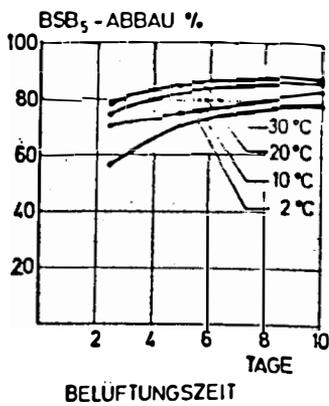
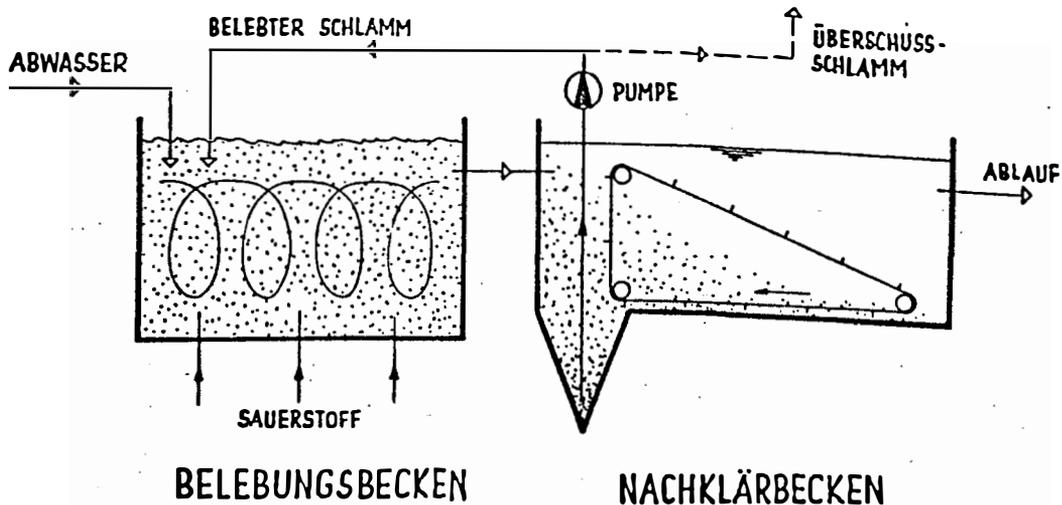
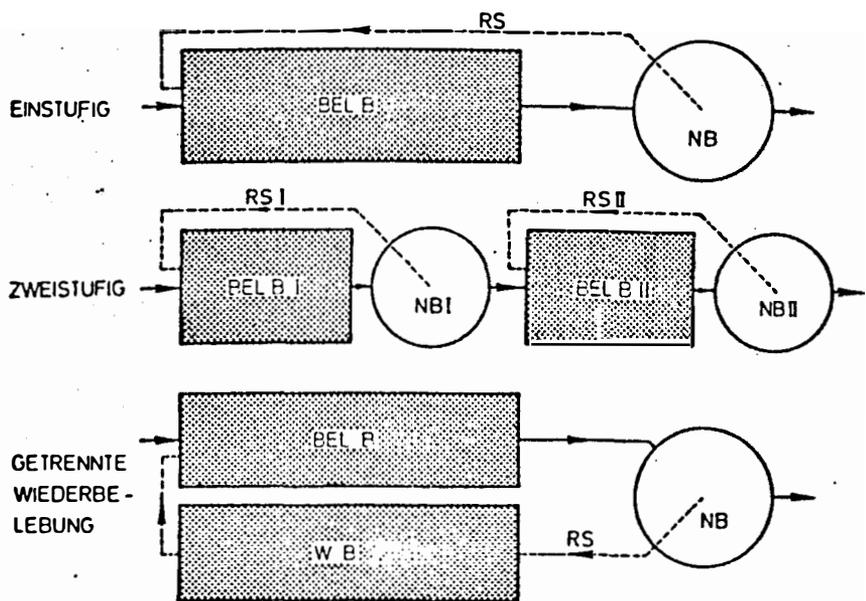


Abb.
6-17



BELEBUNGSVERFAHREN - PRINZIP

Abb.
6-18



nommen, daß für 1 kg BSB₅ etwa 0,04 kg N und 0,01 kg P erforderlich sind (bzw. für 1 m³ Abwasser 12 g N und 3 g P).

Weitere Nachteile des Verfahrens sind die geringe Steuerungsmöglichkeit und der negative Einfluß von niedrigen Temperaturen.

Auch dieses Verfahren dürfte durch den großen Flächenbedarf für österreichische Verhältnisse wenig geeignet sein.

Belüftete Abwasserteiche sind bisher bei 17 amerikanischen Sulfatzellstoffwerken eingesetzt und werden dort vorwiegend für eine Belüftungszeit von 5 Tagen bemessen.

6.33 Hochbelastete aerobe Fermenter

Der hochbelastete aerobe Fermenter entspricht dem belüfteten aeroben Abwasserteich, nur daß hier die Vorgänge unter Ausnutzung optimaler Temperatur (meist handelt es sich um einen geschlossenen Behälter) und intensiver Belüftung auf kleinstem Raum konzentriert sind. Infolge der optimalen Umweltbedingungen kann mit einer geringen Belüftungszeit, die nur wenig unter der Ausschwemmrate der Mikroorganismen (Wachstumsrate) liegt, gearbeitet werden. Auch hier beträgt die beim Baustoffwechsel gebildete Zellsubstanz etwa 50 % des zufließenden BSB₅. Bei einer minimalen Belüftungszeit von 0,5 Tagen beträgt die Schlammbelastung $B_{TS} = 10,5 \cdot 0,5 = 4$ kg BSB₅/kg Trockensubstanz .d. Da auch hier keine Mikroorganismen im Kreislauf geführt werden, braucht auf die Flockungseigenschaften der gebildeten Zellsubstanz keine Rücksicht genommen zu werden. Beim Vorherrschen des Baustoffwechsels ist der spezifische Sauerstoffverbrauch relativ gering (etwa 0,6 kg O₂/kg BSB₅).

Von Nachteil ist, daß bei der relativ hohen Schlammbelastung und der kurzen Kontaktzeit nur biologisch leicht abbaubare Verbindungen in Zellsubstanz umgewandelt werden. Das Verfahren erscheint vorwiegend für Konzentrate (z.B.

Kondensate der Eindampfungsanlagen) geeignet. Bei einem BSB_5 des Kondensates von 10.000 mg/l beträgt die BSB_5 -Raumbelastung $10:0,5 = 20 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Nur sollten die Konzentrate möglichst gleichmäßig in Beschaffenheit und Menge anfallen.

Die Reinigungswässer der Eindampferkolonnen dürfen daher nicht mit einbezogen werden. Außerdem ist das System gegenüber Giftstößen empfindlich. Die zufließenden Abwässer müssen vorher neutralisiert und mit für den Zellaufbau erforderlichen stickstoff- und phosphorhaltigen Nährsalzen versehen werden. Da hauptsächlich Zellaufbau vorliegt, ist der Bedarf relativ hoch.

Die gebildete Biomasse ist mit dem Schlamm aus der zweiten biologischen Stufe gemeinsam zu behandeln.

Die hochbelastete aerobe Fermentation wird bei Zellstoffabwässern zur Verhefung von entgaster Dünnlauge (Sulfitverfahren) eingesetzt. In einem Schweizer Sulfitzellstoffwerk wird das Brüdenkondensat zusammen mit der Dünnlauge verheft. Die Inhaltsstoffe werden so zu einer verkaufbaren Zellschubstanz - Hefe - umgewandelt.

In Österreich dürfte der hochbelastete aerobe Fermenter nur in Sonderfällen (bei Platzmangel) oder wenn eine sichere Absatzmöglichkeit für die produzierte Hefe besteht, eingesetzt werden.

6.34 Belebungsverfahren

Für die Reinigung von Zellstoffabwasser kommen folgende Varianten des Belebungsverfahrens in Frage:

Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung

Belebungsverfahren

Zweistufiges Belebungsverfahren

Der wesentliche Unterschied zum belüfteten Abwasserteich und zum hochbelasteten aeroben Fermenter besteht darin, daß die während der biologischen Reinigung gebildeten Mikroorganismen im Kreislauf geführt werden. Ist der angestrebte Schlammgehalt (TS_R) erreicht, so wird der Zuwachs an Mikroorganismen als Überschussschlamm beseitigt. Belebungsbecken und Nachklärbecken bilden daher eine Verfahrenseinheit und sind durch die Rücklaufschlammpumpe miteinander verbunden. Durch diese Betriebsweise kann bei einer Abwasseraufenthaltszeit von Stunden eine Mikroorganismenaufenthaltszeit (Schlammalter) von Tagen erzielt werden.

Abb.
6-17

Neben den Umwandlungsvorgängen im Belebungsbecken (biologische Reinigung) sind jedoch die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes (Mikroorganismen) für das Verfahren von großer Bedeutung. Der belebte Schlamm muß sich vom gereinigten Abwasser im Nachklärbecken rasch abtrennen (Aufenthaltszeit 2-4 Stunden). Fadenförmiges Bakterienwachstum mit schlechten Flockungseigenschaften kann daher den Prozeß beeinträchtigen.

6.341 Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung

Beim Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung (auch Langzeitbelebungsanlage bezeichnet) wird angestrebt, möglichst die organischen Verunreinigungen direkt im Energiestoffwechsel zu oxidieren. Die Überschussschlammproduktion soll gering gehalten werden (Gleichgewicht Zellaufbau - Zellabbau) und der abgezogene Überschussschlamm soll weitgehend fäulnisunfähig sein. Um ein hohes Schlammalter zu erreichen, ist es wichtig, daß die Schwebestoffe des Rohabwassers durch Vorbehandlung (Absetzen mit chemischer Flockung) weitgehend entfernt werden.

Ein Gleichgewicht zwischen Zellaufbau und Zellabbau dürfte bei einer Schlammbelastung $B_{TS} = 0,07 \text{ kg/kg.d}$ angenähert erreicht werden. Bei einem Schlammgehalt im Belebungsbecken

von $3,6 \text{ kg/m}^3$ würde die BSB-Raumbelastung $0,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und die Belüftungszeit 1,33 Tage betragen. Für das Zellstoffwerk von 150 t/Tag Produktion werden damit Belebungsbecken von 60.000 m^3 Nutzinhalt bzw. 2 ha Oberfläche erforderlich. Der Nutzinhalt der Nachklärbecken sollte 7.000 m^3 umfassen.

Der Vorteil des Verfahrens liegt im einfachen Betrieb und der hohen Reinigungswirkung. Bei der langen Kontaktzeit werden auch langsam abbaubare Verbindungen teilweise entfernt. Auch ist bei der geringeren Schlammbelastung der Temperatureinfluß auf die Reinigungswirkung klein. Bei der geringen Überschußschlammproduktion sind für 1 kg BSB₅ nur etwa $0,015 \text{ kg N}$ und $0,003 \text{ kg P}$ (bzw. 5 g N/m^3 und 1 g P/m^3) erforderlich. Der Energieverbrauch dürfte bei $0,3 \text{ kWh/m}^3$ liegen. Bei einer Überschußschlammproduktion von $0,2 \text{ kg Trockensubstanz/kg BSB}_5$ fallen täglich 3 t Feststoffe an Überschußschlamm an, die beseitigt werden müssen.

Bei der langen Aufenthaltszeit von 1,3 Tagen ist eine gute Abpufferung gegenüber Konzentrationsstößen gewährleistet. Wie weit bei Sulfitzellstoffabwässern eine vorherige Neutralisation der sauren Kondensate erforderlich ist, bleibt Untersuchungen im Einzelfall vorbehalten. Es ist denkbar, daß sich durch den Abbau der organischen Säuren ein günstiger pH-Wert einstellt. Die niedrige Schlammbelastung dürfte sich auch positiv auf die Flockungseigenschaften des belebten Schlammes auswirken. Erfahrungsgemäß tritt bei geringen Schlammbelastungen ein fadenförmiges Bakterienwachstum weniger in Erscheinung als bei mittleren und höheren Schlammbelastungen.

Die Baukosten für die relativ großen Beckenvolumen können durch eine einfache Bauweise, mit niedrigen Einheitskosten, im erträglichen Rahmen gehalten werden. Durch die relativ hohe Schlammichte im Belebungsbecken von 3 bis 4 kg m^3 Trockengewicht wird bald eine vollständige Selbstdichtung

erfolgen. Um die Baukosten niedrig zu halten, sollten die Becken über dem Grundwasserspiegel erstellt werden. Von Nachteil ist, daß gegenüber den Abwasserteichen zusätzlich Nachklärbecken, Rücklaufschlammpumpe und ein gut flockender belebter Schlamm erforderlich sind. Der Flächenbedarf ist größer als bei normalen Belebungsanlagen und bei zweistufigen Belebungsanlagen.

Der Flächenbedarf hält sich jedoch für viele Werke im erträglichen Rahmen. Es ist daher anzunehmen, daß das Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung zukünftig für österreichische Sulfit- und Sulfatzellstoffwerke dank der hohen Reinigungswirkung, Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit besonders geeignet ist. Es sind schon weit über 1000 Belebungsanlagen mit Schlammstabilisierung für häusliches und industrielle Abwässer in Betrieb, sie sind jedoch bisher noch nicht für Zellstoffabwässer eingesetzt worden. Versuche im technischen Maßstab wurden jedoch von Hiddenheimo (1970, 1971) von 1968-1971 mit Abwässern von Sulfatzellstoffwerken in Finnland durchgeführt. Die Versuchsanlage bestand aus einem Belebungsbecken mit 250 m³ und Nachklärbecken von 60 m³. Das System arbeitet mit 2 Nachklärbecken, die intermittierend als Teil des Belebungsbeckens (Rücklaufschlammförderung) bzw. als Nachklärbecken arbeiten.

In den Jahren 1968 und 1969 war die Versuchsanlage bei einem Sulfatzellstoffwerk (integrierter Betrieb), der ungebleichte Papiere produziert, aufgestellt. Das Abwasser stammt vorwiegend aus der Sortierung, den Papiermaschinen und den Kondensaten. Infolge des hohen spezifischen Wasserverbrauchs war die Zulaufkonzentration gemessen am BSB₅ (92 mg/l) relativ niedrig. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei ungebleichtem Sulfatzellstoffabwasser ohne vorherige Neutralisation bei geringer Phosphatzugabe (0,003 kg P/kg BSB₅) auch bei niedrigen Temperaturen eine gute Reinigungswirkung (im Mittel 85 %) erreicht wird.

Die Versuchsanlage war 1970 und 1971 bei einem Werk, das gebleichten und ungebleichten Sulfatzellstoff, sowie NSSC-Stoff produziert, aufgestellt. Das Gesamtabwasser stammt von allen am Prozeß beteiligten Betriebsstellen. Auch hier ist die Abwasserkonzentration gering (BSB_5 141mg/l). Genau wie im ersten Werk wurde das Abwasser nicht neutralisiert, und es wurden zunächst geringe Mengen an Nährstoffsalzen zugesetzt. In den letzten Versuchsabschnitten wurden keine Stickstoff- und Phosphorverbindungen mehr zugegeben.

Bei gleicher BSB_5 -Raumbelastung (etwa 0,25 kg $BSB_5/m^3.d$) und gleicher Schlammbelastung (im Mittel 0,07 kg/kg.d) wie beim ersten Werk, liegen jetzt die Ablaufwerte im BSB_5 , aber vor allem im $KMnO_4$ -Verbrauch, wesentlich höher. So beträgt der BSB_5 -Abbau jetzt im Mittel 70 bis 80 %, der Abbau des $KMnO_4$ jedoch nur etwa 30 %. Die biologisch abbaureisistenten Verunreinigungen der Bleicherei und der niedrige pH-Wert dürften mit zu dem ungünstigeren Reinigungsergebnis beitragen.

Beide Versuchsabschnitte zeigen jedoch, daß das Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung für die Reinigung von Sulfatzellstoffabwasser ohne Neutralisation bei nur geringer Nährsalzzugabe gut geeignet ist. In den Versuchsanlagen wurde kein Überschussschlamm entnommen. Durch die kombinierte Bauweise von Belebungs- und Nachklärbecken war jedoch nicht auszuschließen, daß geringe Feststoffmengen von Zeit zu Zeit mit in den Ablauf gelangten. Da zahlreiche Versuche zur biologischen Reinigung von Sulfitzellstoffabwässern mit höheren Schlammbelastungen bereits erfolgreich durchgeführt wurden, ist anzunehmen, daß Belebungsanlagen mit Schlammstabilisierung auch für diese Abwässer geeignet sind. Die Bemessungsparameter wie Schlammbelastung, Nährstoffzugabe und Überschussschlammproduktion sind jedoch in jedem Einzelfall zu erarbeiten.

6.342 Belebungsverfahren

Beim normalen Belebungsverfahren spielt der aerobe Zellabbau (Verminderung der Zellsubstanz durch Grundatmung) neben dem Zellaufbau nur eine geringe Rolle. Bei einer Schlammbelastung von $B_{TS} = 0,4 \text{ kg/kg.d}$ und einem angenommenen Trockengewicht des belebten Schlammes von $2,5 \text{ kg/m}^3$ (mit Rücksicht auf ungünstigere Flockungseigenschaften) beträgt die BSB_5 -Raumbelastung $1 \text{ kg/m}^3.d$ und die Belüftungszeit 8 Stunden. Für ein Sulfitzellstoffwerk mit einer Produktion von 150 t/d und einer BSB_5 -Fracht von 15.000 kg/d müßte der Nutzinhalt des Belebungsbeckens 15.000 m^3 betragen. Bei einem Nutzinhalt des Nachklärbeckens von 8.000 m^3 beläuft sich das gesamte Volumen von Belebungs- und Nachklärbecken auf 23.000 m^3 . Der Flächenbedarf der Becken liegt dabei unter einem Hektar.

Der geringere Flächenbedarf gegenüber der Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung ist der Hauptvorteil. Allerdings vermindern sich die Baukosten nicht proportional zum verringerten Nutzinhalt. Zahlreiche Einrichtungen wie Zulauf- und Ablaufgestaltung, Belüfterbrücken, Rücklaufschlammförderung und verbindende Leitungen sind unabhängig vom Nutzinhalt des Belebungsbeckens. Bei der geringen Belüftungszeit von 8 Stunden wird auch das Abwasser bei scharfem Frost nur gering auskühlen. Es wird deshalb auch bei der Schlammbelastung von $0,4$ kaum ein Temperatureinfluß festzustellen sein. Ebenso wie bei der Langzeitbelebungsanlage läßt sich der Prozeß gut steuern.

Nachteilig ist die höhere Überschussschlammproduktion (etwa $0,6 \text{ kg/kg } BSB_5$) gegenüber der Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung. Die künstliche Entwässerung und Verbrennung des biologischen Schlammes ist kostenaufwendig. Bei einfacher Ablagerung in Teichen geht der Schlamm in Fäulnis über und es besteht die Gefahr der Geruchsbelästigung. Die größere Überschussschlammproduktion erfordert ebenfalls einen

größeren Einsatz an Stickstoff- und Phosphornährsalzen. Für 1 kg BSB₅ sind etwa 0,05 kg N und 0,01 kg P (bzw. 15 g N und 3 g P/m³ Abwasser) erforderlich. Für die Belüftung werden jedoch nur 0,2 kWh/m³ Abwasser benötigt.

Gegenüber Belastungsstößen besitzt die Anlage ein etwas geringeres Puffervolumen. Auch mit Rücksicht auf die Schlammbeschaffenheit erscheint eine vorherige Neutralisation des Abwassers erforderlich.

An verschiedenen Stellen wurden Versuche zur Reinigung von Sulfitzellstoffabwasser mit dem Belebungsverfahren durchgeführt. So berichtet Ganczarzyk (1972) über Versuche in Polen, wo sich das untersuchte Abwasser aus dem Brüdenkondensat, den Abwässern der Bleicherei und dünnen Wässern der Sortierung zusammensetzte. Der BSB₅ lag im Bereich von 500 bis 700 mg/l, der KMnO₄ zwischen 1500 und 2000 mg/l. Die Belebungsanlage wurde mit Schlammbelastungen von 0,5 bis 1,6 kg.d und BSB₅-Raumbelastungen von 1,5 bis 3 kg/m³.d betrieben. Trotz dieser hohen Belastungen wurde ein BSB-Abbau im Mittel von 88 % und ein KMnO₄-Abbau im Mittel von 42 % erreicht. Die Abnahme an Lignin-Sulfosäuren und der Entfärbung betrug jedoch nur 10 %. Im Versuch wurden der Belebungsanlage noch belüftete Modellabwasserteiche nachgeschaltet, wobei der BSB₅ bei einer Verweilzeit von 3 Tagen von 70 auf 35 mg/l und der KMnO₄ von 740 auf 620 mg/l abnahm. Bei 8 Tagen Aufenthaltszeit in den Abwasserteichen war der End-BSB₅ auf 32 mg/l und der End-KMnO₄ auf 550 mg/l gefallen.

Aus Schweden berichtet Rennerfelt (1963) über Versuche mit höheren Belastungen, wobei ebenfalls der Reinigungseffekt von 80 bis 90 % festgestellt wurde. Bei all diesen Versuchen war das Abwasser vorher neutralisiert und mit entsprechenden Nährsalzen versehen worden.

Nach Gehm (1972) sind in den USA bei zwei Sulfitzellstoffwerken Belebungsanlagen in Betrieb.

Anders als bei Sulfitzellstoffwerken gibt es schon seit mehr als einem Jahrzehnt bei Sulfatzellstoffwerken Belebungsanlagen. Solche Anlagen befinden sich z.B. in Polen und den USA. In der polnischen Anlage wird auch städtisches Abwasser mitgereinigt, wodurch der Zusatz an Nährsalzen auf ein Minimum reduziert werden konnte. Die Abwassermenge von 14.000 m³/d wird zunächst in einem 14.000 m³ großen Becken ausgeglichen, die Schlammbelastung beträgt 0,4 kg/kg.d, die BSB₅-Raumbelastung 1,4 kg/m³.d und das Trockengewicht des belebten Schlammes 3,5 kg/m³.

Im Juli 1967 und Juni 1968 wurden bei einem Nährstoffverhältnis für 1 kg BSB₅:0,04 kg N und : 0,007 kg P folgende Betriebsergebnisse erzielt:

	Zufluß	Abfluß
BSB ₅	410	30 mg/l
COD	840	280 mg/l
pH	9,7	8,0

Von Weston (1962) wird aus den USA von einem integrierten Sulfatzellstoff- und Papierbetrieb berichtet:

Abwassermenge	38.000 m ³ /d
BSB ₅ -Fracht	13,8 t/d
Schlammbelastung	0,2 kg/kg.d
BSB-Raumbelastung	1,0 kg/m ³ .d
Trockengewicht (TS _R)	5,0 kg/m ³
BSB ₅ -Ablauf Werk	379 mg/l
Ablauf Vorklärung	272 mg/l
Ablauf Nachklärbecken	32 mg/l

6.343 Zweistufiges Belebungsverfahren

Abb.
6-18

Eine zweistufige Belebungsanlage besteht aus einer hochbelasteten 1. Stufe, wo bei vorherrschen des Baustoffwechsels 60 bis 80 % des BSB₅ entfernt werden. In der zweiten Stufe erfolgt bei schwacher Belastung die Feinreinigung des Ab-

wassers. Das zweistufige Belebungsverfahren kann für schwer abbaubares Industrieabwasser vorteilhaft sein. Da sich in beiden Stufen unterschiedliche Lebensgemeinschaften des belebten Schlammes bilden, kann die Gesamtbelüftungszeit und die Ablaufkonzentration niedriger als beim einstufigen Betrieb sein. Vielfach wird auch die größere Betriebssicherheit hervorgehoben. Zweistufige Belebungsanlagen sind schon seit über 40 Jahren bekannt. Eine Modifikation des Verfahrens wurde vom schweizerischen Zellstoffwerk Attisholz entwickelt.

Wenn für die erste hochbelastete Stufe eine Schlammbelastung von 2 kg/kg.d und ein Trockengewicht von 3 kg/m^3 für den belebten Schlamm angenommen wird, so errechnet sich die BSB_5 -Raumbelastung zu $6 \text{ kg/m}^3\text{.d}$. Für ein Sulfitzellstoffwerk mit einer Produktion von 150 t/d und einer BSB_5 -Fracht von 15.000 kg/d ergeben sich ein Nutzinhalt für das Belebungsbecken der ersten Stufe von nur 2.500 m^3 und eine Belüftungszeit von $1,3 \text{ h}$. Bei einer Schlammbelastung von $0,2 \text{ kg/kg.d}$ wird bei $4,8 \text{ h}$ Belüftungszeit ein Nutzinhalt des Belebungsbeckens der zweiten Stufe von 9.000 m^3 erforderlich. Für die Nachklärbecken der beiden Stufen wird ein Nutzinhalt von je 6.000 m^3 angenommen. Der Gesamtnutzhalt der Belebungs- und Nachklärbecken beträgt dann 23.500 m^3 . Er entspricht damit etwa dem Gesamtnutzhalt der normalen Belebungsanlage. Je konzentrierter das Abwasser ist (enge Kreisläufe bzw. biologische Reinigung nur von Teilströmen), desto vorteilhafter wird das zweistufige Belebungsverfahren.

Bedingt durch den überwiegenden Baustoffwechsel in der ersten Stufe dürfte der Energieverbrauch insgesamt etwas geringer sein als beim einstufigen Verfahren. Nachteilig ist der kompliziertere Betrieb gegenüber dem einstufigen Verfahren. So erfordert die Abstimmung der Sauerstoffzufuhr auf die beiden Stufen einen gewissen Wartungsaufwand. Der Chemikalienverbrauch, die weitgehende Neutralisation des zufließenden Abwassers und die aufwendige Schlammbeseitigung entsprechen wieder dem einstufigen Belebungsverfahren.

Nach Rutishauser (1971) wurden mit dem Attisholz-Verfahren Versuche bei einem schwedischen Sulfitzellstoffwerk durchgeführt. Hierbei wurde nur das Brüdenkondensat aus der Ablaugeneindampfung behandelt. In der zweistufigen Belebungsanlage konnten mehr als 95 % des BSB_5 entfernt werden. Zweistufige Belebungsanlagen System Attisholz sind sowohl in Schweden, wie auch beim Zellstoffwerk Attisholz in der Schweiz im Bau.

6.35 Tropfkörperverfahren

Das neutralisierte und mit Nährstoffen versetzte Abwasser wird hochgepumpt und mittels eines Drehsprengers oder einer anderen Verteilungsvorrichtung über dem Tropfkörpermaterial gleichmäßig verteilt. Als Tropfkörpermaterial waren früher etwa faustgroße Brocken aus Lavaschlacke üblich. In den vergangenen Jahren sind Füllkörper aus Plastikmaterial hinzugekommen. Für Zellstoffabwässer kommen aus Gründen der Verstopfung nur Kunststofffüllmaterialien (z.B. Bahnen aus Plastikfolien) in Frage. Auf dem Filtermedium bildet sich eine schleimige Schicht, in der an der dem Abwasser (und damit der Luft) zugekehrten Seite, aerobe, an der dem Filtermedium zugekehrten Seite anaerobe Umwandlungen vor sich gehen. In einem gut arbeitenden Tropfkörper fließt das Abwasser in einem dünnen Rieselfilm über den "biologischen Rasen". Der für die aeroben Stoffwechselfvorgänge benötigte Sauerstoff diffundiert durch den Rieselfilm zum aerob arbeitenden Rasen. Von Zeit zu Zeit löst sich ein gewisser Teil des biologischen Rasens vom Füllmaterial und wird in das Nachklärbecken abgeschwemmt, wo er sich absetzt.

Für den Betrieb von Tropfkörpern ist es wichtig, daß genügend Sauerstoff für die aerobe Lebenstätigkeit zur Verfügung steht.

Das Vordringen von Kunststoffen in die verschiedensten Anwendungsbereiche hat auch eine Neuentwicklung im Bau von Tropfkörpern eingeleitet.

Abb.
6-19

Abb.
6-19

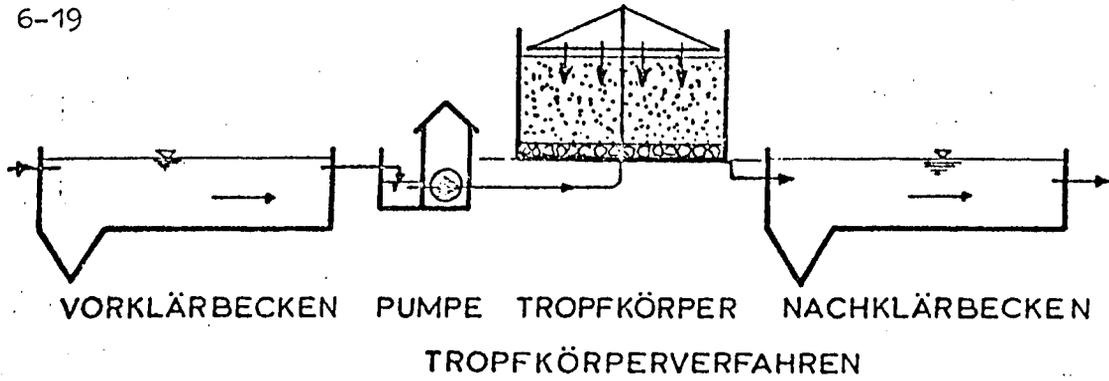
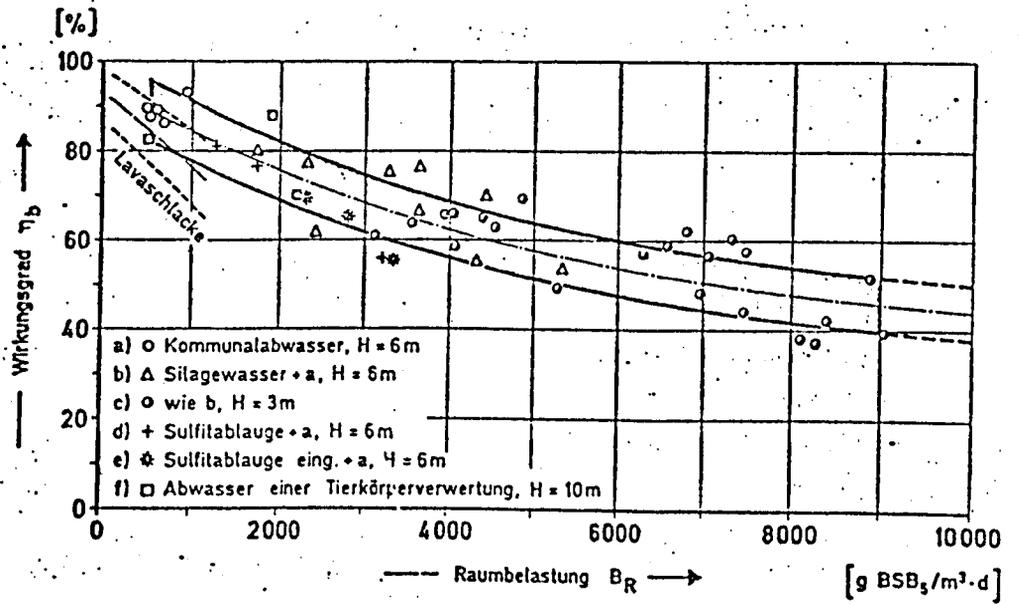


Abb. 6-20



Beträgt nämlich die spezifische Oberfläche von brocken-gefüllten Tropfkörpern etwa $90 \text{ m}^2/\text{m}^3$ Tropfkörpervolumen, so lassen sich durch zweckmäßig geformte Kunststoffelemente etwa $230 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bei wesentlich verbesserter Verstopfungssicherheit gegenüber dem brockengefüllten Tropfkörper, erreichen. Untersuchungen über kunststoffgefüllte Tropfkörper wurden vorwiegend in den letzten Jahren durchgeführt.

Der Zusammenhang zwischen dem biologischen Wirkungsgrad ($\eta_b = (\text{BSB}_5 \text{ zu} - \text{BSB}_{5ab}) : \text{BSB}_5 \text{ zu}$) und der Raumbelastung B_R für Ergebnisse von konzentrierten Abwässern ($\text{BSB}_5 \text{ zu} = 600-7000 \text{ mg/l}$) an vorwiegend halbtechnischen Anlagen ist in der nebenstehenden Abbildung aufgetragen.

Abb.
6-20

Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, daß kunststoffgefüllte Tropfkörper zur Vorreinigung von konzentrierten Abwässern eingesetzt werden können. Im Vergleich zum Belebungsverfahren mit gleich bemessener Reinigungsleistung können sich folgende Vorteile ergeben:

- 1) Geringerer Verbrauch an elektrischer Energie und Nährsalzen (N und P).
- 2) Stabile Betriebsverhältnisse gegenüber der bei manchen Abwasserarten im Belebungsverfahren bestehenden Blähschlammgefahr. Geringere Empfindlichkeit bei Schaumentwicklung.
- 3) Möglicher Verzicht auf Zwischenklärung für mehrstufige Anlagen.

Als Nachteile sind zur Zeit zu nennen:

- 1) Hohe Baukosten wegen des teuren Füllmaterials.
- 2) Es kann nur eine Teilreinigung, jedoch keine Vollreinigung, erzielt werden (kurze Kontaktzeit).

Zur Zeit arbeitet ein Kunststofftropfkörper in einer deutschen Zellstoff- und Papierfabrik. Das Werk erzeugt 80 tato gebleichten Sulfit-Zellstoff aus Fichtenholz; der spezifische Frischwasserverbrauch im Zellstoffteil liegt bei 200 m³/t (ein sehr niedriger Wert). Der Abwasseranfall, einschließlich Papier- und Kartonfabrik und Gemeinde (4000 E), liegt bei 24 000 m³/d, mit einem BSB₅ von etwa 300 mg/l, pH von 3-7 und einer Temperatur von 12-22° C.

Dem Gesamtabwasser wird Ammonphosphat als Zusatznährstoff und Ätzkalk zur Neutralisation (auf pH 8,3) von einem Mischtrichter zugegeben. Von dort gelangt das Abwasser auf den Kunststofftropfkörper (V = 2500 m³, h = 11,8 m, spezifische Oberfläche des Füllmaterials 95 m²/m³, Raumgewicht 37 kg/m³). Dem Tropfkörper ist ein Nachklärbecken von V = 2100 m³ nachgeschaltet.

Zunächst wurde der Tropfkörper mit dem Gesamtabwasser beschickt (B_R = 3,0 kg/m³.d, hydraulische Beschickung 10 m³/m³.d, BSB₅-Abnahme 35-50 %).

Später wurde der Tropfkörper in drei Stufen ohne Zwischenklärung unterteilt (V = 1500 m³, V₂ = 500 m³, V₃ = 500 m³). Diese wurden mit 60 % des Gesamtabwassers beschickt, während die verbleibenden 40 % nur einer mechanischen Reinigung im Nachklärbecken zugeführt wurden. Die Betriebsergebnisse vom April 1971 (Mittelwerte) sind wie folgt:

	pH	KMnO ₄ mg/l	COD mg/l	BSB ₅ mg/l	N mg/l	P mg/l
Zulauf	8,3	1840	720	355	1,73	1,09
Ablauf						
I. Stufe	7,7	1540	590	u.e.	1,20	1,00
Ablauf						
III. Stufe	7,3	1537	543	87	1,05	1,34

Für den Teilstrom gesehen ergibt sich eine BSB₅-Abnahme von 75 %.

Über Versuche mit einem Kunststofftropfkörper bei einem Sulfatzellstoffwerk berichten Middlebrooks und Coogan (1969). Das Gesamtabwasser ($BSB_5 = 153 \text{ mg/l}$, $T = 37^\circ$) wurde nach einer mechanischen Reinigung dem Tropfkörper ($V = 4,3 \text{ m}^3$, $F = 0,65 \text{ m}^2$, $h_{\text{eff}} = 6,6 \text{ m}$) zugeleitet. Bei BSB_5 -Raumbelastungen von $3,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ betrug die Abbauleistung etwa 70 %, bei $4,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ etwa 55 %. Somit liegen die Versuchsergebnisse in einer ähnlichen Größenordnung wie die Werte bei der Anlage in der BRD.

Auch hier wurden die Versuche mit einem dünnen Abwasser durchgeführt.

6.36 Abwasserfaulverfahren

6.361 Abwasserfaulverfahren ohne Bakterienrückführung

Die anaerobe Faulung wurde seit dem Bestehen der biologischen Abwasserreinigung zur Stabilisierung des anfallenden Schlammes verwendet. Es ist auch denkbar, daß sich stark konzentrierte Abwasserströme von entsprechend hoher Temperatur (Brüdenkondensat) durch Anwendung des Abwasserfaulverfahrens in einer Vorstufe reinigen lassen.

Abb. 6-21 Das Prinzip des Abwasserfaulverfahrens wird aus Abb. 6-21 ersichtlich. Das Abwasser (Menge $Q \text{ m}^3/\text{h}$, Konzentration $S_0 \text{ mg/l}$) wird in ein gegen die Außenatmosphäre abgeschlossenes Mischbecken eingeleitet. Soweit notwendig, werden die komplexen, hochkonzentrierten ($BSB_5 > 2000 \text{ mg/l}$) Abwässer zunächst durch eine heterogene Gruppe von fakultativen als auch strikt anaeroben Organismen (Säurebildner) vorwiegend zu Essigsäure und Propionsäure zerlegt. Bei dieser Umsetzung wird nur ein kleiner Anteil der organischen Substanz stabilisiert (dh. in eine unschädliche oder aus dem Abwasser entfernbare Form umgewandelt). Erst in einer zweiten biochemischen Reaktion, der anaeroben Fermentation, die im selben Mischbecken vor sich geht, erfolgt der Umbau der organischen Säuren und anderen Zwischenprodukte zu Methan

Abb.
6-21

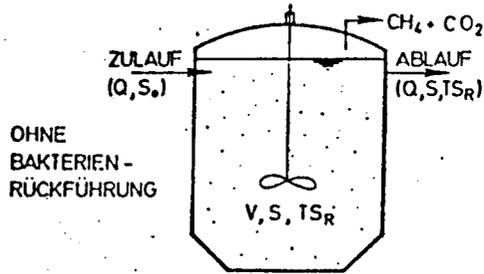


Abb.
6-22

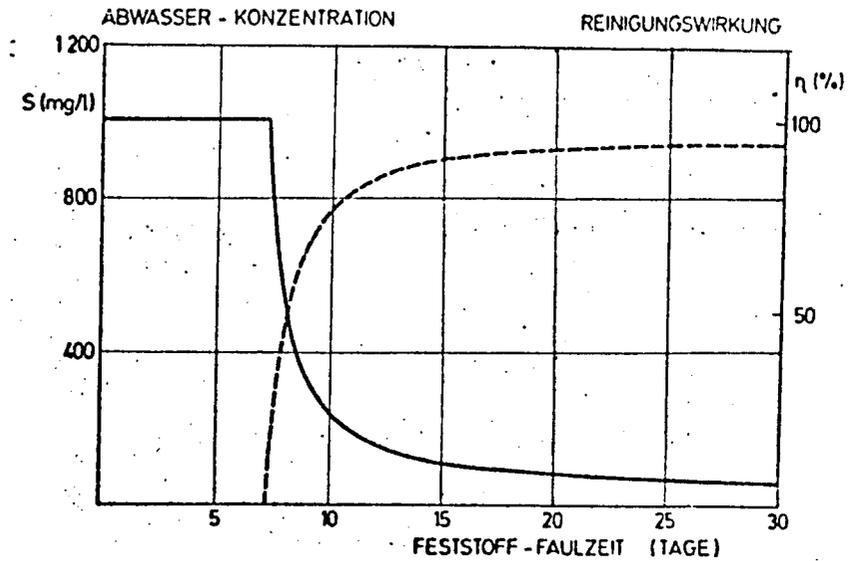


Abb.
6-23

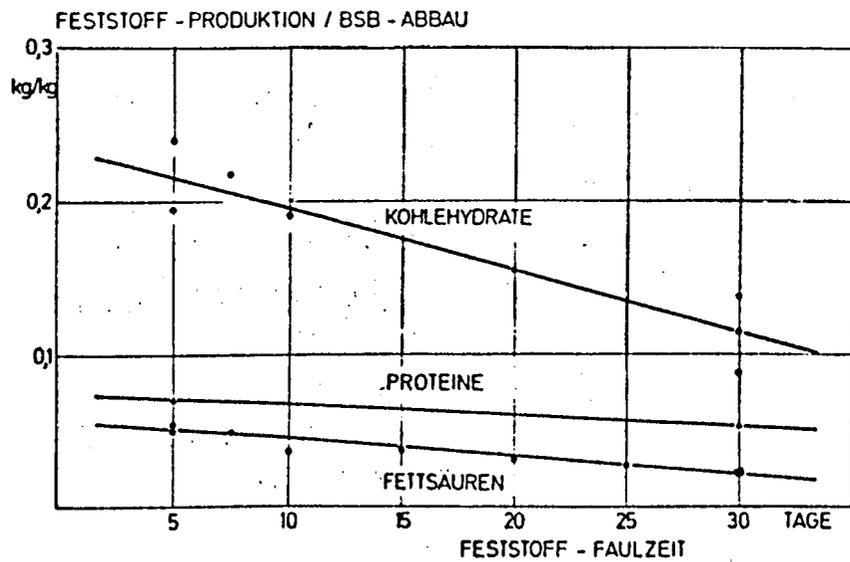
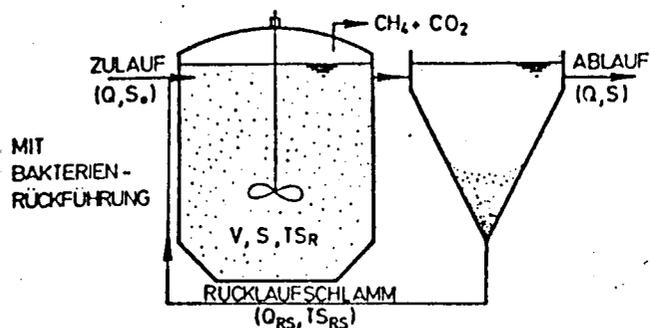


Abb.
6-24



(CH_4) und Kohlendioxid (CO_2). Diese Umwandlung wird von Methanbakterien vollzogen. Das zum großen Teil von den mikrobiell verwertbaren Schmutzstoffen befreite Abwasser-Schlammgemisch verläßt den Reaktor. Das gebildete Faulgas (CH_4 , CO_2 und eventuell andere in kleinen Mengen vorhandene Restprodukte) werden im Faulraum über dem Flüssigkeitsvolumen abgezogen.

Durch Messung der täglich gebildeten Gasmenge und deren Methangehalt kann die Wirkung der Faulung überwacht werden.

Die folgenden Faktoren bestimmen die Funktionsfähigkeit der anaeroben Faulung:

- a) Schlammalter (=hydraulische Aufenthaltszeit für das konventionelle Verfahren)
- b) Temperatur
- c) Durchmischung
- d) Nährstoffe
- e) Hemm- und Giftstoffe, sonstige Umweltbedingungen (pH).

Zu a) und b) :

Abb. 6-22
Je höher die Temperatur in einem Temperaturbereich von $20-40^\circ \text{C}$ für die mesophilen und von $45-55^\circ \text{C}$ für die thermophilen Bakterienarten, desto schneller verläuft der Prozeß. Für Temperaturen von $25-35^\circ \text{C}$ liegt das Mindestschlammalter (ohne Betriebssicherheit!) bei guter Durchmischung, ausreichenden Nährstoffen und fehlenden Hemm- u. Giftstoffen bei 5-10 Tagen.

Zu c) :

Eine gute Durchmischung ist die Voraussetzung für den gleichmäßigen Ablauf der biochemischen Reaktionen.

Zu d) :

Nährstoffe (N, P, Spurenelemente) müssen in ausreichender Menge vorhanden sein und sind etwa dem Schlammzuwachs proportional. Bei der anaeroben Faulung ist der Schlammzuwachs

Abb. (etwa 0,05-0,15 kg ÜS/kg BSB₅.d) im Vergleich zum Belebungsverfahren gering. Es ist deshalb die erforderliche Menge an Nährstoffen im Vergleich zum Belebungsverfahren gering.

6-23

Zu e) :

Die Faulung ist in bezug auf Hemm- und Giftstoffe anfälliger als das Belebungsverfahren. Von den Mikroorganismen in Faulräumen sind die Methanbakterien in bezug auf Hemm- und Giftstoffe und sonstige Umweltbedingungen (pH-Wert) wesentlich empfindlicher als die Säurebildner.

An maßgebenden Kriterien für ein gutes Funktionieren sind zu nennen (Werte im Faulbehälter):

- 1) pH zwischen 6,8 und 8,0
- 2) Gehalt an Kationen, je nach Art, kleiner als 500 bis 1000 mg/l
- 3) Ammoniakstickstoffgehalt unter 1000 mg/l
- 4) Gehalt an Sulfiden unter 100 mg/l
- 5) Keine Störung durch Schwermetallionen

Unter den genannten Betriebsbedingungen sind für auszufaulenden Schlamm bei Feststoff-Raumbelastungen von bis zu 5 kg/m³.d gute Betriebsergebnisse zu erwarten. Abwässer aus der Lebensmittelindustrie (Whisky-Herstellung, Konservenindustrie) wurden bei BSB₅-Raumbelastungen von bis zu 5 kg/m³.d erfolgreich gereinigt. In Kleinversuchen wurde bei einem Schlammalter von 30 Tagen, T = 35° C und B_R = 16 kg/m³.d ein 98 %iger Abbau für Buttersäure und ein 97 %iger Abbau für Essigsäure festgestellt.

Aus den genannten Bedingungen folgt, daß die Anwendung des Abwasserfaulverfahrens für die Vorreinigung der Brüdenkondensate des Sulfitverfahrens untersucht werden sollte.

Folgende Gesichtspunkte gelten:

- a) Nach Einführung der hochgradigen Ablaugen- erfassung, Eindampfung und Verbrennung der Dicklauge stammt der Großteil der BSB₅- pflichtigen Substanz aus dem Brüdenkonden- sat (bei Werken mit Bleichung etwa 50 % der verbleibenden BSB₅-Fracht).
- b) Das Brüdenkondensat ist warm; eine Aufhei- zung des Faulraums entfällt.
- c) Brüdenkondensate sind hochkonzentrierte Abwässer (BSB₅ zwischen 3.000 und 10.000 mg/l); sie bringen somit für die anaerobe Faulung günstige Voraussetzungen.
- d) Die Menge an gebildetem Überschußschlamm ist im Vergleich zum Belebungsverfahren gering (etwa ein Fünftel); damit senken sich die Kosten für die Schlammbehandlung.
- e) Das anfallende Faulgas wird bei den meisten Unternehmen verwertbar sein.

Von Nachteil dürfte jedoch die Empfindlichkeit des Pro- zesses gegenüber Belastungsstößen, pH-Schwankungen, vor- herige Neutralisation für Kondensat, Schwefelverbindungen und sonstigen Hemmstoffen sein. Es wird erforderlich sein, das Kondensat entsprechend vorzubehandeln. Auch ist dann in jedem Fall eine aerobe Nachreinigung notwendig. Die Baukosten sind im Vergleich zum Belebungsverfahren relativ hoch.

6.362 Abwasserfaulverfahren mit Bakterienrückführung

Die prozeßtechnischen Überlegungen des Abwasserfaulver- fahrens gelten auch für das Abwasserfaulverfahren mit Schlammkreislauf. Analog zum Belebungsverfahren muß, um die Volumina und damit die hydraulische Aufenthaltszeit gering

zu halten, ein Weg zur Abscheidung und Rückführung der geformten Säurebildner und Methanbakterien gefunden werden.

6.4 Die Entfernung biologisch abbauresistenter Stoffe

6.41 Allgemeines

Nach Entfernung der Feststoffe und der biologisch abbaubaren Stoffe verbleiben noch biologisch abbauresistente Stoffe im Abwasser.

Bei Zellstoffabwässern kann es sich dabei um organische Verbindungen handeln, die nur sehr langsam abgebaut werden. Als Beispiele sind zu nennen: Ligninsulfosäure, Chlorlignine, Harzderivate sowie farbentragende Substanzen. Diese Verbindungen sind vorwiegend in den Abwässern der Naßentrindung, Stoffsortierung und Bleicherei zu finden. Neben organischen Verbindungen gibt es bei Zellstoffabwässern anorganische Anteile (Bleichmittel, Kochflüssigkeit), die in die Gewässer gelangen.

An Verfahren zur Entfernung von biologisch abbauresistenten Stoffen aus Abwässern stehen zur Verfügung:

- a) Flockung oder Fällung mit nachgeschaltetem Absetzen, Filtrieren oder Flotieren.
- b) Adsorbieren
- c) Umgekehrte Osmose
- d) Ionenaustausch
- e) Elektrodialyse

Auf dem Sektor der Entfernung von biologisch abbauresistenten Stoffen aus Abwässern wird zur Zeit sehr intensiv geforscht. Abgesehen von Anlagen mit Flockung oder Fällung und nachgeschalteter Abscheidung der dabei anfallenden Feststoffe sind keine Großanlagen zur Reinigung von Zellstoffabwässern bekannt. Für die verbleibenden Schmutzstoffe

in Zellstoffabwässern dürften vor allem die Adsorption und die Umgekehrte Osmose in Zukunft von Bedeutung sein. Diese werden im folgenden besprochen.

6.42 Verfahren zur Entfernung von Farbstoffen

Die zur Zeit bekannten Verfahren zur Entfernung von Farbstoffen beruhen vorwiegend auf den Prinzipien der Flockung und Fällung, doch wurden auch Studien an einem Ionenaustauschprozess bekannt.

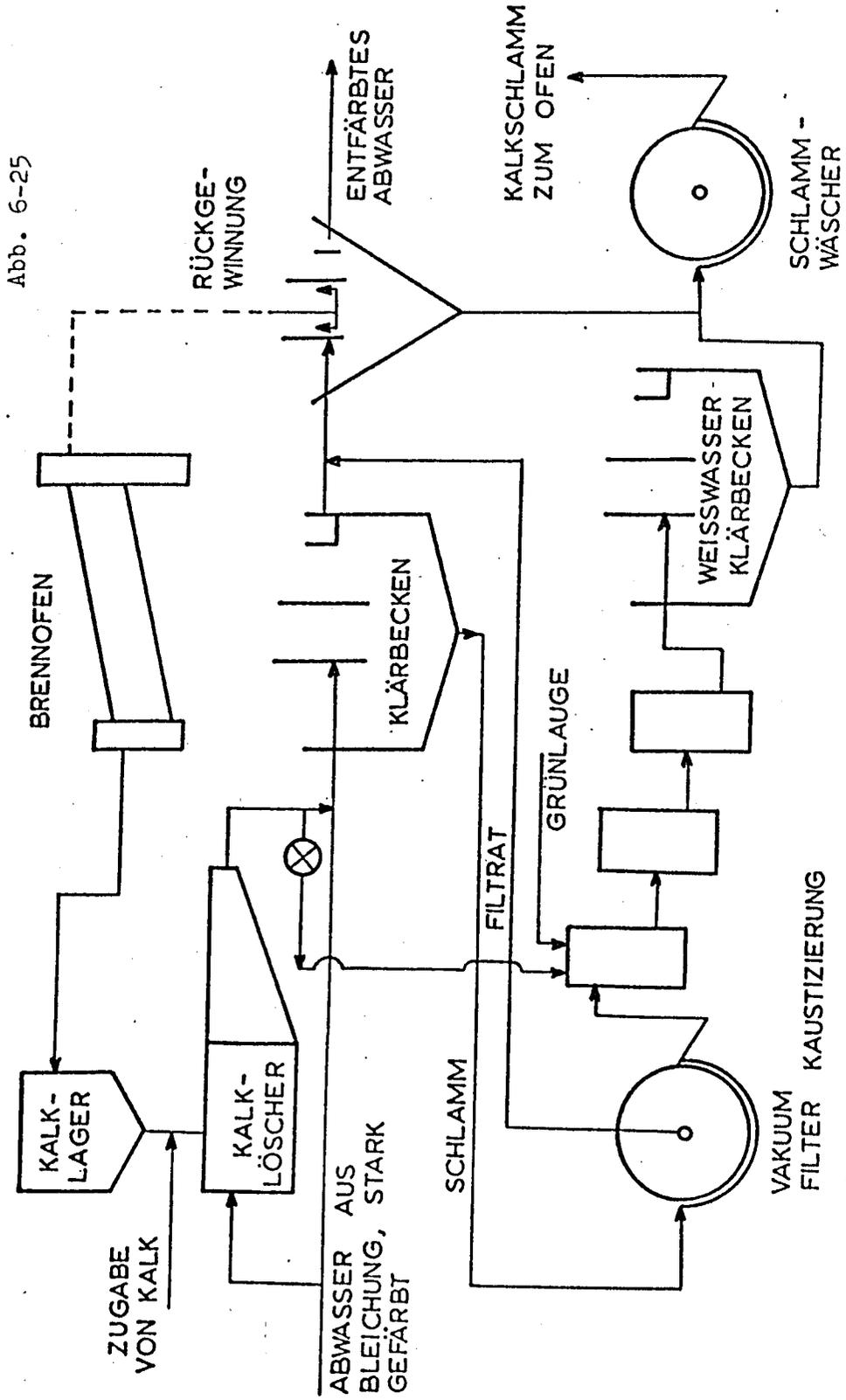
Die Verfahren zur Farbstoffentfernung - vorwiegend bei den Abwässern der alkalischen Extraktion und der Chlorierungsstufe von Bleichereien der Sulfatzellstoffherzeugung eingesetzt - seien im folgenden genannt:

- a) Kalkfällung ("Massiv Lime Process", stöchiometrisch)
- b) Fällung und Flockung mittels Aluminiumsulfat
- c) Fällung und Flockung mittels Eisen-(II)-Sulfat oder Eisen-(III)-Chlorid
- d) Extraktion mit Hilfe von Aminen
- e) Ionenaustausch

Zu a)

Durch eine sehr hohe Zugabe von nicht vollständig gelöschtem (hydratisiertem) Kalziumoxid kann mit Hilfe des "Massive Lime Process" eine weitgehende Entfärbung von Abwässern aus Sulfatzellstoffwerken und aus Bleichereien erzielt werden (Gehm, 1962).

Der gebrannte Kalk wird aufgefrischt und mit einem Teil des Abflusses der Bleicherei angerührt. Ein Teil dieses Kalkes wird in einer Mischkammer mit dem zu entfärbenden Abwasser durchmischt und gelangt in das Absetzbecken I. Dort setzt sich der Großteil des Schlammes zu Boden. Auf einem Vakuumfilter wird der



KALKFÄLLUNG ("MASSIVE LIME PROCESS") ZUR
ENTFERNUNG VON FARBSTOFFEN

Schlamm entwässert. Der entwässerte Schlamm gelangt zusammen mit dem restlichen angeteigten Kalk und der Grünlaug in die Kaustizierung, das Weißlaugenabsetzbecken und auf das zweite Vakuumfilter, von dem aus der Drehrohrofen beschickt wird.

Das Filtrat des ersten Vakuumfilters wird dem Ablauf des ersten Absetzbeckens zugeleitet und gelangt in das Absetzbecken II. Um den pH des Ablaufes in den neutralen Bereich zu bringen, erfolgt in diesen Becken eine Rekarbonisierung mit dem beim Kalkbrennen gebildeten CO_2 . Die sich im Becken II absetzenden Stoffe werden dem Vakuumfilter vor dem Brennofen zugeleitet, während das entfärbte Abwasser zur Einleitung in die Vorflut oder zur Wiederverwendung zur Verfügung steht.

Eine Anlage des "Massive Lime Process" steht bei einer Sulfatzellstofffabrik in den USA. Es handelt sich dabei um ein Werk im Bundesstaat Louisiana, das ungebleichten Sulfatstoff erzeugt. Die Auslegung, Erfahrungen in Betrieb sowie einige Betriebsergebnisse können dem OECD-Bericht über "Advanced Technology" (1972) entnommen werden.

Eine stöchiometrische Kalkfällungsanlage, die ohne Rückgewinnung arbeitet, wurde bei einer 400 tato-Sulfatfabrik erstellt. Pro Tag werden 30-40 t Kalziumoxid benötigt, die aus Kalkstein im entsprechend groß bemessenen Drehrohrofen des Unternehmens erzeugt werden. Der Kalk samt eingeschlossenen Farbstoffen wird zur Zeit in Schlammteichen gestapelt. Der Gehalt an Farbstoffen wird von 750 P-Einheiten auf 50-100 verringert. Durch die Kalkfällung erfolgt eine BSB_5 -Reduktion von 25-35 Prozent. Das entfärbte Abwasser wird in belüfteten Teichen weiter gereinigt und dann in ein Ästuar eingeleitet.

Zu b)

Über die Anwendung von Aluminiumsulfat wurde aufgrund von Labor- und halbtechnischen Versuchen berichtet (Bébin et al., 1972). Durch Einstellung eines pH von 5,4 und der Zugabe

von etwas Kalziumhydroxid konnten beim Abwasser des alkalischen Auszuges und der Chlorierung folgende Werte erreicht werden:

	Alk. Auszug	Alk. Auszug + Chlorierung
Zulauf:		
pH	10,8	2,4
Farbstoffe, kg Pt-Einh./t	33,6	69
COD, kg/t	24	68
BSB ₅ , kg/t	4,3	-
Ablauf:		
pH	5,4	5,4
Farbstoffe, kg Pt-Einh./t	2,9	1,0
COD, kg/t	6,9	4,5
BSB ₅ , kg/t	2,6	-
Abwasser m ³ /t	9,6	63

Zum besseren Absetzen werden Polyelektrolyte zugegeben. Der Schlamm soll nach Eindicken und Entwässern in einer Zentrifuge in einem Drehrohrofen bei 700° C gebrannt werden. Die Farbstoffe werden verbrannt, Aluminium wird als Al₂O₃ zurückgewonnen. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird Aluminiumsulfat erzeugt.

Es ist jedoch zu vermerken, daß bei der vorliegenden Schaltung ein starker SO₂-Abstoß an die Atmosphäre erfolgt.

Zu c)

Von einem installierten Verfahren, bei dem mittels Zugabe von Eisen-(II)-Sulfat in den Abfluß der Chlorierung Eisen-(II)-Hydroxid-Flocken gebildet werden, wird aus Japan (OECD, 1972) berichtet.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

	pH	Farbstoff kg Pt-Eh./t	COD kg/t	BSB ₅ kg/t
Mischung Abwasser der 1. Chlorierungsst./1. Alk. Auszug = Zufluß	5,6	47	13,9	12,5
Abfluß nach Reinigung		8,4	4,3	5,7
Abbau in Prozenten		82 %	69 %	55 %

Laborversuche in Schweden für dieselbe Art der Reinigung erbrachten ähnliche Ergebnisse für die Farbstoffentfernung, die BSB₇-Abbau-Prozente lagen jedoch nur zwischen 15 % und 25 %.

Zu d)

Das Prinzip dieses Prozesses besteht darin, die Farbstoffe eines sauren oder angesäuerten Abflusses mit Hilfe eines flüssigen Amines, das in einem mit Wasser nicht leicht mischbaren Lösungsmittel enthalten ist, in eine alkalische Lösung überzuführen. Das Volumenverhältnis zwischen dem gefärbten Abfluß und der alkalischen Lösung beträgt etwa 20:1. Die alkalische Lösung wird in die Einheiten zur Chemikalienrückgewinnung aus der Schwarzlauge, also vor die Eindampfstufen, eingeleitet.

Der Prozeß befindet sich noch in Entwicklung. Er wurde in Frankreich erfunden (OECD, 1972).

Zu e)

Die Untersuchungen zum Einsatz eines Ionenaustauschers zur Farbstoffentfernung aus dem alkalischen Auszug von Bleichereien wurden in Schweden begonnen (OECD, 1972). Die im Austauscher angereicherten Farbstoffe werden beim Spülen des Ionenaustauschers mit Natronlauge dem Schwarzlaugenrückgewinnungssystem mit einem Trockengehalt von etwa 15 % ATS zugeführt.

Zu den Kosten der Verfahren zur Farbstoffabscheidung:

Die geschätzten bzw. erzielten laufenden Gesamtkosten, einschließlich Amortisation, bewegen sich in Größenordnungen von öS 25,- bis öS 75,-/t Zellstoff bei Betriebsgrößen von durchschnittlich 300 tato (105.000 jato).

6.43 Die Adsorption

Die Verfahren der Adsorption gehören zu den Prozessen, die durch Oberflächen- und Grenzflächenkräfte bestimmt werden.

Als Adsorptionsmittel hat sich in den vergangenen Jahren vorwiegend die Aktivkohle durchgesetzt (Huber, 1971). In der letzten Zeit wurden jedoch auch synthetische polymere Adsorptionsmittel entwickelt, die innere Oberflächen von 140-800 m²/g aufweisen. Bei guten Aktivkohlen, die für die Abwasserreinigung entwickelt wurden, beträgt die innere Oberfläche 500-1400 m²/g. In den vergangenen Jahren wurden auch mehrfach Versuche unternommen, Aktivkohle aus Ablaugen der Zellstofferzeugung herzustellen. Über die großtechnische Anwendung dieser Aktivkohlen wurde noch nichts bekannt.

Je nach der Art der bei den Adsorptionsvorgängen auftretenden chemischen und physikalischen Kräfte kann zwischen

- a) polaren Adsorptionsmitteln
- b) unpolaren Adsorptionsmitteln

unterschieden werden.

Im vorliegenden Abschnitt liegt der Schwerpunkt auf unpolaren Adsorptionsmitteln. Die Bindung des Abwasserinhaltsstoffes erfolgt durch van der Waal'sche Kräfte in der Weise, daß zunächst ein lückenhafter, allmählich sich verdichtender und schließlich ein mehr oder weniger geschlossener Oberflächenfilm in den Oberflächen der Poren gebildet wird. Nach verschiedenen Erkenntnissen nimmt das Adsorptionsvermögen mit steigender Temperatur ab. Der Reaktionsvorgang läßt sich durch eine Funktion des natürlichen Absterbens (Reaktion erster Ordnung) angenähert darstellen.

Bei der technischen Durchführung der Adsorption mittels Aktivkohle ergeben sich die folgenden technischen Möglichkeiten:

Abb.
6-26

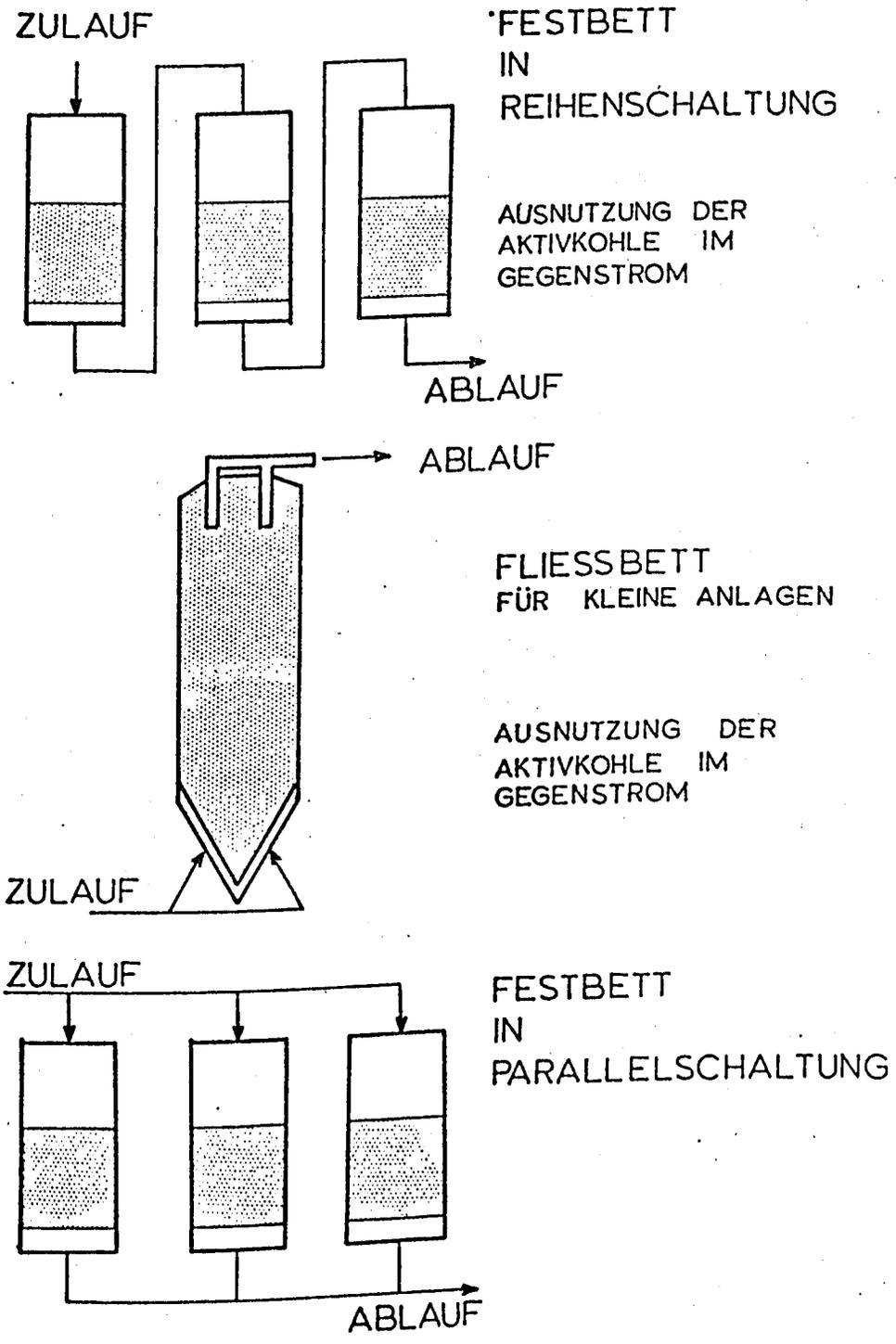
- a) Festbettaktivkohlebehandlung, aufzuteilen nach Reihenschaltung und Parallelschaltung
- b) Fließbettaktivkohlebehandlung

Zu a):

- 1) Die als Druckfilter ausgebildeten Festbettaktivkohleadsorber seien hintereinander geschaltet. Wird ein solches System in Betrieb genommen, so werden sich die Inhaltsstoffe zunächst vorwiegend in Kolonne I mit dem Adsorbens verbinden. Die weiter hinten in Fließrichtung liegenden Stufen sind gering belastet; sobald das Adsorptionsvermögen der ersten Stufe abnimmt, steigt jedoch die Belastung der hinteren Stufen. Die erste Stufe wird aus dem Betrieb genommen, mit neuem oder regeneriertem Adsorptionsmittel gefüllt und als letzte Stufe geschaltet. Durch eine solche Betriebsweise läßt sich ein kontinuierlicher Betrieb bei optimaler Ausnutzung des Adsorptionsvermögens erzielen.
- 2) Die Festbettaktivkohleadsorber seien parallel geschaltet. Durch eine Unterteilung in eine sehr große Zahl von Einheiten und eine zeitlich verschobene Inbetriebnahme läßt sich ebenfalls ein kontinuierlicher Betrieb bei optimaler Ausnutzung des Adsorptionsvermögens erzielen.

Zu b):

Festbettadsorber müssen zur Aufrechterhaltung des Abwasserdurchsatzes mit Rückspüleinrichtungen ausgerüstet sein. Bei der Fließbettaktivkohlebehandlung wird die von unten mit Abwasser beschickte Stufe von oben mit frischer oder regenerierter Aktivkohle beschickt, während am Boden der Kolonne, im Gegenstrom zum Abwasser, erschöpfte Aktivkohle abgezogen wird. Das Fließbettsystem wird auch mehrstufig in Reihen-



VERFAHREN DER ADSORPTION MITTELS AKTIVKOHLE Abb. 6-26

schaltungen ausgeführt; mehrstufige Parallelschaltungen sind denkbar.

Es kann damit gerechnet werden, daß 1 kg Aktivkohle 500 g COD zu binden vermag. Nach vollbiologischer Abwasserreinigung eines Sulfitzellstoffabwassers betrage der Rest-COD 100 kg/t Zellstoff; das bedeutet, daß pro Tonne Zellstoff 200 kg Aktivkohle eingesetzt werden müssen. Bei einem Preis für die Aktivkohle von öS 22,-/kg wird die Reaktivierung der Aktivkohle zu einer zwingenden Notwendigkeit. Bei granulierter Aktivkohle, die in den Bettverfahren zur Anwendung gelangt, hat sich die thermische Reaktivierung am Ort der Abwasserreinigung als das zweckmäßigste Verfahren erwiesen. Die Kosten der regenerierten Aktivkohle betragen, bei einem 7 %igen Regenerationsverlust, etwa öS 2,20/kg.

Im Laufe der letzten Jahre wurden gewisse Richtlinien für die Planung von Adsorptionsanlagen unter Verwendung von gekörnter Aktivkohle entwickelt. Diese sollten bei den entsprechenden prozeßtechnischen Untersuchungen eingehalten werden (Huber, 1971).

Großanlagen mit Aktivkohleadsorption für Zellstoffabwasser wurden bis jetzt noch nicht errichtet.

6.44 Die Umgekehrte Osmose (Reverse Osmosis)

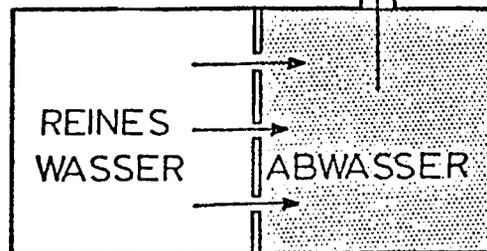
Abb.
6-27

Wird ein Lösungsmittel, z.B. Wasser, durch eine semipermeable Membrane hindurchgelassen, die für im Wasser gelöste Stoffe undurchlässig ist, so liegt *Osmose* vor. Der Stofftransport in Pflanzen erfolgt z.B. durch einen Druck, der durch Osmose erzeugt wird (Osmotischer Druck). Wird nun auf jener Seite, auf der für die Membran undurchlässige gelöste Stoff vorhanden ist, ein Druck ausgeübt, der wesentlich größer als der osmotische Druck ist, so läßt sich der Vorgang der Osmose umkehren. Durch die *Umgekehrte Osmose* ist eine Konzentrations-Anreicherung von gelösten Stoffen erzielbar.

BEGINN DER
OSMOSE

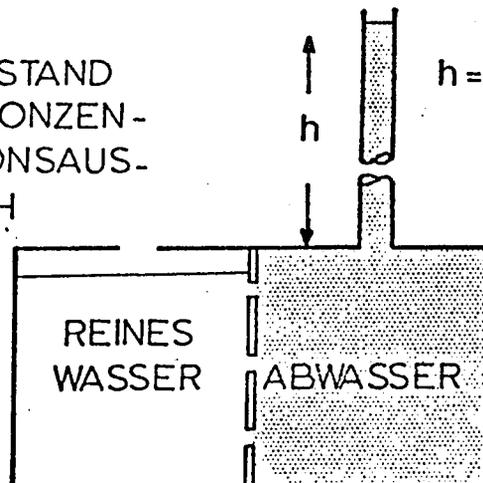
Abb. 6-27

SEMIPERMEABLE
MEMBRAN



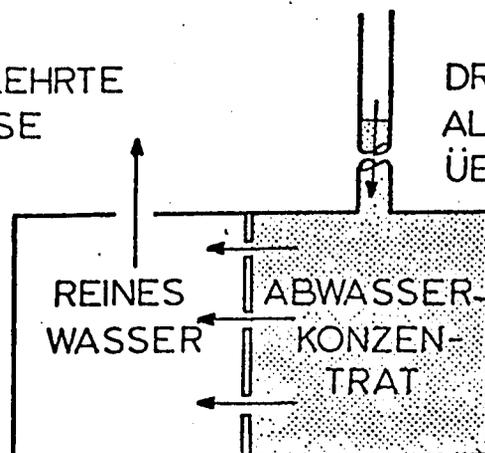
ENDZUSTAND
BEI KONZEN-
TRATIONS AUS-
GLEICH

$h =$ OSMOTISCHER
DRUCK



UMGEKEHRTE
OSMOSE

DRUCK GRÖßER
ALS OSMOTISCHER
ÜBERDRUCK



ZUSAMMENHANG ZWISCHEN OSMOSE
UND UMGEKEHRTER OSMOSE

Die Umgekehrte Osmose wurde sehr eingehend im Zusammenhang mit der Meerwasserentsalzung und der Aufbereitung von Brackwasser untersucht. Nach Wiley et.al. (1967, 1968, 1969, 1970) läßt sich die Umgekehrte Osmose zur Anreicherung der in dünnen Abwässern enthaltenen großmolekularen gelösten Inhaltsstoffe einsetzen.

Der Betrieb von Anlagen mit Umgekehrter Osmose hängt vor allem von folgenden Faktoren ab:

- 1) Die Mindestkonzentration an zufließenden gelösten Stoffen muß 1 % (10.000 mg/l) betragen.
- 2) Die Betriebsbedingungen der Anlagen müssen in eingehenden Versuchen genau festgelegt werden.
- 3) Für einen ökonomischen Betrieb sind Membranen erforderlich, die eine hohe Lebensdauer aufweisen. Solche Membranen sind zur Zeit noch in der Entwicklung.

Nachfolgend sind einige Versuchsergebnisse von halbtechnischen Anlagen zusammengefaßt:

Druck 80-90 atü, pH auf 4,5 eingestellt.

Membrane: Type 3 Havens Modules (Zelluloseazetat).

	<u>Dünne Ablauge, Ca-Sulfit</u>			<u>NSSC - Weißwasser</u>		
	24 h - Mittel			24 h - Mittel		
	Gel.St. g/l	BSB ₅ mg/l	COD mg/l	Gel.St. g/l	BSB ₅ mg/l	COD mg/l
Zufluß	11,4	2.800	13.900	11,0	1.900	6.200
Konzentrat	91,5	24.300	113.700	102,0	15.900	127.000
Durchtritt	2,9	2.100	3.400	1,95	820	1.670
Rückhaltung	96,8%	91,5 %	98,0 %	95,0%	95,0 %	98,7 %

Definition der Rückhaltung:

$$R = 1 - \frac{C_{du}}{C_{Konz}}$$

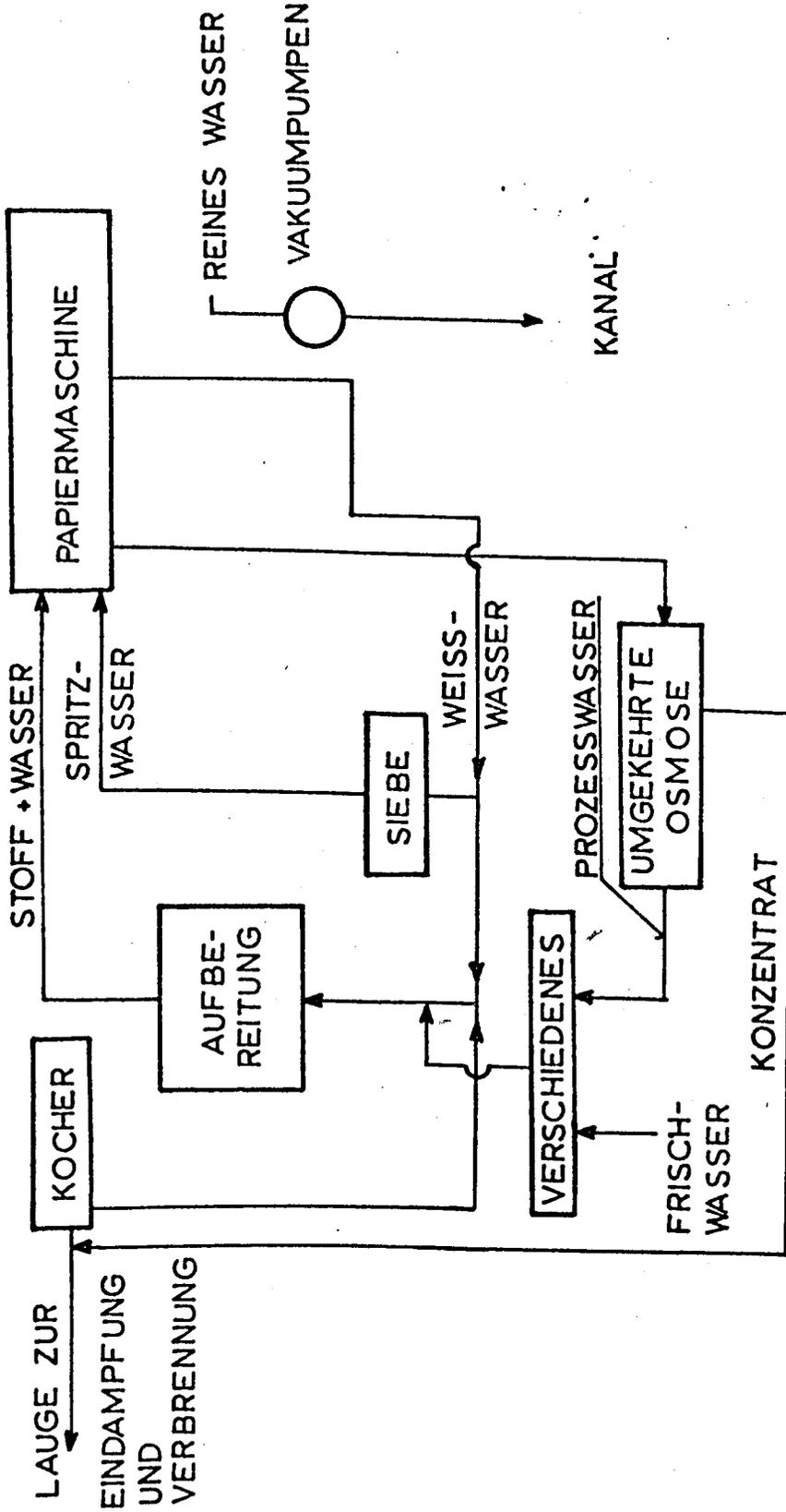
	Dünne Ablauge, NH ₄ -Sulfit			Abwasser aus alk. Extraktion einer Bleicherei		
	24 h - Mittel			24 h - Mittel		
	Gel.St. g/l	BSB ₅ mg/l	COD mg/l	Gel.St. g/l	BSB ₅ mg/l	COD mg/l
Zufluß	10,8	3.200	13.600	2,8	190	1.380
Konzentrat	115,9	28.000	144.000	86,1	4.300	47.800
Durchtritt	2,8	1.900	3.800	5,1	260	410
Rückhaltung	97,6%	93,0%	97,4 %	94,0%	94,0%	99,0 %

Aus den genannten Werten geht hervor, daß das dünne Abwasser mittels der Umgekehrten Osmose in einen Bereich (ca. 10 % gelöste Stoffe) gebracht werden kann, in dem das Konzentrat der Eindampfung und Verbrennung zuleitbar ist.

Sehr eng geschlossene Wasserkreisläufe sind eine Voraussetzung für die Anwendung der Umgekehrten Osmose, da die Auslegung der Anlage und der Betrieb in etwa dem Durchfluß proportional sind. Neben der Konzentrationsanreicherung an COD tritt auch eine beachtliche Entfärbung auf.

Die Laugenerfassung dürfte bei Halbzellstoffwerken besonders schwierig sein. Auf den Arbeiten von Wiley et.al. aufbauend, sind in USA eingehende Versuche über die Anwendung der Umgekehrten Osmose für dünne NSSC-Abwässer angestellt worden.

Die Produktion des Unternehmens liegt bei 200 tato. Das in Abb. 6-28 Aussicht genommene Fließschema ist in der beiliegenden Abbildung dargestellt.



VORGESEHENES WASSER-FLISSCHEMA
BEI DER GREEN BAY PACKAGING INC., USA

6.5 Behandlung der bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlämme

6.51 Allgemeines

Bei der Abwasserreinigung können folgende Schlämme anfallen:

- 1) Schlamm aus Feststoffen, die bereits im Abwasser vorhanden sind und durch Sieben, Filtern, Absetzen oder Flotieren entfernt wurden.
- 2) Schlamm aus Feststoffen die während der biologischen Reinigung gebildet wurden (Überschußschlamm).
- 3) Mischschlamm aus Feststoffen des Abwassers (1) und aus Überschußschlamm der biologischen Stufe (2), die gemeinsam weiterbehandelt werden.
- 4) Mischschlamm aus Feststoffen des Rohabwassers und den während der biologischen Reinigung gebildeten Feststoffen, die gemeinsam als Überschußschlamm entfernt werden. Auf eine getrennte Feststoffentfernung z.B. durch Absetzen oder Flotieren wird verzichtet.
- 5) Schlamm aus einer etwaigen Neutralisationsanlage. Auch dieser Schlamm kann je nach den Verfahrensstufen der Abwasserreinigung bzw. Schlammbehandlung getrennt oder gemeinsam mit anderen Schlämmen verarbeitet bzw. beseitigt werden.

6.52 Schlammengen

6.521 Schlamm aus Feststoffen des Abwassers.

Die durch Sieben, Filtern, Absetzen oder Flotieren entfernten Feststoffe sind abhängig vom Feststoffgehalt des zufließenden Abwassers (wie weit durch innerbetriebliche Maßnahmen Faserstoffe zurückgehalten wurden) und dem Wirkungsgrad der Abwasserreinigung (z.B. Zusatz von Flockungs-

mitteln). Zusätzlich wird die Feststoffmenge noch durch die zugegebenen Flockungsmittel erhöht.

Die aus der Sortierung und Bleichung anfallenden Feststoffe (z.B. Nullfasern usw.) können eventuell verwertet werden und sind daher getrennt von den Feststoffen der Entrindung zu behandeln.

Aus Sortierung und Bleichung (Voraussetzung gute Faser-rückgewinnung durch innerbetriebliche Maßnahmen) fallen geschätzt 34 kg Feststoffe/t Sulfitzellstoff an. Bei einem Sulfitzellstoffwerk (Mg-Base) mit 150 t/d Produktion beträgt die Fracht an Faserstoffen 5,1 t/d (aus Sortierung und Bleichung). Werden 90 % entfernt, so verbleiben 4,6 t/d. Einschließlich dem Flockungsmittel Bentonit sind 6,6 t/d Feststoffe weiterzubehandeln.

Aus der Entrindung fallen geschätzt 20 kg/t bzw. 3,0 t/d an. Bei 90 %-Entfernung verbleiben 2,7 t/d, die sich durch Bentonitzugabe wieder auf 3,0 t/d erhöhen.

Die Schlammengen errechnen sich aus dem Feststoffgehalt nach Eindickung bzw. Entwässerung.

6.522 Überschußschlamm aus biologisch abbaubaren Stoffen

Die Überschusschlammproduktion ist abhängig von dem Verhältnis Nährstoffe zu Mikroorganismen (Schlammbelastung) und damit von Zellaufbau und Zellabbau. Je nach Schlammbelastung wird die spezifische Überschusschlammproduktion 0,2 kg ÜS/kg BSB₅, Belebungsanlage mit gleichzeitiger Schlammstabilisierung (B_{TS} 0,05-0,08 kg/kg.d) bis 0,6kg ÜS/kg BSB₅ (normale Belebungsanlage B_{TS} 0,4 kg/kg.d) schwanken.

Damit beträgt die Feststofffracht aus Überschusschlamm für ein Sulfitzellstoffwerk von 150 t/d und 15 t BSB₅/d (entsprechend 100 kg BSB₅/t Zellstoff) 3 t/d bis 9 t/d.

Auch hier berechnen sich die Schlammengen aus dem Feststoffgehalt nach Eindickung bzw. Entwässerung.

6.523 Mischschlamm aus Abwasserfeststoffen und
Überschußschlamm

Für eine gemeinsame Behandlung beider Schlämme beträgt die Feststofffracht für das Sulfitzellstoffwerk (150 t/d)

$$6,6 + 3,0 + 3,0 = 12,6 \text{ t/d}$$

$$\text{bzw. } 6,6 + 3,0 + 9,0 = 18,6 \text{ t/d}$$

Die kleinere Feststofffracht von 12,6 t/d gilt dabei für eine Belebungsanlage mit gleichzeitiger Schlammstabilisierung.

6.524 Überschußschlamm aus Belebungsanlage ohne Vorklärung

Gegenüber 3) vermindern sich die Feststofffrachten, da bei fehlender Vorklärung keine Flockungsmittel zugesetzt werden.

Es ergeben sich folgende Frachten:

$$4,6 + 2,7 + 3,0 = 10,3 \text{ t/d}$$

$$\text{bzw. } 4,6 + 2,7 + 9,0 = 16,3 \text{ t/d}$$

6.525 Schlamm aus Neutralisation

Die bei der Abwasserneutralisation anfallenden Feststoffmengen lassen sich schwer abschätzen und sind in jedem Einzelfall gesondert zu berücksichtigen.

6.53 Möglichkeiten der Schlammbehandlung

Folgende Verfahrensstufen können für die Behandlung der Schlämme in Frage kommen:

6.531 Schlamm aus Feststoffen des Abwassers

Die getrennte Schlammbehandlung der Feststoffe aus Sortierung und Bleichung ist nur dann sinnvoll, wenn die entfernten Faserstoffe verwertet werden können.

Verfahrensstufen:

Eindickung

Maschinelle Entwässerung

Verwertung

Die Feststoffe aus der Entrindung werden nach Eindickung und Entwässerung auf Deponie abgelagert bzw. verbrannt (z.B. gemeinsam mit Rindenabfällen).

Die Eindickung erfolgt zweckmäßig in Schwerkrafteindickern (Absetzbecken mit einem Tag Aufenthaltszeit des Schlammes und Feststoffflächenbelastung von $50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{d}$) mit Krähwerk. Hiermit kann ein Feststoffgehalt des eingedickten Schlammes von 4 % erreicht werden. Die Schlammengen aus Sortierung und Bleichung betragen dann

$$6,6 \cdot 25 = 165 \text{ m}^3/\text{d}$$

bzw. aus der Entrindung

$$3,0 \cdot 25 = 75 \text{ m}^3/\text{d}.$$

Abb. 6-29 Zur maschinellen Entwässerung können die in der Zellstoffindustrie bekannten Saugfilter eingesetzt werden. Der hierbei erreichte Feststoffgehalt von 25 % kann durch eine Schneckenpresse auf über 40 % erhöht werden. Es sind dann täglich an Faserstoffmengen aus Sortierung und Bleicherei

$$6,6 \cdot 2,5 = 16,5 \text{ m}^3/\text{d}$$

zu verwerten.

Der Schlamm aus der Entrindung wird ebenfalls auf Saugfilter entwässert. Es sind insgesamt

$$3,0 \cdot 4 = 12 \text{ m}^3/\text{d}$$

auf Deponie zu fahren bzw. zu verbrennen.

6.532 Überschußschlamm aus biologisch abbaubaren Stoffen

a) Überschlußschlamm aus Belebungsanlagen mit gleichzeitiger Schlammstabilisierung

Mögliche Verfahrensstufen:

- 1) Eindickung
Flüssigschlammverwertung in der
Landwirtschaft

Abb.
6-29

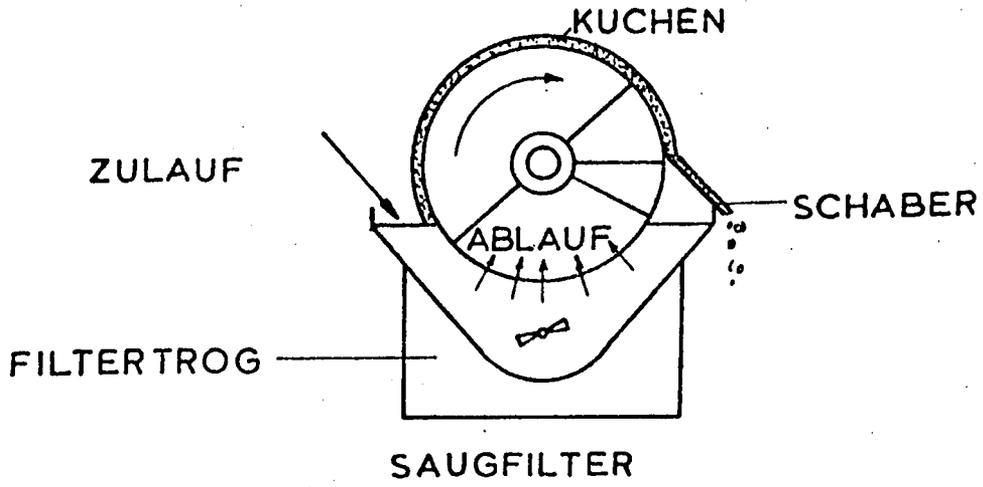


Abb.
6-30

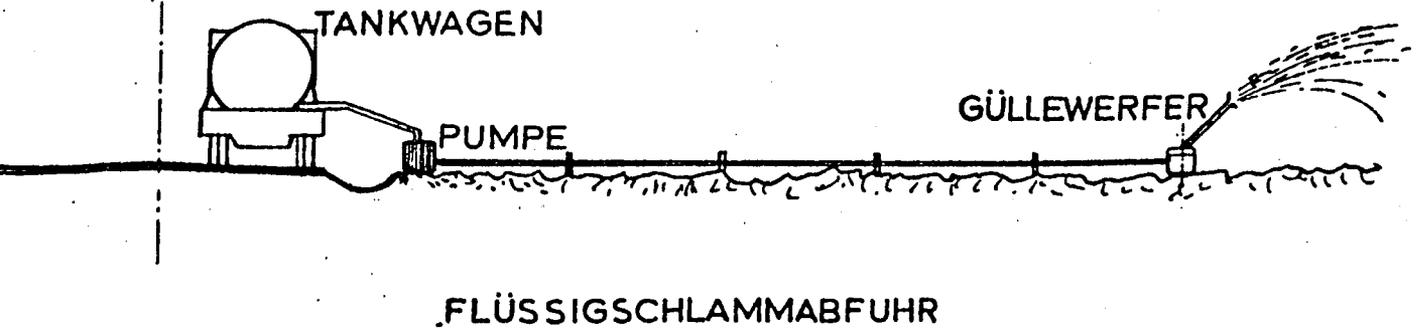
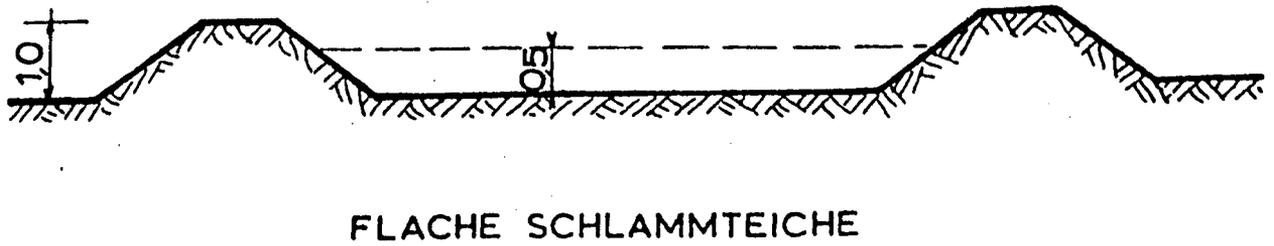


Abb.
6-31



- 2) Eindickung
 Natürliche Entwässerung
 Ablagerung auf Deponie bzw. Verwertung
 in der Landwirtschaft
- 3) Eindickung
 Maschinelle Entwässerung
 Ablagerung auf Deponie

Zu 1)

Die Flüssigschlammverwertung in der Landwirtschaft ist das beste und wirtschaftlichste Verfahren für die Beseitigung von Schlämmen aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. Von Vorteil ist, daß der Schlamm endgültig beseitigt wird und gleichzeitig dem Boden als Bodenverbesserungsmittel zugute kommt. Bei der geringen jährlichen Beschickungshöhe von 50 mm (500 m³/ha) besteht keine Gefahr der Beeinträchtigung des Grundwassers. Ebenfalls enthält der Schlamm keinerlei Krankheitserreger.

Abb.
6-30

Nachteilig ist der größere Flächenbedarf. Bei Eindickung auf 4 % Feststoffgehalt sind zu beseitigen:

$$3 \cdot 25 = 75 \text{ m}^3/\text{d}$$

bzw. 26 000 m³/a.

Hierfür ist ein landwirtschaftliches Gebiet von 26 000 : 500 = 52 ha erforderlich. Wegen des geringen Stickstoff- und Phosphorgehaltes des Schlammes ist eine Überdüngung nicht zu befürchten. Insgesamt sollten jedoch mindestens 100 ha (1 km²) an landwirtschaftlicher Fläche zur Verfügung stehen.

Der flüssige Schlamm wird zweckmäßig durch transportable Rohrleitungen gepumpt und verregnet. Falls keine Weideflächen vorhanden sind, muß für die Vegetationsperiode eine Reservefläche zur natürlichen Entwässerung oder als Schlamm-speicher vorgesehen werden.

Zu 2)

Abb.
6-31

Der Überschussschlamm kann auch mit Hilfe von flachen Schlammteichen auf natürliche Weise entwässert werden. Die Schlammteiche werden auf ebenem Gelände nur durch einen Erddamm von 0,5 m abgegrenzt. Um die Entwässerung zu begünstigen, darf der Schlamm nur in dünner Schicht (0,1 m) aufgegeben werden. Jährliche Beschickungshöhe $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ bzw. $5.000 \text{ m}^3/\text{ha}$. Für $26.000 \text{ m}^3/\text{a}$ müßten somit 5 ha Schlammflächen zur Verfügung stehen.

Zweckmäßig werden im praktischen Betrieb (1) und (2) kombiniert. Schlammflächen werden in ausreichender Größe bereit gehalten und es wird versucht so viel als möglich den Schlamm flüssig zu verwerten.

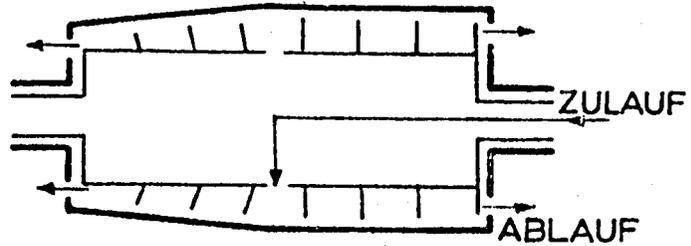
Die Räumung der Schlammflächen kann mit einer Pumpe erfolgen, die den entwässerten Schlamm am Erddamm aufwirft. Nach Bedarf kann er auf Deponie abgefahren oder auf anliegenden Feldern verteilt werden.

Zu 3)

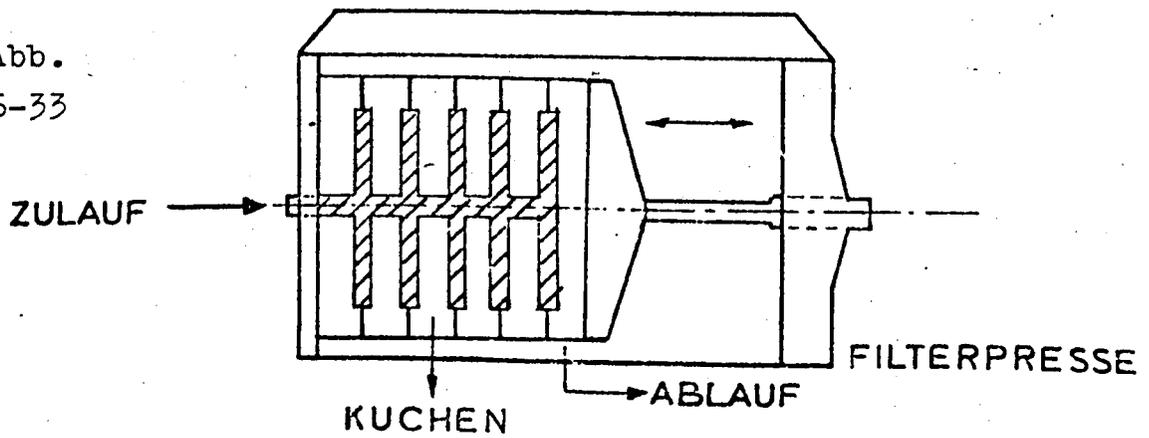
Abb.
6-32

Sind keine Flächen in erreichbarer Nähe (Druckleitung) vorhanden, so kann der eingedickte Schlamm maschinell entwässert und abgelagert werden. Zur maschinellen Entwässerung haben sich neben Saugfiltern vor allem Zentrifugen (z.B. Vollmantel-Dekantierzentrifugen) bewährt. Bei der maschinellen Entwässerung von Überschussschlamm müssen bei Filtern oder Zentrifugen Flockungsmittel eingesetzt werden, um ein einwandfreies Filtrat oder Zentrifugat zu erhalten. Als Flockungsmittel werden vor allem kationische Polyelektrolyte (z.B. 4 kg/t Feststoff) verwendet. Der Feststoffgehalt des Zentrifugenaustrags beträgt 20 bis 30 %. Es sind somit $3 \cdot 4 = 12 \text{ m}^3/\text{d}$ auf Deponie zu verführen.

FESTSTOFF

Abb.
6-32

SCHNECKENSCHLEUDER

Abb.
6-33

b) Überschussschlamm aus Belebungsanlagen

Der Überschussschlamm von normalen Belebungsanlagen wird bei längerer Lagerung (flüssig oder entwässert) in Fäulnis übergehen (Geruchsbelästigung). Er ist entweder sofort zu beseitigen (Flüssigschlammverwertung oder Verbrennung oder zu stabilisieren, das heißt, fäulnisunfähig zu machen).

Mögliche Verfahrensstufen:

- 1) Eindickung
Maschinelle Entwässerung
Kompostierung mit Rindenabfällen
- 2) Eindickung
Maschinelle Entwässerung
Verbrennung
- 3) Eindickung
Flüssigschlammverwertung
- 4) Getrennte aerobe Stabilisierung
Eindickung
Natürliche Entwässerung
Ablagerung auf Deponie

Zu 1)

Der Schlamm wird wieder mit Zentrifugen (Flockungsmittelzugabe 4 kg/t) entwässert und anschließend mit Rindenabfällen kompostiert, wobei gleichzeitig die Stabilisierung erfolgt.

Zu 2)

Um eine selbsttätige Verbrennung zu erreichen, kann es zweckmäßig sein die Entwässerung mit Filterpressen durchzuführen. Als Konditionierungsmittel können Eisensalze (FeCl_3), Kalk und Schlammasche verwertet werden. Die Verbrennung kann in Drehrohröfen, Wirbelschichtöfen oder Etagenöfen oder in geeigneten vorhandenen Öfen erfolgen.

Zu 3)

Es ist darauf zu achten, daß der Schlamm umgehend verwertet wird um Fäulnisvorgänge zu vermeiden. Infolge des größeren Schlammanfalls $9 \cdot 25 = 225 \text{ m}^3/\text{d}$ bzw. $78.000 \text{ m}^3/\text{a}$ sind größere Flächen erforderlich. Diese Lösung läßt sich nur in Verbindung mit (1), (2) oder (4) verwirklichen.

Zu 4)

Mit einer getrennten aeroben Stabilisierung kann der Überschussschlamm weitgehend fäulnisunfähig gemacht werden. Der Überschussschlamm wird dabei solange belüftet (z.B. 15 Tage) bis die Mikroorganismen durch Zellabbau (Selbstverzehrung) die abbaufähige Zellsubstanz oxidiert haben. Der Prozeß ist betriebstechnisch sehr einfach, erfordert jedoch zusätzliche Energie und ist sehr temperaturabhängig (bei niedrigen Temperaturen längere Stabilisierungszeit erforderlich). Eine anaerobe Stabilisierung (Faulung), wie sie vorwiegend bei kommunalen Schlämmen angewandt wird, dürfte für Schlämme der Zellstoffindustrie nur in Sonderfällen in Frage kommen.

6.533 Mischschlamm aus Abwasserfeststoffen und Überschussschlamm

Die gemeinsame Behandlung wird in Frage kommen, wenn eine Verwertung der entfernten Fasern nicht möglich ist. Je nach den örtlichen Verhältnissen ist eine der bisher aufgeführten Verfahrensstufen zu wählen. Eine Verwertung von Flüssigschlamm dürfte jedoch nicht zweckmäßig sein. Die Mischung von Faserstoffen und Überschussschlamm wird sich auf eine etwaige maschinelle Entwässerung günstig auswirken.

6.534 Überschußschlamm aus Belebungsanlage ohne Vorklärung

Auch diese Lösung wird nur gewählt werden, wenn eine Verwertung von Faserstoffen nicht zweckmäßig ist. Wird zur biologischen Reinigung eine Belebungsanlage mit gleichzeitiger Schlammstabilisierung gewählt, so ist eine landwirtschaftliche Verwertung mit natürlicher Entwässerung möglich. Der Schlammanfall ist allerdings wesentlich größer und beträgt

$$10,3 \cdot 25 = 260 \text{ m}^3/\text{d} \text{ bzw. } 95.000 \text{ m}^3/\text{d}.$$

Hierfür ist ein landwirtschaftliches Gebiet von $95.000:500 = 200$ ha erforderlich. Daneben sollten noch 10 ha Schlammflächen zur natürlichen Entwässerung angelegt werden.

Für eine Belebungsanlage wird die künstliche Schlamm-entwässerung mit anschließender Kompostierung mit Rindenabfällen bzw. Verbrennung in Frage kommen.

6.535 Schlamm aus Neutralisation

Wird der Schlamm aus der Neutralisation getrennt behandelt, so können zur Entwässerung Trockenbeete oder flache Schlammteiche gewählt werden. Es können jedoch auch tiefere Schlammteiche (z.B. 2-3 m) zum ständigen Verbleib (Auflandung) angeordnet werden.

6.6 Zusammenstellung von Verfahrensstufen

Im folgenden sind einige Möglichkeiten der Verfahrensanordnung zur Abwasserreinigung bei Sulfitzellstoffwerken aufgeführt.

Die Auslegung der Anlagen bedarf eingehender Vorversuche. Aus diesem Grunde sollen die angegebenen Aufenthaltszeiten auch nur als grobe Richtwerte verstanden werden.

Die angeführten Beispiele dienen lediglich dazu, aus der großen Zahl verfahrenstechnischer Möglichkeiten einige herauszugreifen.

Es wird angenommen, daß die Abwässer aus Sortierung, Entwässerung und Bleichung in einer Faserstoffabscheidung von ihren Fasern befreit werden. Die abgeschiedenen Fasern sind in einem Produkt mit geringeren Qualitätsansprüchen verwendbar.

Aus den Abwässern der Naßentrindung werden die Feststoffe ebenfalls durch Absetzen entfernt.

Abb. 6-34 Die von den Faserstoffen und Feststoffen gereinigten Ab-
 6-35 wässer werden, zusammen mit dem Kondensat, den Abwasser-
 6-36 reinigungsanlagen (belüfteter Abwasserteich, Langzeit-
 6-37 belebungsanlage, Belebungsanlage, zweistufige Belebungs-
 anlage) zugeleitet. Dort wird das Abwasser von den bio-
 chemisch abbaubaren Stoffen befreit und kann in die Vor-
 flut eingeleitet werden.

Abb. 6-38 Bei Anwendung eines Kunststofftropfkörpers werden zweck-
 mäßigerweise nur die hoch konzentrierten Abwässer, wie
 das Kondensat und allenfalls alkalische Abläufe, über
 diesen geleitet. Diese Abwässer werden durch den Tropf-
 körper teilgereinigt. Nach dem Tropfkörper ist eine Be-
 lebungsanlage angeordnet, in der die vollbiologische
 Reinigung aller Abwässer vor sich geht.

Abb. 6-39 Auch die Adsorption mit Hilfe von Aktivkohle und deren
 Verfahrensschema ist ganz grob als Beispiel einer denk-
 baren, zur Zeit jedoch sehr teuren, weitergehenden Abwas-
 serreinigung dargestellt.

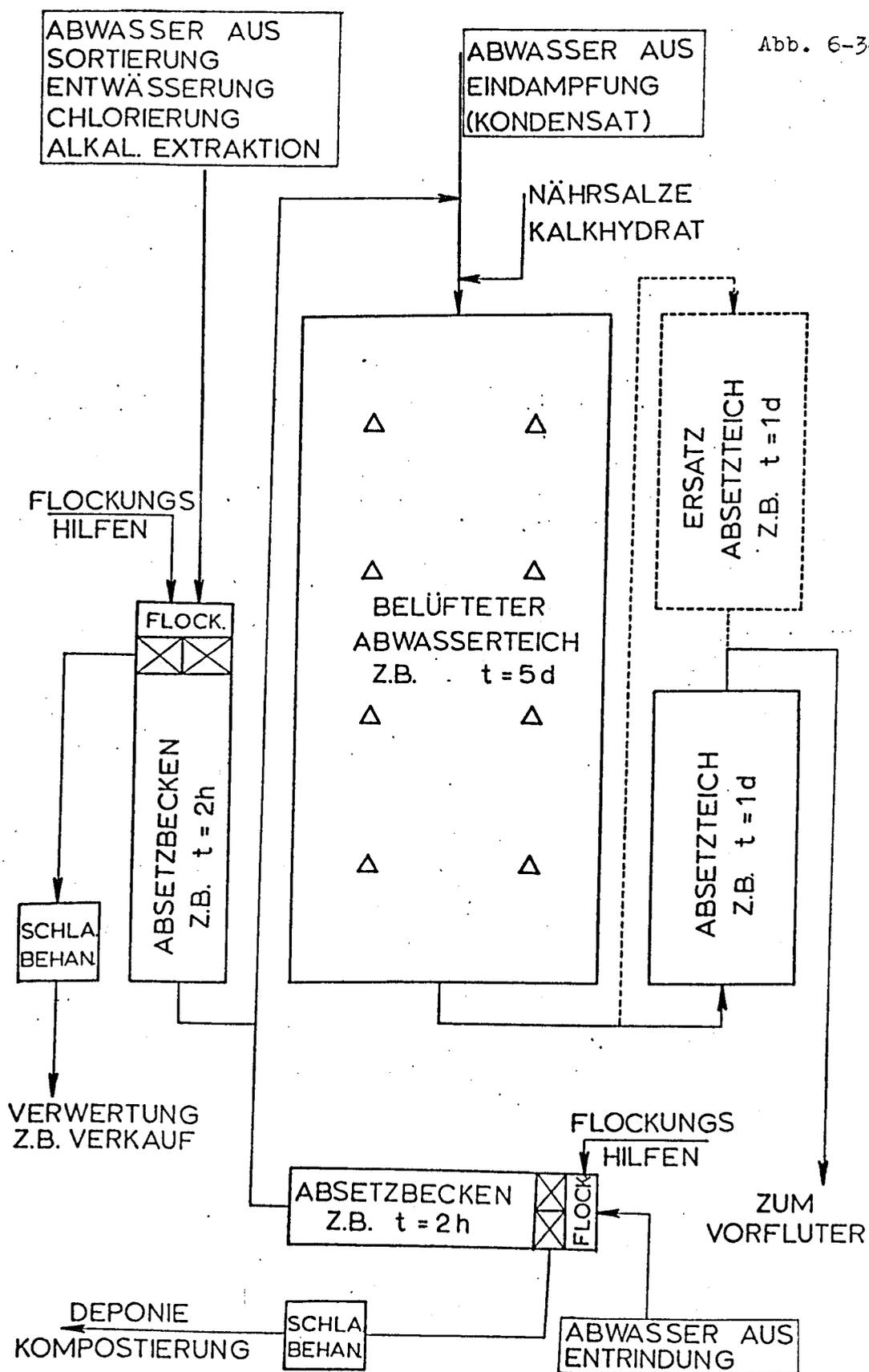
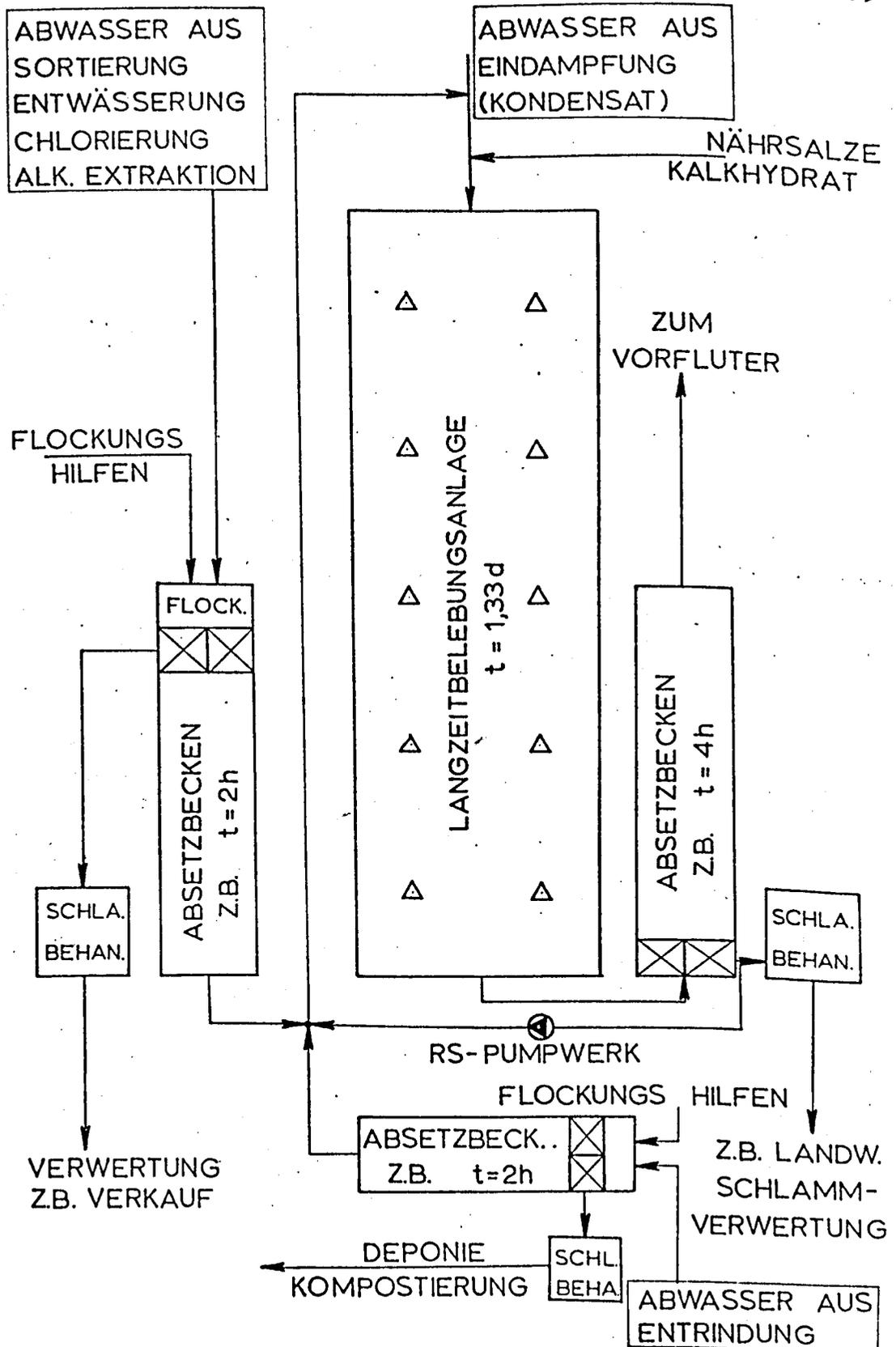


Abb. 6-35



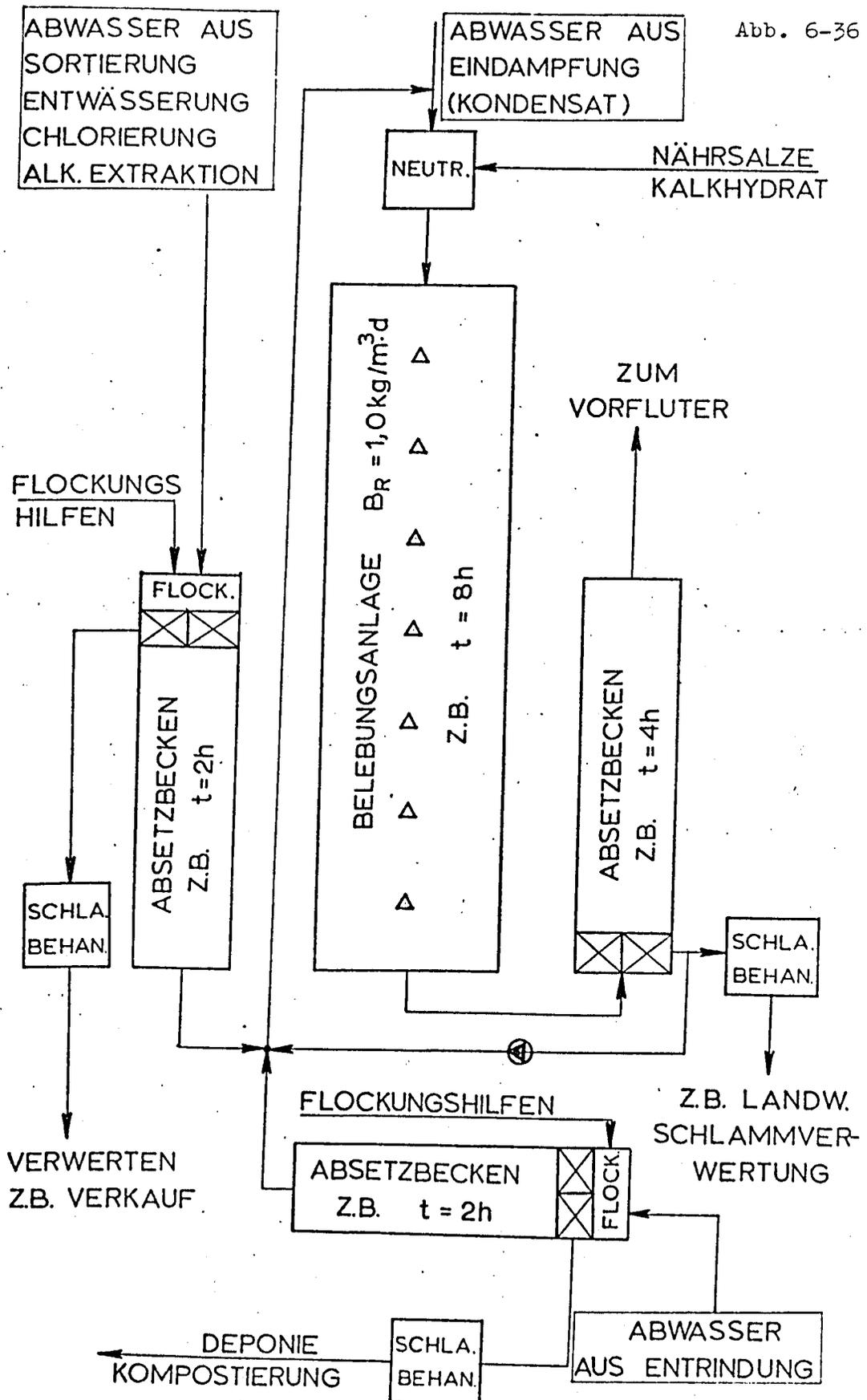


Abb. 6-37

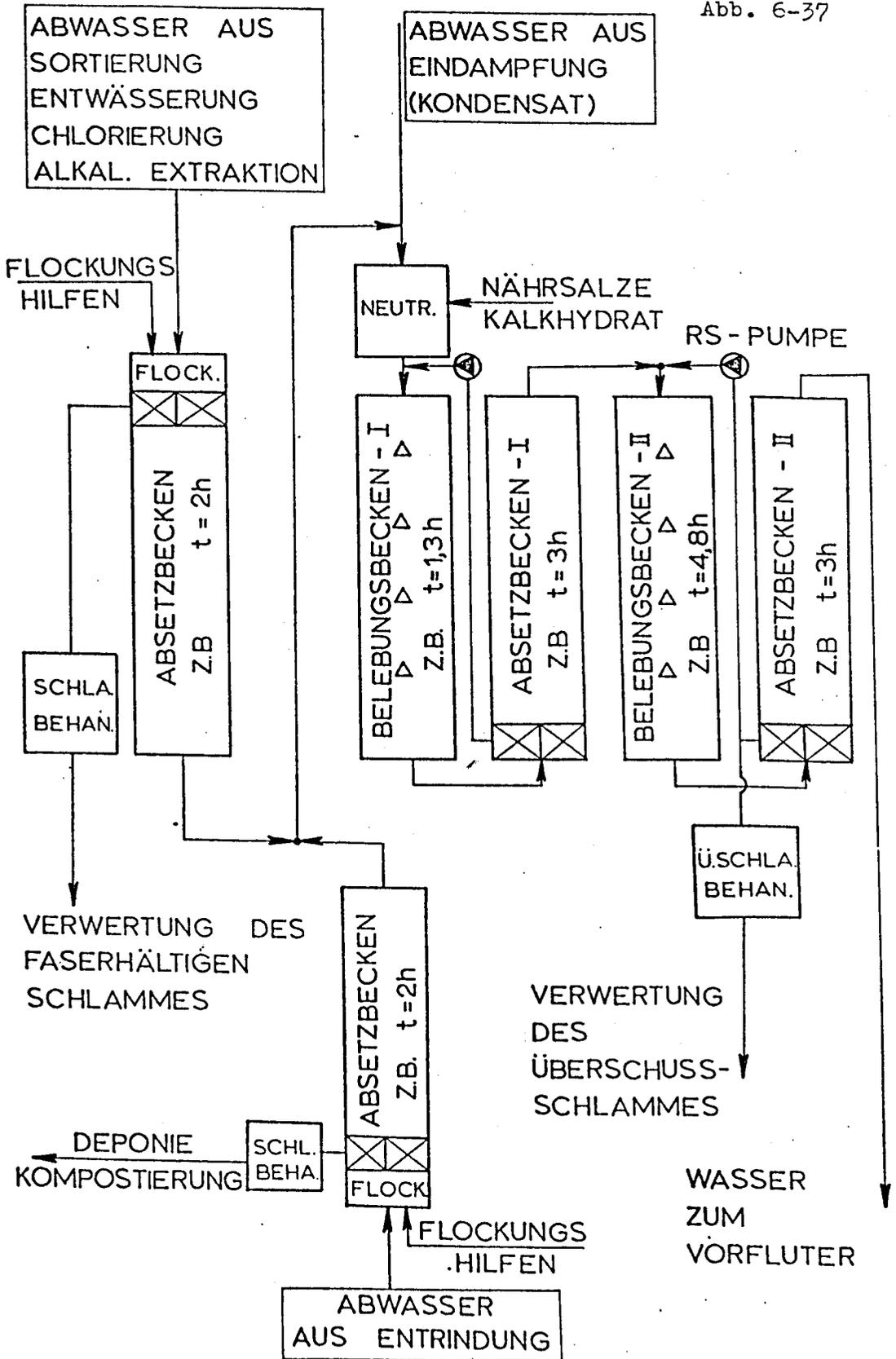
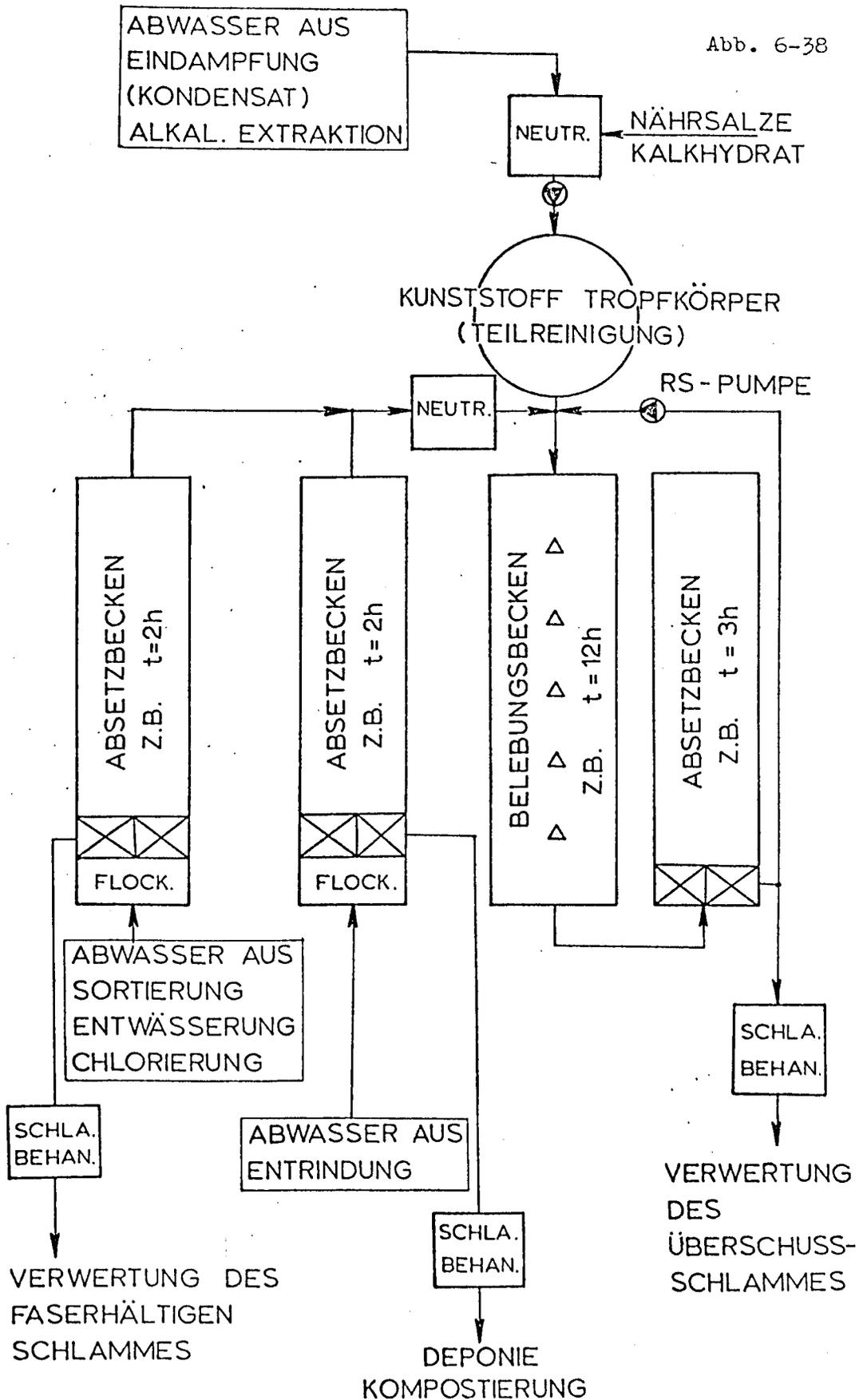
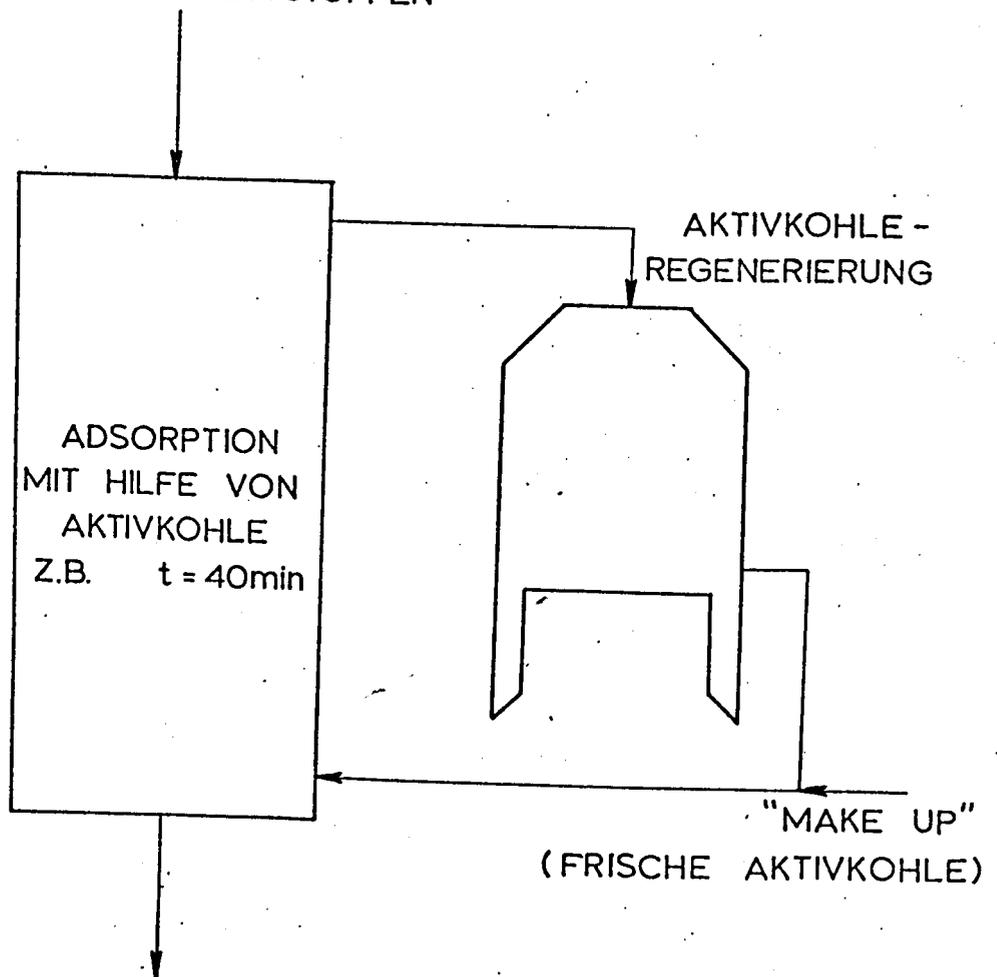


Abb. 6-38



MIT BIOLOGISCH RESISTENTEN
ORGANISCHEN STOFFEN
VERSETZTE ABWÄSSER, GERINGER
GEHALT AN FESTSTOFFEN



GEREINIGTES ABWASSER
ZUR WIEDERVERWENDUNG
IM BETRIEB, GERINGER
GEHALT AN TOC UND FARBE
UNVERÄNDERTER GEHALT AN
ANORGANISCHEN GELÖSTEN
STOFFEN

6.7 Kostenschätzungen6.7.1 Allgemeines

Die laufenden Kosten von Abwasserreinigungsanlagen setzen sich zusammen aus:

- a) dem Kapitaldienst für die Anlagekosten
- b) den laufenden Kosten für den Betrieb (Flockungsmittel, Neutralisation, Nährsalzzugabe, Energie, Wartung, Personal etc.)
- c) eventuellen Einnahmen aus dem Betrieb (z.B. bei Faserstoffabscheidung Einnahmen aus dem Verkauf der Faserstoffe)

zu a) Die Anlagekosten werden nach baulichen Maßnahmen und maschinellen Einrichtungen getrennt aufgeführt. Erstere werden mit einem Kapitaldienstfaktor von 8 % (bei 6%iger Verzinsung entspricht dies einer Amortisationsdauer von 23 Jahren), letztere mit einem Faktor von 12 % (bei 6%iger Verzinsung ist dies eine Amortisationsdauer von etwa 12 Jahren) in laufende Kosten umgewandelt. Die Verzinsung wurde in Anlehnung an die Lebensdauer, die von den ins Auge gefaßten Maßnahmen erwartet werden kann, als auch an die Finanzierung durch den Wasserwirtschaftsfonds (3 % Zinsen für 50 Prozent der Investitionen) und einen Bankkredit (8 % Zinsen für die restlichen 50 %) festgelegt. Die Lebensdauer wurde kürzer als bei Anlagen für kommunale Abwasser angenommen. Die angegebenen Kosten basieren auf Preisen des Jahres 1972 und sind grobe Schätzungen.

zu b) Die laufenden Betriebskosten basieren auf folgenden Annahmen:

1 t	Bentonit	öS	1.300,--
1 kg	Polyelektrolyte	öS	100,--
1 t	Ca (OH) ₂	öS	650,--
1 t	Superphosphat, 18 %P	öS	920,--
	(dh. 1 t P	öS	5.100,--)
1 t	Nitramonkal, 26 %N	öS	1.590,--
	(dh. 1 t N	öS	6.100,--)
1 KWh		öS	0,40

Personalkosten pro Mann u. Jahr öS 140.000,--

Kosten für Wartung und Instandhaltung:

Baulich 0,5 % der Anlagekosten pro Jahr

Maschinell 2,0 % der Anlagekosten pro Jahr

Die angegebenen Kosten basieren auf Preisen des Jahres 1972.

zu c) Die Maßnahmen der Abwasserreinigung verursachen Kosten. In einigen Fällen läßt sich das abgeschiedene Material verkaufen, in anderen kann das gereinigte Wasser im Kreislauf geführt und an Betriebskosten bei einer Brauchwasseraufbereitung gespart werden.

Die Kostenschätzungen wurden für folgende Erzeugungstätten durchgeführt (Annahmen):

a) Sulfitzellstoffwerk

Das Unternehmen erzeugt 150 tato Papierzellstoff gebleicht, aus Weichholz, mit einer Ausbeute von etwa 48 Prozent auf den unsortierten und ungebleichten Stoff bezogen. Das Werk arbeitet auf Mg-Base bei 95%iger Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und Chemikalienrückgewinnung. Die Entrindung erfolgt naß.

Kenndaten des Abwassers:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	5	20	15
Kondensat	35	-	10
Sortierung	20	24 (v)	120
Bleichung	25	10 (v)	100
<u>Sonstiges</u>	<u>15</u>	<u>-</u>	<u>30</u>
Gesamt	100	54	300

(v) rückgewonnene Fasern verwertbar.

Der Bedarf an Calciumhydroxid zur Anhebung des pH im Belebungsverfahren beträgt 25 kg/t. Der Gehalt an Nährstoffen im Abwasser wird vernachlässigt.

b) Sulfatzellstoffwerk

Das Unternehmen erzeugt 300 tato ungebleichten Papierzellstoff. Die Entrindung erfolgt naß.

Kenndaten des Abwassers:

Anfallstelle	kg BSB ₅ /t	kg Feststoffe/t	m ³ Abwasser/t
Entrindung	5	20	15
Kondensat	10	-	10
Sortierung	10	25 (v)	200
Sonstiges	5	-	25
Gesamt	30	45	250

(v) rückgewonnene Fasern verwertbar.

Der pH im Abwasser muß nicht gegen den Neutralwert hin verschoben werden. Der Gehalt an Nährstoffen im Abwasser wird vernachlässigt.

6.72 Kostenschätzung für eine Anlage bestehend aus getrennter Faserabscheidung und Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung bei einem Sulfitzellstoffwerk (150 tato Erzeugung).

6.721 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern

a) Allgemeines

In diese Anlage werden die Abwässer der Sortierung und Bleichung eingeleitet. Es wird angenommen, daß eine 90%ige Abscheidung erzielt wird. Der Ablauf wird der Belebungsanlage zugeleitet. Die abgeschiedenen Faserstoffe werden entwässert und verkauft (inklusive Flockungs- und Flockungshilfsmitteln).

b) Bemessung

$Q = 245 \text{ m}^3/\text{t}$ bzw. $1530 \text{ m}^3/\text{h}$, Faserstoffe $34 \text{ kg}/\text{t}$ bzw. $5,1 \text{ t}/\text{d}$. Mit einer Abscheiderate von 90 % werden $4,6 \text{ t}/\text{d}$ an Faserstoffen entfernt.

Die Anlage wird in zwei Stränge aufgeteilt.

	$V(m^3)$
Durchmischung Abwasser/Adsorptionsmittel, $t= 5\text{min}:2 \times 64$	
Durchmischung Abwasser/Flockungsmittel, $t= 3\text{min}:2 \times 38$	
Flockung $t=10\text{min}:2 \times 128$	
<u>Absetzen, $Q=2m^3/m^2 \cdot h$, Wassertiefe 2,50 m, $t=1,25\text{h}:2 \times 960$</u>	

Gesamte bauliche Kubatur für das 2x1090
 Absetzen der verwertbaren Faserstoffe

Das Abwasser aus der Absetzanlage wird der Belebungsanlage zugeleitet.

Der Schlamm aus der Absetzanlage gelangt in die Schlamm-aufbereitung. Inklusiv Bentonit, dem Adsorptionsmittel, werden 6,6 t Schlamm pro Tag anfallen. Dieser wird mit einem Feststoffgehalt von 1 % den Eindickspitzen der Absetzanlagen entnommen (Q_s ist dann $660 m^3/d$) und einem Eindicker zugeführt. Bei einer Beschickung von 50 kg Trockensubstanz/ $m^2 \cdot d$ wird eine Fläche von $130 m^2$ benötigt. Mit einer Wassertiefe von $t = 3,50 m$ beträgt die Kubatur $460 m^3$ ($\varnothing 13,0 m$).

Aus dem Eindicker wird der Schlamm mit einem Feststoffgehalt von 4 % abgezogen und einem Vakuumfilter zugeführt. Filterfläche $20 m^2$, Beschickung bei 24h-Betrieb $345 l/m^2 \cdot h$ bzw. etwa $14 kg/m^2 \cdot h$. Der Schlamm wird auf dem Filter auf 25 % Trockengehalt entwässert.

Auf das Filter folgt eine Schneckenpresse, die den Trockengehalt auf 50 - 60 % bringt. Der so behandelte Schlamm kann für Produkte mit geringeren Qualitätsansprüchen (grobe Papiere, Karton) eingesetzt werden.

c) Kostenschätzung

Aufwendungen für Anlagen

	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Baulich			
Absetzbecken samt allen Mischkammern	2,8		
$1 m^3 \text{ à } \text{öS } 1300,-$ (Betonbauweise)			
Eindicker, $1 m^3 \text{ à } 1700,-$ öS	0,8		
Fundamente für Vakuumfilter, Schneckenpresse, Dosierung, Über- dachung für Vakuumfilter und Presse, Stoffsilos für 2 Wochen	1,0		
Dosierung	1,0		
Verb.Rohrleitungen u.Sonstiges	3,4		
<u>Gesamte bauliche Kosten</u>	<u>9,0</u>		

Kapitaldienst 8 %

0,72

Maschinell	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
4 Schnellrührer, 2 Flockungsrührer	1,5		
2 Räumler	1,0		
Krählwerk	0,5		
2 Vakuumfilter	2,0		
2 Schneckenpressen	2,0		
Dosierung	1,0		
Verb. elektr. Leitungen	1,0		
Elektr. Steuerungen und Sonstiges	1,5		
<u>Gesamte maschinelle Kosten</u>	<u>10,5</u>		
Kapitaldienstfaktor 12 %			1,26
Aufwendungen für Anlagen	19,5		
Kapitaldienst			1,98

Betriebskosten

Elektr. Energie 100 kW in- stalliert, ständig laufend	0,36	
Polyelektrolyte, 0,2 g/m ³ , 7,4 kg/d	0,27	
Bentonit, 60 g/m ³ , 2,22t/d	1,05	
Instandhaltung	0,20	
Personalkosten 3 Mann	0,42	
<u>Laufende Betriebskosten</u>	<u>2,30</u>	<u>2,30</u>

Gesamte laufende Kosten

Kapitaldienst 1,98

Laufende Betriebskosten 2,30

Gesamte laufende Kosten 4,28

Bei einer Erzeugung von 150 tato (52 500 jato) sind dies etwa öS 82,-/t Zellstoff.

Bezogen auf 1 Tonne verwertbarer Faserstoffe (einschließlich Bentonit) betragen die Unkosten 1850,- öS.

Zum Vergleich die Schätzungen, die für die Anlage der Cellulose Attisholz AG (Scherler, 1972) angestellt wurden:

Aufwendungen für Anlagen

Baulich	3,0 Mio SFr, Kapitaldienstf. 8%,	0,24 Mio SFr/a
Maschinell	3,0 Mio SFr, Kapitaldienstf. 12%,	0,36 Mio SFr/a
Investitionen	6,0 Mio SFr, Kapitaldienst	0,60 Mio SFr/a

Laufende Betriebskosten

Betrieb der Anlage einschließlich Schlamm- entwässerung und Schlammverwertung	Mio SFr/a
	1,05
Kapitaldienst	0,60
Laufende Kosten, gesamt	1,65

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt werden dies, bei 120.000 t/a, SFr 13,70 sein; bei Umrechnung von SFr 100,- = öS 600,-- ergibt dies öS 82,-/t.

6.722 Abscheidung der Feststoffe aus dem Abwasser der Entrindung

a) Allgemeines

Die Feststoffe der Entrindung werden, bevor dieses Abwasser der Belebungsanlage zugeleitet wird, abgeschieden, eingedickt, auf Vakuumfilter entwässert (25 % Trockengehalt) und auf Halde verfahren.

b) Bemessung der Anlage

$Q = 15 \text{ m}^3/\text{t}$ bzw. $Q = 95 \text{ m}^3/\text{h}$; Feststofffracht 20 kg/t bzw. 3,0 t/d.

Anlage in einem Strang

	$v(\text{m}^3)$
Durchmischung Abwasser/Adsorptionsmittel, $t = 5 \text{ min}$:	8
Durchmischung Abwasser/Flockungsmittel, $t = 3 \text{ min}$:	5
Flockung $t = 10 \text{ min}$:	16
Absetzen/Eindicken $Q = 2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, Wassertiefe 2,50 m	: 120
Gesamte bauliche Kubatur	150

Das Bauwerk wird ähnlich wie eine Schlammkontakanlage ausgebildet.

Der Schlamm wird mit einem Feststoffgehalt von 4 % abgezogen und einem Vakuumfilter zugeführt. Beschickung 14 kg/m².h im 24h-Betrieb, Filterfläche 10 m².

c) Kostenschätzung

Aufwendungen für Anlagen

	Mio öS	Mio öS/a
Baulich		
150 m ³ à öS 2500,-/m ³	0,40	
Fundamente für Vakuumfilter und Dosierung, Anteil Überdachung	0,30	
Rohrleitungen	0,30	
Anteil Dosierung und Sonstiges	1,0	
Gesamte bauliche Kosten	2,0	
Kapitaldienstfaktor 8 %		0,16
 Maschinell		
Räumer	0,30	
1 Vakuumfilter	0,90	
Dosierung	0,30	
Elektrische Leitungen	0,40	
Elektrische Steuerungen	0,50	
2 Schnellrührer, 1 Flockungsrührer	0,60	
Gesamte maschinelle Kosten	3,0	
Kapitaldienst 12 %		0,36
 Aufwendungen für Anlagen	5,0	
Kapitaldienst		0,52
 Betriebskosten	Mio öS/a	Mio öS/a
Elektr. Energie 30 kW installiert ständig laufend	0,10	
Polyelektrolyte, 1,0 g/m ³ , 2,25 kg/d	0,08	
Bentonit, 100 g/m ³ , 0,225 t/d	0,11	
Wartung und Instandhaltung	0,07	
Personalkosten 1 Mann	0,14	
Abfuhr	0,20	
Laufende Betriebskosten	0,70	0,70

	Mio öS/a
Gesamte laufende Kosten:	
Kapitaldienst	0,52
<u>Laufende Betriebskosten</u>	<u>0,70</u>
Gesamte laufende Kosten	1,22

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt sind dies etwa öS 24,-.

6.723 Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung

a) Allgemeines

Alle Abwässer, auch aus der Faserstoff- und Feststoffabscheidung, gelangen in diese Anlage. Abwassermenge 300 m³/t bzw. 45 000 m³/d, Schmutzfracht 100 kg BSB₅/t bzw. 15,0 t/d. Betrieb der Anlage bei $B_R = 0,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, $B_{TS} = 0,07 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$. ÜS-Zuwachs 0,2 kg TS/kg BSB₅. Eindickung und Stapelung des Überschussschlammes, landwirtschaftliche Verwertung. Bezug auf 6.341.

b) Bemessung der Anlage

Volumen der Belebungsbecken 2 x 30 000 m³, Nachklärbecken 7 000 m³ (2 Rundbecken à 3 500 m³), RS-Hebewerk für 0,5 m³/s. Schlamm aus den Nachklärbecken in Eindicker (t = 1 d) und mit 4 % Feststoffgehalt auf Schlammflächen bzw. Felder (500 m³/ha). Größe der Schlammfläche 5 ha. Energiebedarf für Belüftung 13 500 kWh/d.

Installierte Leistung für Schlammräumer, RS-Pumpe, Eindickung und Sonstiges 50 kW.

c) Kostenschätzung

Aufwendungen für Anlagen

Baulich	Mio öS	Mio öS/a
Belebungsbecken in Erdbauweise mit einfacher Bitumensohle		
60 000 m ³ à öS 150,-	9,0	
Nachklärbecken		
7 000 m ³ à öS 1000,-	7,0	

	Mio öS	Mio öS/a
Übertrag:	16,0	
Eindicker, 500 m ³ , à öS 2000,-	1,0	
Schlammfläche, 5 ha (Grundstück)	1,0	
Brücken im Belebungsbecken	1,0	
Rohrleitungen, inkl. Zuleitung von 500 m Länge zur Anlage	3,0	
RS-Pumpwerk und Sonstiges	3,0	
	<hr/> 25,0	
Kapitaldienst 8 %		2,0
		<hr/>
Maschinell		
Mammutrotore		
öS 36 000,-/m, 6 x 18 m,		
7. Brücke vorbereiten	3,9	
Räumer im Nachklärbecken	1,0	
Krählwerk	0,5	
RS-Pumpwerk	0,8	
Verb. elektr. Leitungen	1,0	
Sonstiges	1,2	
	<hr/> 8,4	
Kapitaldienst 12 %		1,0
		<hr/>
Gesamter Kapitaldienst		3,0
Gesamte Anlagekosten	33,4	
Betriebskosten		
Elektrische Energie		
Belüftung		2,0
Sonstiges		0,2
Neutralisation		0,9
Nährstoffe:		
Stickstoffsalze		0,5
Phosphorsalze		0,2
Personal 3 Mann		0,4
Instandhaltung		0,3
Sonstiges (z.B. Schlammabeseitigung)		0,3
		<hr/> 4,8

Gesamte laufende Kosten	Mio öS/a
Kapitaldienst	3,0
Betriebskosten	4,8
Gesamte laufende Kosten	7,8

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt sind dies öS 149,--.

Die laufenden Gesamtkosten aus "Abwasserreinigung" betragen demnach bei dieser Variante - ohne Berücksichtigung der Grundstückskosten - etwa öS 255,-/t. Die Gesamtkosten für Anlagen belaufen sich auf 58.000.000,-- öS. Bei kostendeckendem Verkauf der abgeschiedenen verwertbaren Faserstoffe können öS 82,-/t Zellstoff eingespart werden.

- 6.73 Kostenschätzung für eine Anlage bestehend aus getrennter Faserabscheidung, Belebungsverfahren und Schlammwässerung bei einem Sulfitzellstoffwerk (150 tato Erzeugung).
- 6.731 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern
Dieser Abschnitt stimmt mit 6.721 überein und wird übernommen.
- 6.732 Abscheidung der Feststoffe aus dem Abwasser der Entrindung
Dieser Abschnitt stimmt mit 6.722 überein und wird übernommen.
- 6.733 Belebungsanlage mit Schlammwässerung
- a) Allgemeines
- Alle Abwässer, auch aus der Faser- und Feststoffabscheidung, gelangen in diese Anlage. Abwassermenge 300 m³/t bzw. 45 000 m³/d, Schmutzfracht 100 kg BSB₅/t bzw. 15,0 t/d. Betrieb der Anlage bei B_R = 1,0 kg/m³.d, B_{TS} = 0,4 kg/kg.d. ÜS-Zuwachs 0,6 kg TS/kg BSB₅. Eindickung und Entwässerung in Zentrifuge, Vermischung mit Rinde und Kompostieren der Abfälle. Bezug auf Abschnitt 6.342.
- b) Bemessung der Anlage
- Volumen 2 x 7 500 m³, Nachklärbecken 2 x 3 500 m³, RS-Hebewerk für 0,5 m³/s.
- Schlamm (9,0 t/d) aus den Nachklärbecken in Eindicker (t = 1 d) und mit 4 % Trockengehalt auf eine Zentrifuge

(30 kW, ständig beschickt). Volumen des Eindickers 900 m³, Zugabe von Polyelektrolyten zur besseren Entwässerung. Energiebedarf für Belüftung 9.000 kWh/d, entsprechend 72 m Stabwalzenlänge.

Installierte Leistung für Schlammräumer, Eindickung, Entwässerung und Sonstiges 100 kW. Installierte Leistung für das RS-Pumpwerk 20 kW.

c) Kostenschätzung

Aufwendungen für Investitionen		Mio öS	Mio öS/a
Baulich			
Belebungsbecken in einfacher Betonbauweise, 2 x 7500 m ³			
à öS 500,-/m ³		7,5	
Nachklärbecken, 7000 m ³			
à öS 1000,-/m ³		7,0	
Eindicker, 1000 m ³ à öS 1700,-/m ³		1,7	
Rohrleitungen incl. Zuleitungen		2,5	
RS-Pumpwerk		0,5	
Fundamente und Überdachung für Zentrifuge		1,0	
Sonstiges		1,8	
		<hr/>	
		22,0	
Kapitaldienst 8 %			1,8
Maschinell			
Mammotrotore incl. Motor, 4 x 18 = 72 m, 36 000,- öS/m, 5.Brücke vorbereiten		2,6	
Räumer im Nachklärbecken		1,0	
Krählwerk		0,8	
RS-Pumpwerk		0,8	
Verb. elektr. Leitungen		1,0	
2 Zentrifugen und Zubehör		4,0	
Sonstiges		1,4	
		<hr/>	
		11,6	
Kapitaldienst 12 %			1,4
Gesamter Kapitaldienst			3,2
Gesamte Anlagekosten		33,6	

Betriebskosten	Mio öS/a
Elektrische Energie:	
Belüftung	1,3
Sonstiges	0,4
Neutralisation	0,9
Nährstoffe:	
Stickstoffsalze	1,5
Phosphorsalze	0,3
Personal 5 Mann	0,7
Kosten für Polyelektrolyte (4 kg/t ÜS, 36 kg/d)	1,3
Instandhaltung	0,4
<u>Sonstiges (z.B. Abtransport des Schlammes)</u>	<u>0,5</u>
Betriebskosten	7,3
Gesamte laufende Kosten	
Kapitaldienst	3,2
<u>Betriebskosten</u>	<u>7,3</u>
Gesamte laufende Kosten	10,5

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt ergibt dies öS 200,-.

Die laufenden Gesamtkosten aus "Abwasserreinigung" betragen demnach bei dieser Variante - ohne Berücksichtigung der Grundstückskosten - etwa öS 306,-/t Zellstoff. Die Gesamtkosten für die Anlagen der Abwasserreinigung liegen bei öS 58.000.000,--. Bei kostendeckendem Verkauf der abgeschiedenen verwertbaren Faserstoffe können Einsparungen von öS 82,-/t Zellstoff erzielt werden.

6.74 Der Verlauf der Gesamtkosten der Abwasserreinigung bei einem Sulfitzellstoffwerk

Bei Sulfitzellstoffwerken besteht in bezug auf die Kostenminimierung der laufenden Gesamtausgaben für die Abwasserreinigung ein Zusammenhang zwischen den internen Reinhaltemaßnahmen - z.B. Laugenerfassung - und externen Maßnahmen - z.B. Belebungsanlage. Solche Überlegungen wurden auch schon in quantitativer Form durchgeführt. Die nebenstehenden Abbildungen wurden in Anlehnung an eine Arbeit von Edde (1972) dargestellt.

Die Berechnungen von Edde wurden für ein Zellstoffwerk von 240 t/ato durchgeführt. Zunächst wurden die relativen Nettoeinsparungen in Abhängigkeit vom Grad der Laugenerfassung mit dem Verdünnungsverhältnis als Parameter aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß der kostengünstigste Laugenerfassungsgrad bei etwa 90 % liegt. Aus der nächsten Abbildung sind die relativen Nettokosten des Belebungsverfahrens über der Rest-BSB₅-Fracht mit dem Laugenerfassungsgrad als Parameter zu ersehen. Wird angenommen, daß ein Reinhaltegrad von 5 kg BSB₅/t Zellstoff erreicht werden muß, so können die Schnittpunkte der Vertikalen mit den Kurven des Laugenerfassungsgrades aufgetragen werden. Von diesen relativen Kosten für die Abwasserreinigung sind die relativen Einsparungen aus dem Arbeiten bei einem bestimmten Laugenerfassungsgrad abzuziehen, um die relativen Gesamtkosten der Abwasserreinigung zu erhalten. Es zeigt sich, daß diese laufenden Gesamtkosten bei einem Laugenerfassungsgrad von 95 % am geringsten werden.

Im vorstehenden Beispiel wurde auf Kostenzusammenhänge zwischen internen Maßnahmen - z.B. Grad der Laugenerfassung - und externen Maßnahmen - im vorliegenden Falle eine Belebungsanlage - hingewiesen. Die aufgezeigten relativen Kosten sind nicht als allgemeinverbindlich aufzufassen, die Tendenz dürfte jedoch auch für Österreich Gültigkeit besitzen.

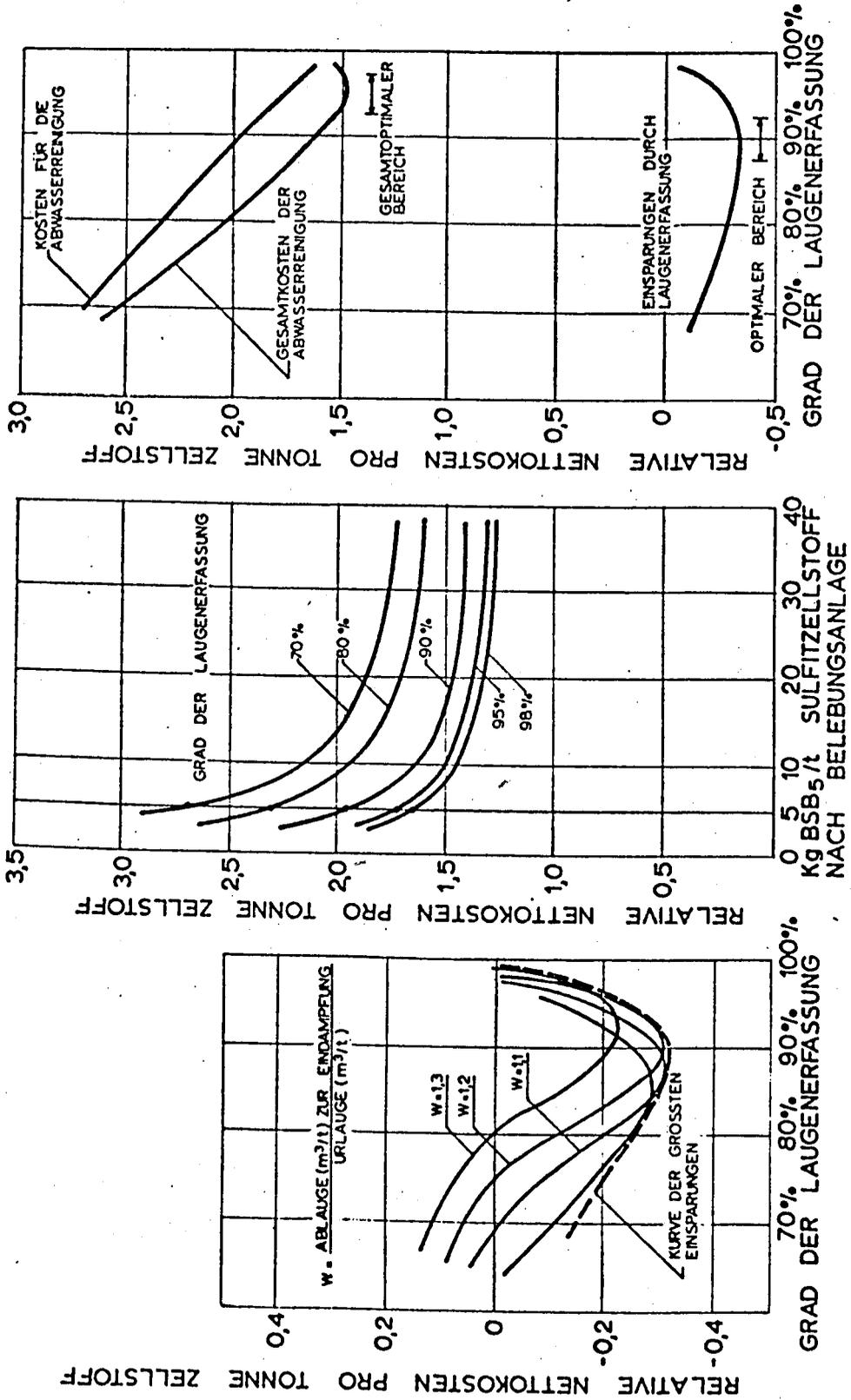
6.75 Kostenschätzung für eine Anlage bestehend aus getrennter Faserabscheidung und Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung bei einem Sulfatzellstoffwerk (300 t/ato Erzeugung).

6.751 Anlage zur Abscheidung der verwertbaren Fasern

a) Allgemeines

In dieser Anlage werden die Abwässer der Sortierung eingeleitet. Der Abscheidegrad betrage 90 %. Der Ablauf wird der Belebungsanlage zugeleitet. Die abgeschiedenen Faserstoffe (inklusive Flockungs- und Flockungshilfsmitteln) werden entwässert und verkauft.

Abb. 6-40



KOSTENZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN INTERNEN UND EXTERNEN MASS -
NAHMEN BEI EINEM SULFITZELLSTOFFWERK , NACH EDDE (1972)

b) Bemessung

$Q = 200 \text{ m}^3/\text{t}$ bzw. $2500 \text{ m}^3/\text{h}$, Faserstoffe $25 \text{ kg}/\text{t}$ bzw. $7,5 \text{ t}/\text{d}$. Mit einer Abscheiderate von 90% werden $6,8 \text{ t}/\text{d}$ an Faserstoffen entfernt.

Aufteilung der Anlage in zwei Stränge.

	$V(\text{m}^3)$
Durchmischung Abwasser/Adsorptionsmittel: $t = 5 \text{ min}$: 2×104	
Durchmischung Abwasser/Flockungsmittel : $t = 3 \text{ min}$: 2×63	
Flockung $t = 10 \text{ min}$: 2×208	
<u>Absetzen, $Q=2 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-h}$, Wassertiefe $2,50 \text{ m}$, $t = 1,25\text{h}$: 2×1560</u>	
Gesamte bauliche Kubatur, Absetzen	2×1935
der verwertbaren Faserstoffe	

Das Abwasser aus der Absetzanlage wird der Belebungsanlage zugeleitet.

Der Schlamm aus der Absetzanlage gelangt in die Schlamm-aufbereitung. Inklusiv Bentonit, dem Adsorptionsmittel, werden $10,0 \text{ t}/\text{d}$ an Schlamm anfallen. Dieser wird mit einem Feststoffgehalt von 1% den Eindickspitzen der Absetzanlage entnommen (Q_s ist dann $1000 \text{ m}^3/\text{d}$) und einem Eindicker zugeführt. Bei einer Beschickung von $50 \text{ kg Trockensubstanz}/\text{m}^2\text{.d}$ wird eine Fläche von 200 m^2 benötigt. Mit einem Durchmesser von $16,0 \text{ m}$ und einer Wassertiefe von $3,50 \text{ m}$ beträgt die Kubatur 705 m^3 .

Aus dem Eindicker wird der Schlamm mit einem Feststoffgehalt von 4% abgezogen und einem Vakuumfilter zugeführt. Filterfläche 30 m^2 , Beschickung bei 24h -Betrieb $348 \text{ l}/\text{m}^2\text{.h}$ bzw. $14 \text{ kg}/\text{m}^2\text{.h}$. Der Schlamm wird auf dem Filter auf 25% Trockengehalt entwässert.

Auf das Filter folgt eine Schneckenpresse, die den Trockengehalt auf $50 - 60 \%$ bringt. Der so behandelte Schlamm kann für Produkte mit geringen Qualitätsansprüchen eingesetzt werden.

c) Kostenschätzungen

Aufwendungen für Anlagen

Baulich	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Absetzbecken samt allen Mischkammern, 1 m ³ à öS 1100,- (Beton)	4,3		
Eindicker, 1 m ³ à öS 1500,-	1,1		
Fundamente und Überdachung für Vakuumfilter, Schneckenpresse, Dosierung, Stoffsilo für 2 Wochen	1,5		
Dosierung	1,5		
Verb.Rohrleitungen u.Sonstiges	4,3		
Gesamte bauliche Kosten	12,7		

Kapitaldienstfaktor 8 % 1,02

Maschinell

4 Schnellrührer, 2 Flockungsrührer	2,0		
2 Vakuumfilter	3,0		
2 Räumer	1,0		
1 Krählwerk	0,5		
2 Schneckenpressen	3,0		
Dosierung	1,5		
Verb.elekt.Leitungen	1,5		
Elektr.Steuernngen und Sonstiges	1,5		
Gesamte maschinelle Kosten	14,0		

Kapitaldienstfaktor 12 % 1,68

Gesamter Kapitaldienst 2,70

Aufwendungen für Anlagen 26,7

Betriebskosten

Elektr. Energie, 130 kW installiert, ständig laufend		0,47	
Polyelektrolyte, 0,2 g/m ³ , 12,00 kg/d		0,44	
Bentonit, 60 g/m ³ , 3,60 t/d		1,70	
Instandhaltung		0,34	
Personalkosten 3 Mann		0,42	
Laufende Betriebskosten		3,37	3,37

Gesamte laufende Kosten

Kapitaldienst 2,70

Laufende Betriebskosten 3,37

Gesamte laufende Kosten **6,07**

Bei einer Erzeugung von 300 tato (105.000 jato) sind dies etwa öS 58,-/t Zellstoff.

Bezogen auf 1 Tonne verwertbarer Faserstoffe (einschließlich Bentonit) betragen die Unkosten öS 1740,-.

6.752 Abscheidung der Feststoffe aus dem Abwasser der Entrindung

a) Allgemeines

Die Feststoffe der Entrindung werden, bevor dieses Abwasser der Belebungsanlage zugeleitet wird, abgeschieden, eingedickt, auf Vakuumfilter entwässert (25 % Trockengehalt) und auf Halde verfahren.

b) Bemessung der Anlage

$Q = 15 \text{ m}^3/\text{t}$ bzw. $Q = 188 \text{ m}^3/\text{h}$. Feststofffracht 20 kg/t bzw. 6,0 t/d.

Anlage in einem Strang.

	$V(\text{m}^3)$
Durchmischung Abwasser/Adsorptionsmittel, $t = 5 \text{ min}$:	16
Durchmischung Abwasser/Flockungsmittel, $t = 3 \text{ min}$:	10
Flockung $t = 10 \text{ min}$:	32
<u>Absetzen/Eindicken, Wassertiefe 2,50 m, $t = 1,25 \text{ h}$:</u>	<u>235</u>
Gesamte bauliche Kubatur	293

Das Bauwerk wird ähnlich wie eine Schlammkontakanlage ausgebildet.

Der Schlamm wird mit einem Feststoffgehalt von 4 % abgezogen und einem Vakuumfilter zugeführt. Beschickung 14 kg TS/m².h im 24h-Betrieb, Filterfläche 18 m².

c) Kostenschätzungen

Aufwendungen für Anlagen

Baulich	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Becken, 293 m ³ à öS 2100,-/m ³	0,62		
Fundamente für Vakuumfilter,			
Anteil Überdachung	0,40		
Rohrleitungen	0,40		
Anteil Dosierung, Sonstiges	1,60		
<u>Gesamte bauliche Kosten</u>	<u>3,00</u>		
Kapitaldienstfaktor 8 %			0,24

Maschinell	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Räumer	0,30		
1 Vakuumfilter	1,30		
Dosierung	0,50		
Elektr. Leitungen, Steuerungen	1,20		
2 Schnellrührer, 1 Flockungsrührer	0,90		
Gesamte maschinelle Kosten	4,20		
Kapitaldienst 12 %			0,51
Aufwendungen für Anlagen	7,2		
Kapitaldienst			0,75
Betriebskosten			
Elektr. Energie 50 kW installiert ständig laufend		0,17	
Polyelektrolyte, 1,0 g/m ³ , 4,50 kg/d		0,16	
Bentonit, 100 g/m ³ , 0,450 t/d		0,20	
Wartung und Instandhaltung		0,11	
Personalkosten 1 Mann		0,14	
Abfuhr		0,40	
Laufende Betriebskosten		1,18	1,18
Gesamte laufende Kosten:			
Kapitaldienst			0,75
Laufende Betriebskosten			1,18
Gesamte laufende Kosten			1,93

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt sind dies etwa öS 20,-.

6.753 Belebungsanlage mit Schlammstabilisierung

a) Allgemeines

Alle Abwässer, auch aus der Faser- und Feststoffabscheidung, gelangen in diese Anlage. Abwassermenge 250 m³/t bzw. 75.000 m³/d, Schmutzfracht 30 kg BSB₅/t bzw. 9,0 t/d. Betrieb der Anlage bei $B_R = 0,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, $B_{TS} = 0,07 \text{ kg/kg.d.}$ ÜS-Zuwachs/0,2 kg TS/kg BSB₅. Eindickung und Stapelung des Überschussschlammes, landwirtschaftliche Verwertung. Bezug auf 6.341.

b) Bemessung der Anlage

Volumen der Belebungsbecken 2 x 18.000 m³, Nachklärbecken 2 x 6250 m³, RS - Hebewerk für 1,0 m³/s. Schlamm aus den

Nachklärbecken in Eindicker (t = 1d) und mit 4 % Feststoffgehalt auf Schlammflächen bzw. Felder. Größe der Schlammfläche 3 ha. Energiebedarf für Belüftung 8200 kWh/d, installiert sind somit 340 kW.

Für Sonstiges werden 50 kW erforderlich.

c) Kostenschätzungen

Aufwendungen für Anlagen

Baulich	Mio öS	Mio öS/a	Mio öS/a
Belebungsbecken in Erdbauweise mit fester Bitumensohle			
36.000 m ³ à öS 180,-	6,5		
Nachklärbecken			
12.500 m ³ à öS 800,-	10,0		
Eindicker, 180 m ³ à öS 2500,-	0,5		
Schlammfläche (3ha), Grundstück	0,6		
Brücken im Belebungsbecken	1,0		
Rohrleitungen, Zuleitung zur Anlage, RS-Hebewerk, Sonstiges	4,3		
<u>Gesamte bauliche Kosten</u>	<u>22,9</u>		
Kapitaldienst 8 %			1,83
 Maschinell			
Mammutrotore			
öS 36.000,-/m 4 x 18 m	2,6		
Räumer im Nachklärbecken	1,0		
Krählwerk	0,5		
RS-Pumpwerk	1,2		
Verb.elekt.Leitungen	1,0		
Sonstiges	1,5		
<u>Gesamte maschinelle Kosten</u>	<u>7,8</u>		
Kapitaldienst 12 %			0,94
<u>Gesamte Anlagekosten</u>	<u>30,7</u>		

Betriebskosten

Elektrische Energie:

Belüftung	1,2
Sonstiges	0,2
Nährstoffe:	
Stickstoffsalze	0,3
Phosphorsalze	0,1
Personal 3 Mann	0,4
Instandhaltung	0,3
Sonstiges	0,3
<u>Betriebskosten</u>	<u>2,8</u>

	Mio öS	mio öS/a	mio öS/a
Gesamte laufende Kosten			
Kapitaldienst			2,77
Betriebskosten			2,80
Gesamte laufende Kosten			5,57

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt ergibt dies öS 53,--.

Die gesamten laufenden Kosten betragen demnach bei dieser Variante - ohne Berücksichtigung der Grundstückskosten - etwa öS 130,--. Die gesamten Anlagekosten belaufen sich auf 65.000.000,-- öS. Durch kostendeckenden Verkauf oder durch Verwertung in der eigenen Papiererzeugung können öS 58,-/t Zellstoff eingespart werden.

6.76 Kosten und Grad der Abwasserreinigung bei einem Sulfatzellstoffwerk

Die spezifischen relativen laufenden Gesamtkosten für die Abwasserreinigungsmaßnahmen bei einem Sulfatzellstoffwerk (Erzeugung von 300 tato gebleichtem Zellstoff) sind in der nebenstehenden Abbildung enthalten. Sie sind, mit gewissen Änderungen, aus einem für die FAO von EKONO (1972) verfaßten Bericht entnommen.

Legende zur Abbildung 6-41 :

A = Absetzen mit Verbringung auf Halde

V = Absetzen mit Verbrennen

M = Massivkalkanwendung für alkalischen Auszug

K = Massivkalkanwendung für alkalischen Auszug und Chlorierungsstufe

Z = Absetzen mit Zugabe von Flockungshilfsmitteln

L = belüfteter Abwasserteich

B = Belebungsverfahren

F = Filtration durch Sand

C = Filtration durch Aktivkohle

Der Kostenverlauf läßt folgendes erkennen: Das Erreichen von etwa 5 kg BSB₅/t Zellstoff - ein Wert, der etwa einer vollbiologischen Reinigung bei gebleichtem Sulfatzellstoff entspricht - ist etwa doppelt so teuer wie die Entfernung von ungelösten Stoffen, mit der ganz beachtliche Reduktionen des Farbgehaltes, jedoch nur geringe BSB₅-Reduktionen, verknüpft sind. Soll

Abb.6-41

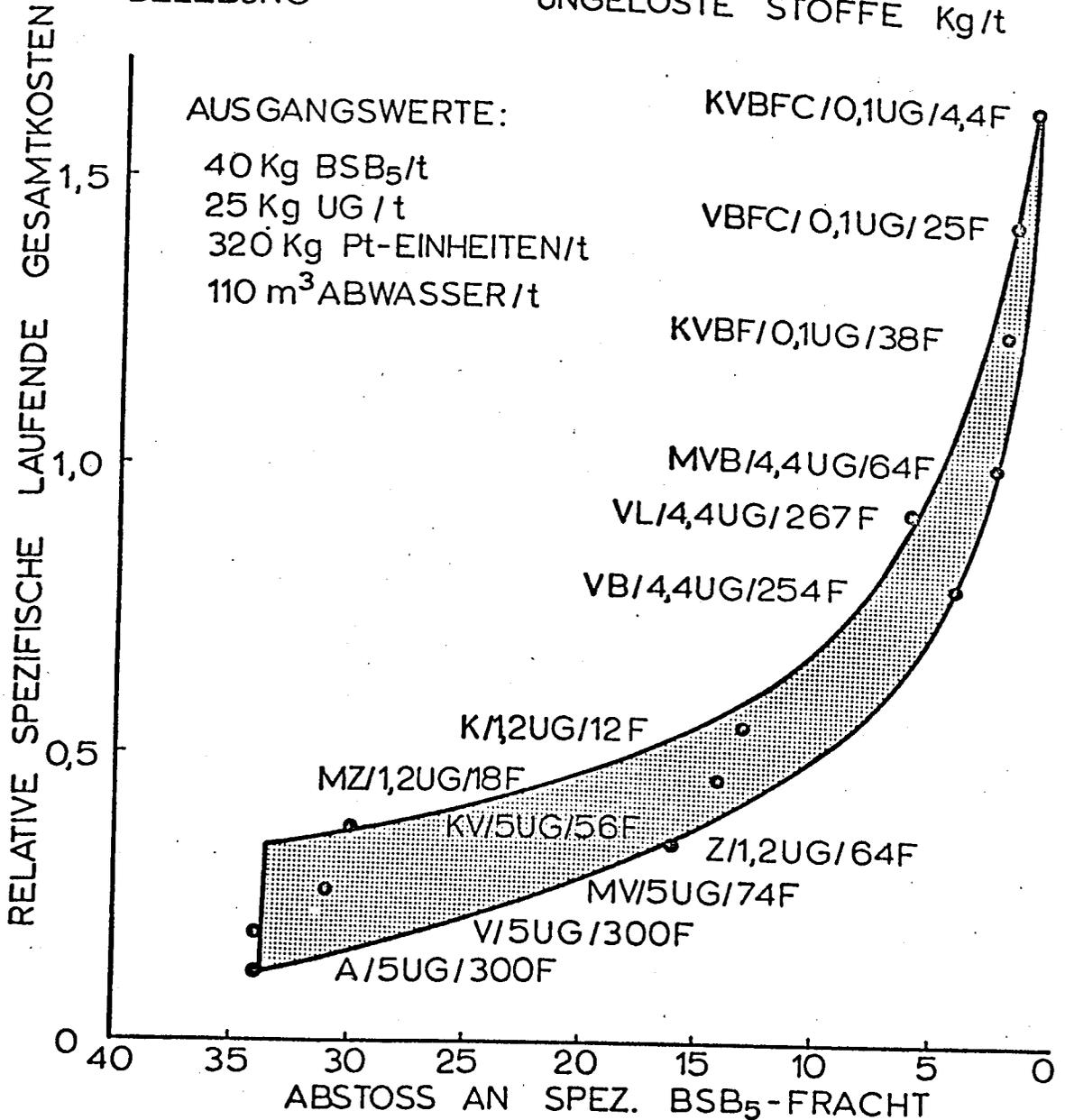
SCHLÜSSEL:

VERFAHREN

ABSETZEN → AB / 4,4UG / 252 F

BELEBUNG →

↑ FARBE, Kg Pt-EINHEITEN/t
↑ UNGELÖSTE STOFFE Kg/t



KOSTEN DER ABWASSERREINIGUNG
 BEI EINEM SULFATZELLSTOFFWERK

auch, nach vollbiologischer Reinigung, eine weitgehende (etwa 98%ige) Reduktion der Farbstoffe vorgenommen werden, so sind die Kosten noch einmal so hoch wie die Maßnahmen der Faser- und Feststoffabscheidung und der Belebungsanlage zusammengenommen. Auch im vorliegenden Falle sollte der Verlauf der Kosten nur als Annäherung gewertet werden, da der Großteil der darin enthaltenen Datenpunkte für nordamerikanische Verhältnisse errechnet wurde.

6.77 Kostenzusammenhänge zwischen internen und externen Maßnahmen

In der vorliegenden Arbeit kann auf die Kostenzusammenhänge zwischen internen und externen Maßnahmen nicht näher eingegangen werden. Eine erfolgreiche Minimierung der Kosten für den Umweltschutz wird sowohl interne (prozeßtechnische) als auch externe (abwassertechnische) Maßnahmen und deren gesamte laufende Kosten in Betracht ziehen müssen. Unterlagen für Sulfatzellstoffwerke befinden sich in dem für die FAO vom finnischen Ingenieurbüro EKONO (1972) verfaßten Bericht als auch im Bericht der Arbeitsgruppe "Advanced Technology" der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Papier-, Pappe- und Zellstoffindustrie. Dieser OECD-Bericht wird mit Ende 1972 käuflich erhältlich sein.

6.78 Fragen der Kostenminimierung für abwassertechnische Maßnahmen

In den Abschnitten 6.72, 6.73 und 6.75 wurden die Kosten für Anlagen mit getrennter Faser- und Feststoffabscheidung sowie nachgeschaltetem Belebungsverfahren geschätzt.

Eine solche Verfahrenszusammenstellung soll nicht als verbindlich für die Lösung der Abwasserreinigungsprobleme aufgefaßt werden. Ohne Zweifel kann es Fälle geben, bei denen sich die genannten Verfahrenszusammenstellungen als die zweckmäßigsten erweisen, vor allem dann, wenn die abgeschiedenen Faserstoffe verwertet werden sollen.

Wird auf eine Verwertung der Fasern verzichtet, so kann die Absetzanlage zur Faserabscheidung weggelassen werden.

Das Volumen für das Belüftungsbecken der gewählten Variante des Belebungsverfahrens ändert sich dann nicht, die Maßnahmen für die Schlammbehandlung müssen jedoch der vergrößerten Menge an zu behandelnder Materie entsprechen. Die laufenden Gesamtkosten vermindern sich um die Kapitaldienst- und Betriebskosten der Absetzanlage zur Faserabscheidung, erhöhen sich jedoch entsprechend dem Mehraufwand für die Schlammbehandlung.

An diesem Beispiel soll gezeigt werden, daß die Auslegung abwassertechnischer Maßnahmen keinen starren Gesetzen folgen darf. Sie wird durch den Grad der erforderlichen Abwasserreinigung einerseits und die geringsten laufenden Gesamtkosten andererseits, bei Wahrung einer entsprechenden Betriebssicherheit, bestimmt. Jeder einzelne Fall ist unter diesen Aspekten zu betrachten, und nach eingehendem Studium sind die Entscheidungen zu fällen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit können diese Zusammenhänge nicht weiter gestreift werden.

6.8 Folgerungen

Für eine erfolgreiche Abwasserreinigung und Schlammbehandlung ist eine Aufteilung der Wasserkreisläufe des jeweiligen Werkes in Hinblick auf das Reinigungsverfahren und die Form, in der die aus dem Abwasser herausgeholtene Stoffe (z.B. Nullfasern und nicht erfaßte Gutfasern getrennt von den Abfallstoffen der Naßentrindung) verwertet werden sollen, sehr wichtig.

Die Faserstoffabscheidung soll möglichst weitgehend erfolgen. Experten der OECD haben angenommen, daß in vielen Staaten eine Schmutzfracht von etwa 5 kg ungelöster Stoffe/t gebleichten Sulfatzellstoff nicht überschritten werden darf. Derselbe Wert dürfte in Zukunft auch für Sulfitzellstoffwerke gelten. Die verwertbaren abgeschiedenen Fasern können entweder im eigenen Unternehmen zur Erzeugung einer niedrigen Qualität eingesetzt oder an andere Unternehmen als Rohstoff verkauft werden.

Als Verfahren der Faserstoffabscheidung stehen zur Verfügung: Sieben, Filtern, Absetzen und Flotieren.

Es besteht ein Trend zum Absetzen, kombiniert mit chemischer Flockung. Zu diesem Trend hat die Entwicklung von neuen Flockungshilfsmitteln (unter anderem Polyelektrolyte, aktiviertes Bentonit) beigetragen.

Bei Flächen, die dem Platzbedarf genügen, dürfte dieses Verfahren zur guten und preiswerten Entfernung von Feststoffen geeignet sein. Das gereinigte Wasser ist, wie die Erfahrungen in einer österreichischen Kartonfabrik zeigt (Jacobsen, 1971), im Unternehmen im Kreislauf führbar.

Auch für ein Schweizer Zellstoffwerk ist eine solche Kreislaufführung vorgesehen (Scherler, 1972). Der Vorteil des Absetzverfahrens liegt darin, daß ein geringer maschineller Aufwand bei größerem baulichem Aufwand die Reparaturkosten niedrig hält, und daß die Lebensdauer im Vergleich zu anderen Verfahren größer ist. Die Auswahl der Flockungshilfen soll nach den Gesichtspunkten der Verwertung bzw. Wiederverwertung erfolgen.

Die Entfernung der biologisch abbaubaren Stoffe kann durch eine große Zahl von Verfahren erreicht werden.

Unbelüftete Abwasserteiche, belüftete aerob-anaerobe Teiche und belüftete aerobe Teiche sind für österreichische Verhältnisse wegen des großen Flächenbedarfes und den niedrigen Temperaturen im Winter weniger geeignet.

Hochbelastete aerobe Fermente zur Hefeferzeugung können nur in denjenigen Fällen zum Einsatz gelangen, wo der Absatz der erzeugten Hefe gesichert ist. Mit jeglicher hochbelasteter Fermentation, auch wenn diese nicht zur Hefeferzeugung verwendet wird, kann nur eine Teilreinigung erzielt werden.

Für die Entfernung der biologisch abbaubaren Stoffe kommt vor allem das Belebungsverfahren mit seinen verschiedenen Verfahrensvarianten in Frage.

Der Vorteil des Belebungsverfahrens mit Schlammstabilisierung liegt im einfachen Betrieb, der hohen Reinigungswirkung, der gleichbleibenden Abflußgüte und geringen Über-

schußschlammproduktion. Bei der langen hydraulischen Aufenthaltzeit von einem Tag werden Konzentrationsstöße gut abgepuffert.

Beim einstufigen Belebungsverfahren ist der Flächenbedarf gegenüber Anlagen mit Schlammstabilisierung wesentlich geringer, es sind jedoch zusätzliche Aufwendungen für die Schlammbehandlung und größere Mengen an Nährsalzen (Stickstoff, Phosphor) im Vergleich zum Belebungsverfahren mit Schlammstabilisierung zu erwarten.

Beim zweistufigen Belebungsverfahren besteht etwa derselbe Platz- und Raumbedarf wie bei der einstufigen Anlage. Durch die getrennten Schlammkreisläufe stellen sich in jedem Becken optimal angepaßte Lebensgemeinschaften ein, die ein gleich gutes Betriebsergebnis wie bei Anlagen mit Schlammstabilisierung erwarten lassen. Das zweistufige Verfahren ist vor allem für konzentrierte Abwässer geeignet.

Für die biologische Reinigung von Sulfatzellstoffabwässern ohne Bleicherei werden Belebungsanlagen mit Schlammstabilisierung empfohlen.

Das Tropfkörperverfahren ist ausschließlich in der Form mit kunststoffgefüllten Tropfkörpern zur Teilreinigung von Zellstoffabwässern geeignet.

Abwasserfaulverfahren mit und ohne Bakterienrückführung sind sehr empfindlich gegenüber Belastungsstößen, pH-Wert-Schwankungen, Schwefelverbindungen und sonstigen Hemmstoffen. Eine Vorbehandlung ist erforderlich, ebenfalls eine aerobe Endreinigung. Faulverfahren dürften zur Zeit nur in Sonderfällen zur Anwendung kommen.

Projektierte und ausgeführte Anlagen zur vollbiologischen Abwasserreinigung lassen erwarten, daß die erzielbare Restverschmutzung bei Sulfatzellstoffwerken 5 - 10 kg BSB₅/t Zellstoff betragen kann. Für Sulfitzellstoffwerke (Papierzellstoff) werden etwa 10-15 kg BSB₅/t Zellstoff aufgrund von Versuchsanlagen geschätzt.

An Verfahren zur Entfernung abbauresistenter Stoffe stehen zur Verfügung:

- a) Flockung oder Fällung mit nachgeschaltetem Absetzen, Filtrieren oder Flotieren
- b) Adsorbieren
- c) Umgekehrte Osmose
- d) Ionenaustausch
- e) Elektrodialyse

Zur Entfernung von Farbstoffen aus Abwässern der Sulfatzellstoffherzeugung scheinen verschiedene Fällungsmethoden bei tragbaren Kosten verfahrenstechnisch ausgereift zu sein. Beim Verfahren der Kalkfällung kann ein Teil der bestehenden Einrichtungen des Sulfatzellstoffwerkes für den Prozeß verwendet werden. Alle übrigen genannten Verfahren befinden sich für die Reinigung von Abwässern aus der Zellstoffherzeugung noch mehr oder weniger im Entwicklungsstadium, und gesicherte Aussagen über Reinigungsergebnisse, Betriebskosten und Verlässlichkeit fehlen.

Es sollte versucht werden, den abgeschiedenen brauchbaren Faserschlamm wieder zu verwerten. Lassen sich die abgeschiedenen ungelösten Stoffe - z.B. aus der Naßentründung - nicht verwerten, so müssen sie nach Entwässerung deponiert oder verfeuert werden. Der Überschussschlamm von biologischen Abwasserreinigungsanlagen sollte, wo passende Flächen zur Verfügung stehen, landwirtschaftlich verbraucht werden. Ist dies nicht möglich, so kann, nach Entwässerung, dieser Schlamm ebenfalls deponiert oder verfeuert werden.

Durch eine passende Wahl von internen (prozeßtechnischen) und externen (abwassertechnischen) Verfahren können die laufenden Kosten für die gesamten Maßnahmen der Abwasserreinigung, einschließlich Amortisation, so gering als möglich gehalten werden. Es wird empfohlen, diese Zusammenhänge bei der Beurteilung von Konzepten für Wasserreinigungs- und sonstige Umweltschutzmaßnahmen bei Zellstoffwerken zu berücksichtigen.

Für ein saures Papierzellstoff kochendes Mg-Sulfit-Zellstoffwerk mit 95 % Laugenerfassung und Bleichung wird der BSB₅- Abstoß vor einer Abwasserreinigungsanlage, ein-

schließlich zufälliger Verluste, 100 kg BSB₅/t Zellstoff betragen. Für ein Werk, das 150 tato atro Zellstoff erzeugt, wurden die Anlagekosten des Basenwechsels von Kalzium auf Magnesium auf 170,000.000,-- öS geschätzt. Die Anlagekosten von Absetz- und Belebungsanlagen werden sich auf etwa 58,000.000,-- öS belaufen, sind also etwa ein Drittel so hoch wie die Maßnahmen des Basenwechsels.

Die laufenden Gesamtkosten (Amortisation plus Betriebskosten) lassen sich für den Basenwechsel schwer genau angeben. Die laufenden Gesamtkosten (Amortisation plus Betriebskosten) für Absetz- und Belebungsanlagen werden öS 255,-- bis öS 305,-- pro Tonne Zellstoff bei landwirtschaftlicher Verwertung oder Deponierung des gesamten anfallenden Schlammes betragen. Bei kostendeckendem Verkauf der verwertbaren Faserstoffe belaufen sich diese Kosten auf öS 170,-- bis öS 220,--. Die laufenden Gesamtkosten der Abwasserreinigung sind damit etwa doppelt so hoch wie Schätzungen der laufenden Gesamtkosten des Basenwechsels.

Für ein Sulfatzellstoffwerk, das 300 tato ungebleichten Stoff erzeugt, werden sich die Anlagekosten der Absetz- und Belebungsanlagen auf 65,000.000,-- öS belaufen. Die laufenden Gesamtkosten (Amortisation und Betriebskosten) werden in der Größenordnung von öS 130,-/t Zellstoff liegen, wenn der Schlamm deponiert und landwirtschaftlich verwertet wird. Bei kostendeckendem Verkauf der verwertbaren Fasern läßt sich diese Größe auf öS 75,-/t Zellstoff senken.

Auch bei der Abwasserreinigung geht, wenn auch nicht im selben Ausmaß wie beim Basenwechsel, die Werksgröße mit in die Anlagekosten und laufenden Gesamtkosten ein.

Die geschilderten Zusammenhänge sollten bei der Förderung durch die öffentliche Hand (Wasserwirtschaftsfonds) berücksichtigt werden.

7. Einfluß der Abwässer auf Vorfluter

7.1 Allgemeines

Um den Einfluß der Zellstoffabrik-Abwässer auf Vorfluter darzulegen, soll zunächst noch einmal kurz auf die Besonderheiten der unbehandelten Abwässer dieser Betriebe eingegangen werden. Abgesehen von der Konzentration und dem Gehalt an Zuckerverbindungen ist vor allem der hohe Anteil an biologisch sehr schwer abbaubaren Stoffen charakteristisch. Die folgende Zahlentafel gibt darüber näheren Aufschluß. In ihr sind nach Vasseur (1966) der prozentuale Anteil der wichtigsten Bestandteile an der Trockensubstanz und am BSB₅ bei Sulfitkocherlauge (Fichte) zusammengestellt:

% Trockensubstanz		
Ligninsulfosäuren	55	
Harze usw.	3	
Hexosen	14	
Pentosen	6	
Essigsäure, Ameisensäure	5	
Höhere organ. Säuren	7	
Anorganische Stoffe	10	
		% BSB ₅
Ligninsulfosäuren, Furfurol		13
Hexosen		42
Pentosen		21
Essigsäure, Alkohole		13
Sofort oxidierbare Stoffe (SO ₂)		11

Danach machen die Ligninsulfosäuren 55 % der Trockensubstanz, aber nur 13 % des BSB₅ aus, während das Verhältnis bei den Zuckerverbindungen (Hexosen und Pentosen) umgekehrt ist: Zusammen 20 % der Trockensubstanz, aber 63 % des BSB₅. Raabe (1968) hat über 100 Tage hinweg von einer Flußwasserprobe, die unterhalb einer größeren Sulfatzellstoff-Fabrik entnommen war, Bestimmungen des BSB und der Ligninverbindungen vorge-

nommen. Unter diesen laboratoriumsmäßigen Bedingungen waren die biologisch leicht oxidierbaren Stoffe (vor allem Zucker) nach 5 Tagen und die etwas schwerer angreifbaren nach 23 Tagen oxydiert, während die Ligninverbindungen nach 100 Tagen erst zur Hälfte abgebaut waren. Im Vorfluter geht natürlich der Abbau infolge besserer Beimischung mit Mikroorganismen wesentlich schneller vor sich, aber das Verhältnis der einzelnen Abbauzeiten zueinander wird ungefähr dasselbe sein.

7.2 Einfluß von unbehandelten Abwässern

Gänzlich unbehandelte Abwässer können nur bei Fabriken auf Calziumbisulfitbasis anfallen, da bei allen anderen Verfahren die Dünnsäuren eingedampft und verbrannt werden.

Eine Zellstoff-Fabrik auf Calziumbisulfitbasis ohne jede Behandlung ihrer Abwässer hat bei einer Produktion von 100 t Zellstoff je Tag einen EGW von etwa 580 000 und einen Abwasseranfall von 30 000 - 70 000 m³/Tag. Eine solche Einleitung bedeutet natürlich selbst für einen größeren Fluß eine ganz erhebliche Belastung. Sie macht sich schon äußerlich bemerkbar durch Schaumbildung sowie durch eine mehr oder weniger starke Braunfärbung des Flußwassers, die auf die im Abwasser enthaltenen Ligninverbindungen zurückzuführen ist. Eine weitere Folge ist die Entwicklung von Abwasserpilzen, denen die Zuckerverbindungen und niederen organischen Säuren des Abwassers als Nahrung dienen. Es handelt sich dabei vorwiegend um Sphaerotilus, aber auch um Leptomitum und Fusarium aqu., letzterer vor allem, wenn das Wasser schwach sauer reagiert (Scheuring, 1956, 1960). Diese Abwasserpilze können bei flachen Gewässern die ganze Flußsohle wie mit einem Schaffell überziehen. Pilzzotten reißen sich los, treiben ab und bleiben an Stellen geringer Fließgeschwindigkeit, vor Wehren oder in Bühnenfeldern, liegen. Auch als treiben-

de Flocken können Sphaerotilus und Leptomitius im Wasser wachsen, sich gleichfalls an ruhigen Stellen ablagern und dort zu Fäulniserscheinungen führen. Auf diese Weise kann die Fäulniszone im Fluß viel weiter flußabwärts getragen werden, als das unmittelbar durch die in dem Abwasser enthaltenen biologisch leicht abbaubaren Stoffe der Fall wäre.

Die treibenden Pilzflocken wirken sich auf die fischereiliche Nutzung von Fließgewässern auch dadurch nachteilig aus, daß sie an den Netzen hängen bleiben und diese mehr oder weniger versetzen. Weiterhin erschweren sie die Verwendung des Flußwassers für gewerbliche Zwecke, indem sie an Rechen und Siebanlage Verstopfungen hervorrufen. Die Beseitigung und unschädliche Unterbringung dieses stark fäulnisfähigen Materials kann einen erheblichen Aufwand erfordern.

Ein Flußwasser, das infolge seiner Verunreinigung zur Entwicklung von Abwasserpilzen neigt, kann auch nach Entfernung der vorhandenen Pilzflocken noch zu Schwierigkeiten bei der Verwendung als Kühl- oder Brauchwasser führen, indem sich aufs neue Pilzfäden bilden, die dann zu Verstopfungen von Leitungen führen können.

Durch das Abwasser einer Zellstoff-Fabrik auf Calciumbisulfitbasis können, wenn es überhaupt nicht behandelt wird, bei einer Produktion von 100 t Zellstoff je Tag im Vorfluter jährlich 25 000 t nasse Pilzsubstanz mit einem Trockengewicht von 8 % erzeugt werden (Liebmann, 1952). Nach in den USA durchgeführten Untersuchungen (Amberg, 1965) kann durch unbehandeltes Zellstofffabrikabwasser im Vorfluter bereits eine sichtbare Entwicklung von Abwasserpilzen eintreten, wenn der BSB_5 dadurch nur um 0,4 mg/l erhöht wird. Meinck (1968) berichtet, daß Sulfitablauge noch in einer Verdünnung von 1 : 700 000 das Wachstum von Sphaerotilus erheblich zu fördern vermag.

Da Zellstofffabrikabwässer nur wenig Stickstoff und Phosphorsäure enthalten und auch Abwasserpilze diese mineralischen Nährstoffe benötigen, kann es vorkommen, daß unterhalb einer solchen Einleitung die Entwicklung von Abwasserpilzen zunächst verhältnismäßig gering ist, daß sie aber auf einmal unterhalb einer Einleitung von städtischem Abwasser sehr stark eingesetzt. Häusliche Abwässer enthalten verhältnismäßig viel mineralische Nährstoffe und können so den Abbau der in den Zellstofffabrikabwässern enthaltenen organischen Stoffe aktivieren. Die dort einsetzende starke Entwicklung von Abwasserpilzen ist dann nicht nur durch die organischen Stoffe des häuslichen Abwassers, sondern auch mehr oder weniger durch die Zellstofffabrikabwässer verursacht.

Man hat versucht, die Entwicklung von Abwasserpilzen im Vorfluter durch Versetzen des Abwassers mit Chlor und Kupfer zu verhindern. Diese Giftstoffe beeinträchtigen aber nicht nur Abwasserpilze, sondern auch die Mikroorganismen, die für die biologische Selbstreinigung des Abwassers gebraucht werden. Es ergibt das zwar an der Einleitungsstelle eine starke Abschwächung der Pilzbildung, aber weiter abwärts setzt doch wieder eine starke Entwicklung ein, so daß damit nur eine Verschiebung der Selbstreinigungs- und Pilzzone erzielt wird.

Weiterhin hat man, z.B. an der Mulde (Sachsen) und in den USA, versucht, durch stark stoßweises Ablassen des Abwassers eine Entwicklung von Abwasserpilzen zu verhindern. Man speicherte das Abwasser über 6 Tage in großen Teichen und ließ es am 7. Tage ab, so daß die Abwasserpilze während des größeren Teiles der Zeit für eine wesentliche Entwicklung keine Nahrung hatten. An der Mulde führte wegen deren geringen Wasserführung die so hervorgerufene Abwasserwelle zu untragbaren Verhältnissen, indem dadurch die Biologie wie auch der Gemeingebrauch des Wassers stark beeinträchtigt wurden. Am Columbia-River in den USA dagegen, der eine mittlere

Wasserführung von 2800 m³/sec hat, konnte dadurch eine etwa 90%ige Abnahme der Pilzentwicklung erzielt werden, ohne daß Nebenwirkungen in störendem Umfang eintraten (Amberg, 1965).

Die Abwasserpilze benötigen alle mindestens etwas Sauerstoff, so daß bei sehr starker Belastung der Vorfluter, wenn also Fäulnisercheinungen auftreten, die Pilzentwicklung dadurch vollständig unterdrückt wird.

Am ungünstigsten ist aber der Einfluß der unbehandelten Zellstoffabrikabwässer auf Vorfluter durch die intensive Sauerstoffzehrung, welche die biologisch leicht abbaubaren Stoffe hervorrufen. Diese wirkt sich am stärksten aus bei Einleitung des Abwassers in gestaute Flüsse oder Seen, weil dann die natürliche Oberflächenbelüftung und der Sauerstoffeintrag durch Grünpflanzen gering ist. Ein Beispiel hierfür ist die Bleilochtal Sperre an der oberen thüringischen Saale, die 1933 in Betrieb kam (Liebmann, 1938). Sie hat ein Fassungsvermögen von 215 Mill. m³, und die mittlere Wasserführung der Saale beträgt hier etwa 9 m³/sec. Kurz oberhalb liegt eine mittlere Zellstoff- und Papierfabrik, die damals täglich etwa 55 t Sulfitzellulose, 28 t Holzschliff und 80 t Papier herstellte und die Abwässer ohne Behandlung ableitete. Es traten bald große Fischsterben in der Sperre auf, und eingehende Untersuchungen ergaben, daß das Wasser in der Tiefe bis zu 14 m unter der Wasseroberfläche frei von Sauerstoff war und erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff enthielt. Das mittlere Mengenverhältnis des Gesamtabwassers des Betriebes zum Saalewasser betrug etwa 1 : 60. Bei späteren Untersuchungen stellte Schröder (1954) fest, daß in einem Jahr nach der Herbstzirkulation der Sauerstoff in der gesamten Talsperre aufgezehrt war und der Schwefelwasserstoff bis an die Oberfläche gelangte, was in dem Falle vom Oktober bis April zu verzeichnen war. Sogar während der Sommermonate floß noch schwefelwasserstoffhaltiges Was-

ser durch die Turbinenrohre ab, und das in einem landschaftlich reizvollen Erholungsgebiet. Inzwischen nimmt die Zellstofffabrik eine Verspritzung und Verhefung der Ablaugen vor, und seit 1964 wird eine Ablaugenverdampfung betrieben, so daß sich die Verhältnisse wesentlich, wenn auch noch nicht ausreichend gebessert haben.

Da das Zellstofffabrikabwasser spezifisch schwerer ist als Flußwasser, mischt es sich, wenn es am Ufer eingeleitet wird, schlecht mit diesem und kann sich bei größeren Flüssen, wenn kein Stau dazwischen ist, als Abwasserband noch weit flußabwärts ziehen. Deshalb sollte die Einleitung möglichst etwa in der Mitte des Flusses oder im Querschnitt verteilt erfolgen.

Ausgesprochen giftige Stoffe sind in frischen Sulfitzelluloseabwässern - außer u.U. Quecksilberverbindungen (vgl. 3.5) - nicht enthalten. In Sulfatabwässern treten Harzsäuren und gewisse organische Schwefelverbindungen auf, die auf Fische tödlich wirken können. Natürlich kann auch eine saure Reaktion, wie sie durch Sulfitabwässer verursacht werden kann, oder eine alkalische Reaktion durch Sulfatabwässer die Biologie eines Vorfluters ungünstig beeinflussen, so daß meist wenigstens eine Teilneutralisation erforderlich ist.

Die Ligninsulfosäuren und sonstige Ligninverbindungen, die den Hauptbestandteil der Verunreinigungen von Zellstoff-Fabrikabwässern bilden, nehmen hinsichtlich ihres Einflusses auf Vorfluter eine Sonderstellung ein, wie sie in diesem Umfang bei keinem anderen Abwasser (abgesehen vielleicht von gewissen Abwässern der organisch-chemischen Industrie) vorkommt. Da sie biologisch außerordentlich langsam abgebaut werden, rufen sie an der Einleitungsstelle nur eine geringe Sauerstoffzehrung hervor. Dafür erstreckt sich aber ihre Abbauzone weit flußabwärts, und in vielen Fällen werden sie bis zur Einmündung in das Meer noch nicht abgebaut. So hat das Niedersächsische Wasseruntersuchungsamt in

der Aller vor deren Mündung in die Weser noch Ligninsulfonsäuren festgestellt, die eigentlich nur von einer ca. 250 Flußkilometer oberhalb gelegenen Sulfitzellstofffabrik stammen können.

Durch das Abwasser der Zellstoffindustrie wird aber nicht nur das Flußwasser betroffen, sondern es kann auch das Grundwasser beeinträchtigt werden. So berichtet Schinzel (1960) über erhebliche Grundwasserverunreinigungen unterhalb einer Sulfitzellstofffabrik und einer Zellwollefabrik, die zu beiden Seiten eines Flusses liegen. Diese waren aber zum größten Teil durch die Absetzbecken der beiden Betriebe verursacht, deren Sohlen offensichtlich nicht dicht waren, was zu vermeiden gewesen wäre. Eine unmittelbare Beeinträchtigung des Grundwassers durch das Flußwasser trat hier nur bei Hochwasser auf, wenn die Uferbänke überschwemmt waren. In der Pilzzone werden die Flußsohlen unterhalb von Zellstoffabriken durch die abgelagerten Abwasserpilze weitgehend abgedichtet. Dadurch wird eine Verunreinigung des Grundwassers vermieden, es kann aber auch keine Anreicherung von Grundwasser durch das Flußwasser erfolgen. Weiter flußabwärts ist das aber - abgesehen von Stauen bei Pilztreiben - nicht mehr der Fall, so daß dann abbauresistente Stoffe aus den Zellstoffabrikabwässern in das Grundwasser gelangen können (Möse, Nemecek und Stundl, 1972).

Da bei der Gewinnung von Halbzellstoff, wobei in der Regel mit neutralem Natriumsulfit aufgeschlossen wird, nur etwa 30 % der Holzsubstanz in Lösung geht, ist die organische Belastung des Abwassers dementsprechend geringer. Doch ist der Gehalt an Acetat und Zuckerverbindungen verhältnismäßig hoch. Im übrigen ist der Einfluß dieses Abwassers, aus dem in zunehmendem Maße die eingesetzten Chemikalien durch Eindampfen und Verbrennen zurückgenommen werden, auf den Vorfluter ähnlich wie der von Sulfitabwässern.

7.3 Einfluß der Gewinnung von Alkohol, Hefe und anderen Nebenprodukten

Wenn die in den Kocherlaugen enthaltenen Hexosen vergoren werden, so kann dadurch der BSB₅ der Dünllaugen von Fichte theoretisch um 40 % gesenkt werden. Praktisch liegt aber der Wert nur bei 20 - 30 %, weil nicht die gesamten Hexosen vergoren werden und in der Schlempe auch noch Abbauprodukte der Hefe sowie Hefezellen enthalten sind. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse bei der Verhefung, wie sie vor allem bei Buchenablaugen durchgeführt wird. Hierzu werden meist Torulahefen verwandt, die in der Lage sind, auch die nicht zu Alkohol vergärbaren Pentosen und organischen Säuren zum Aufbau ihrer Körpersubstanz zu verwerten, so daß die BSB-Abnahme der Schlempe bis zu 50 % betragen kann. Allerdings liegt der BSB₅ von Kocherlaugen bei Laubhölzern bedeutend höher als bei Nadelhölzern. Hinzu kommt in jedem Fall noch der BSB, der in den nicht erfaßten Waschwässern enthalten ist, sowie der des Kondensates und ggf. der der Bleichereiabwässer. Dementsprechend wird durch die Verspritzung und Verhefung der Dünllaugen, da dadurch gerade die pilzbildenden Stoffe abgeschieden werden, die Zone der Verpilzung und der starken Sauerstoffzehrung zwar wesentlich verkürzt. Doch kann unmittelbar unterhalb der Abwasser-einleitung im Vorfluter sogar eine verstärkte Pilzbildung auftreten, weil den Dünllaugen vor der Vergärung und Verhefung Nährsalze zugesetzt werden, die z. T. in der Schlempe verbleiben. Eine solche Gewinnung von Alkohol oder Hefe lohnt daher im allgemeinen nicht, wenn die Schlempe anschließend eingedampft und verbrannt wird, da durch eine solche Vorbehandlung dann die Beschaffenheit des in den Vorfluter gelangenden Abwassers nicht oder nur wenig verbessert wird. Ist aber bei Errichtung einer Eindampf- und Verbrennungsanlage bereits eine Alkohol- oder Hefegewinnungsanlage vorhanden, so bedarf es einer eingehenden wirtschaftlichen Überprüfung,

ob es sinnvoll ist, diese weiter zu betreiben. Denn wenn die Baukosten wegfallen, kann es zweckmäßiger sein, die gewinnbaren Nebenprodukte der Verwertung zuzuführen, als sie durch eine biologische Oxydation, die wesentliche Kosten verursacht, zu vernichten. Das gilt in gewissem Grade auch für die Gewinnung von anderen Nebenprodukten (Methanol, Cymol, Furfurol, Amyl- und Butylalkohol), deren Menge aber gering ist, so daß der Vorfluter dadurch praktisch nicht entlastet wird.

7.4 Einfluß des Eindampfens und Verbrennens der Dünnlaugen

Das Eindampfen und Verbrennen der Dünnlaugen ist der wichtigste Vorgang bei der Behandlung der Abwässer, weil dabei der größte Teil der Verunreinigungen, vor allem auch der biologisch resistenten Stoffe, vernichtet wird. Wie weit das erreicht werden kann, hängt vor allem davon ab, in welchem Umfang die Kocherlaugen beim Auswaschen erfaßt und der Eindampfung und Verbrennung zugeführt werden. Es wird deswegen auf das Kapitel 4.3 verwiesen.

Ein anderer Faktor ist der pH-Wert, bei dem die Dünnlaugen eingedampft werden. Da Ca-Sulfitlaugen stark sauer reagieren, gelangen beim Eindampfen praktisch alle darin enthaltenen organischen Säuren in das Kondensat und bilden den Hauptbestandteil seiner organischen Verunreinigungen. Bei einer Neutralisation auf einen pH-Wert von 5,5 wird dieser Wert um 33 - 67 % verringert. Beim Calciumsulfitverfahren ist eine so weitgehende Neutralisation nicht möglich, weil dann die Verkrustung der Leitungen zu stark sein würde. Beim Magnesiumverfahren kann sie aber durchgeführt werden, da dabei die Verkrustungsgefahr wesentlich geringer ist und sowieso MgO zur Ergänzung der Verluste zugeführt werden muß. Bei 8 schwedischen Zellstoff-Fabriken, die nach dem Magnesiumverfahren arbeiten, wird eine solche Neutralisation vorgenommen. Das Kondensat von Sulfatfabri-

ken ist wegen der alkalischen Reaktion der Kocherlaugen nur wenig organisch verunreinigt und kann bei richtiger Behandlung sogar wieder in den Betrieb zurückgenommen werden (Rutishauser, 1971).

Die in den Dünllaugen enthaltenen Zuckerverbindungen werden durch das Eindampfen und Verbrennen ebenso wie die Ligninverbindungen soweit vom Vorfluter ferngehalten, wie das Waschwasser zurückgenommen wird. Die flüchtigen Säuren dagegen gelangen nicht nur mit den nicht erfaßten Waschwässern, sondern auch mit dem Kondensat - in diesem Fall je nach dem pH-Wert der Dünnlauge - in den Vorfluter. Dementsprechend wird die Entwicklung von Abwasserpilzen durch diese Behandlung zwar stark abgeschwächt, aber keineswegs unterbunden.

7.5 Einfluß der Entfernung von Schwebestoffen

In den so behandelten Abwässern sind außer gelösten Stoffen noch gröbere und feinere Zellstoffasern wie auch feine Schwebestoffe enthalten. Diese lagern sich im Vorfluter, besonders in Stauen ab und führen wie die Abwasserpilze zu Schlammablagerungen und Sauerstoffzehrung. Für gesunde Fische sind die gröberen Fasern aus Sulfit- und Sulfatzellstoff-Fabriken unschädlich, wenn ihr Gehalt nicht zu hoch ist, da sich die Kiemen von selbst reinigen. Fasern von Halbzellstoffbetrieben können aber noch Harzsäuren enthalten und dadurch eine schädliche Wirkung auf Fische haben. Erst recht gilt das für Weiß- und Braunschliffasern von Nadelhölzern.

Eine weitgehende Zurückhaltung der gröberen Fasern empfiehlt sich schon aus wirtschaftlichen Gründen, denn es handelt sich dabei um das eigentliche Erzeugnis des Betriebes. An einer Abscheidung der feinen Fasern und sonstigen Schwebestoffe ist der Betrieb, da das mit einem größeren Aufwand verbunden ist, im allgemeinen nur interessiert, wenn diese im eigenen oder

einem benachbarten Werk als Rohmaterial für Pappen oder Schrenzpapier mit eingesetzt werden können. Wird das gesamte Abwasser noch biologisch gereinigt, werden die feineren Fasern und Schwebestoffe mit abgetrennt, so daß auf deren vorherige Abscheidung verzichtet werden kann. Allerdings wird dadurch der Anfall an Überschussschlamm erhöht, so daß die in beiden Fällen entstehenden Kosten gegeneinander abgewogen werden müssen.

7.6 Einfluß der Entfernung biologisch abbaubarer Stoffe

Durch die bisher aufgeführten Maßnahmen, die im wesentlichen innerbetrieblicher Art sind, kann nur eine Teilreinigung erzielt werden. Infolge seiner ursprünglich ungewöhnlich hohen Konzentration hat das so behandelte Abwasser, ganz abgesehen von den biologisch resistenten Stoffen, auch bei sorgfältiger Betriebsweise immer noch einen BSB_5 , der mindestens dem eines mechanisch gereinigten häuslichen Abwasser mittlerer Konzentration entspricht. Das ergibt für einen Betrieb mit einer Produktion von 100 t/Tag Zellstoff immer noch einen EGW von ca. 90.000. Durch eine nachgeschaltete Belebungsanlage kann dieser Wert noch um 80 - 90 % verringert werden.

Die Kosten für eine künstliche biologische Reinigung sind umso geringer, je weitgehender dem Abwasser die Verunreinigungen vorher durch die aufgeführten Maßnahmen entzogen werden. Andererseits werden natürlich durch eine weitgehende Rücknahme des Waschwassers die Kosten für das Eindampfen erhöht. Es bedarf also in jedem Fall einer Berechnung der Kosten, in welcher Weise die Behandlung der Abwässer am günstigsten durchgeführt wird, deren Ergebnis in erster Linie von den Kohle- und Stromkosten abhängt. Das Eindampfen und Verbrennen der Dünnsaugen bildet aber die Voraussetzungen dafür, daß eine biologische Reinigung der Abwässer mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln durchgeführt und eine

ausreichende Wirkung hinsichtlich der Abscheidung der biologisch abbauresistenten Stoffe erreicht werden kann.

Wenn das biologisch gereinigte Abwasser auch noch einen gewissen BSB_5 hat, so ist doch dadurch eine Entwicklung von Abwasserpilzen und eine starke Sauerstoffzehrung im Vorfluter nicht zu befürchten, weil die biologisch leicht abbaubaren Stoffe wie Zuckerverbindungen und organischen Säuren beseitigt sind, so daß man den BSB_5 eines biologisch gereinigten Abwassers hinsichtlich dieser Auswirkungen nicht mit dem eines nur mechanisch gereinigten gleichsetzen kann. Wie Wuhrmann (1951) durch eingehende Versuche nachgewiesen hat, entwickeln sich in unverdünntem biologisch voll gereinigtem häuslichem Abwasser kaum noch Abwasserpilze, während diese bei mechanisch gereinigtem häuslichem Abwasser bei einem Verdünnungsverhältnis von 1 : 49, wobei der BSB_5 niedriger ist als der des unverdünnten biologisch voll gereinigten Abwassers, noch erheblich ist. Dasselbe gilt grundsätzlich für Zellstoffabrikabwässer.

7.7 Einfluß der Entfernung biologisch abbauresistenter Stoffe

Anders verhält es sich mit den abbauresistenten Stoffen, die bei der biologischen Reinigung der Zellstoffabrikabwässer nur zu einem geringfügigen Teil entfernt werden. Sie verursachen zwar im Vorfluter keine starke Sauerstoffzehrung und keine Entwicklung von Abwasserpilzen, können aber den Gemeingebrauch des Vorflutwassers und auch des Grundwassers als Trink- und Brauchwasser erheblich beeinträchtigen. Für Trinkwasser soll der Gehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen 1 - 2 mg/l nicht überschreiten. Da diese Ligninverbindungen auch bei der üblichen Trinkwasseraufbereitung nur in geringem Umfang abgeschieden werden,

ist das bei einem derartig beeinträchtigtem Rohwasser nur schwer und nur mit Hilfe von zusätzlichen Maßnahmen zu erreichen. In einem durch Ligninverbindungen verunreinigtem Grundwasser kann, wenn auch deren biologischer Abbau nur sehr langsam erfolgt, durch die lange Aufenthaltszeit und die fehlende Sauerstoffzufuhr ein wesentlicher Sauerstoffschwund und eine dementsprechende Zunahme an Kohlensäure eintreten, wodurch die aggressiven Eigenschaften des Wassers erhöht und Eisen und Mangan in Lösung gebracht werden können (Möse, Nemecek und Stundl, 1972). Die Ligninverbindungen wirken auch als Schutzkolloide und können so die für die Kesselspeisewässer erforderliche Enthärtung erschweren. Außerdem können sie durch die bräunliche Färbung die Verwendung des Wassers für bestimmte gewerbliche Zwecke, z.B. in der Textilindustrie oder für die Herstellung von Feinpapieren, beeinträchtigen.

7.8 Allgemeine Betrachtungen über die Selbstreinigung und die zusätzliche Belastung der Gewässer durch Stoffe ganz verschiedenartiger Herkunft

Ein Vorfluter vermag zwar ein gewisses Maß von Verunreinigungen, ohne daß schwerwiegende Schäden auftreten, durch Selbstreinigung abzubauen. Daher ist die Ansicht weit verbreitet, daß eine Abwasserreinigungsanlage eine entsprechend geringere Leistung zu erbringen brauche und daß man das Weitere dem Vorfluter überlassen könne. Auf diese wesentliche Frage muß daher noch kurz eingegangen werden.

Da die Selbstreinigung durch Mikroorganismen durchgeführt wird, ist - ein gewisser Sauerstoffgehalt vorausgesetzt - der biologische Abbau zwar um so intensiver, je höher der Gehalt des Wassers an geeigneten Mikroorganismen ist (Wuhrmann 1969). Das hat aber bei Vorflutern zur Folge, daß sie dann der Wassergüteklasse III oder IV mit all den Nachteilen, die damit verbunden sind, angehören. Bei der Güteklasse II und erst recht bei Güteklasse I ist infolge der geringeren Zahl

an Mikroorganismen die Geschwindigkeit des Abbaus bedeutend geringer, so daß schon eine kleinere Abwässerleinleitung, wenigstens auf eine gewisse Strecke, wesentlich in Erscheinung treten kann. Deshalb ist gleichfalls eine weitgehende Reinigung des Abwassers erforderlich, um ein Absinken der Flußwasserqualität in Güteklasse III oder IV zu verhindern. Bei etwas größeren Gewässern ist im allgemeinen auch die Besiedlungsdichte größer, so daß dadurch die Abwasserbelastung erhöht wird.

Ungenügend gereinigte Abwässer von Gemeinden und Betrieben sind aber nicht die einzige Ursache für die Verunreinigung der Gewässer. Es kommen noch einige ganz verschiedenartige Faktoren dazu, die die Gewässer in steigendem Maße belasten und die im folgenden kurz aufgeführt werden:

1. Abwässer können praktisch niemals zu 100 % gereinigt werden und der verbleibende Rest an Verunreinigungen bedeutet immer noch eine gewisse Belastung für den Vorfluter.
2. Bei der biologischen Reinigung von häuslichen und gewerblichen Abwässern, die Stickstoffverbindungen und Phosphat enthalten, werden diese mineralischen Nährstoffe nur zum Teil entfernt. Diese begünstigen im Vorfluter die Entwicklung von Algen und anderen Wasserpflanzen, die bei ihrem Absterben zu einer sekundären Verunreinigung führen. Es wird daher bei Einleitung solcher Abwässer in Seen und gestaute Flüsse in zunehmendem Maße eine 3. Reinigungsstufe, nämlich die Abscheidung dieser mineralischen Nährstoffe, gefordert. Bei Abwässern von Zellstoffabriken ist das nicht notwendig, da sie arm an derartigen Nährsalzen sind.
3. Es ist praktisch nicht möglich, alle häuslichen Abwässer, z.B. von Streusiedlungen und an Stadträndern zu erfassen und einer zentralen Kläranlage

zuzuführen. Die Hausklärgruben, die in solchen Fällen gefordert werden, haben trotz verhältnismäßig hoher Baukosten nur eine Teilwirkung.

4. Regenwasserabläufe von Trenn- und Mischsystemen sowie Abläufe von befestigten Straßen können nur teilweise erfaßt werden, und eine einwandfreie Reinigung ist infolge des stark stoßweisen Anfalls praktisch nicht möglich.
5. Eine weitere Gefahr für die Gewässer ist die zunehmende Verunreinigung durch Mineralöle.
6. Zu der Belastung der Vorfluter mit mineralischen Nährstoffen aus biologisch gereinigten Abwässern kommt noch die Abschwemmung dieser Stoffe von landwirtschaftlich genutzten Flächen.

Um das Gesamtproblem richtig beurteilen zu können, müssen auch diese Fragen berücksichtigt werden. Allein durch diese Einflüsse wird die Selbstreinigungskraft der Vorfluter in vielen Fällen schon so stark in Anspruch genommen, daß eine weitere Belastung ein Umschlag in Güteklasse III oder IV zur Folge haben würde. Die Auffassung, man könne einer Vorflut einen Teil der Abwasserreinigung dank ihrer Selbstreinigungsfähigkeit überlassen, gerät also in unlösbaren Widerspruch zu den Forderungen des Gewässerschutzes nach reinem Wasser mit Lebensgemeinschaften von reinem Wasser. Das bedeutet also, daß alle erfaßbaren Abwässer so weit gereinigt werden müssen, wie das heute technisch möglich und wirtschaftlich vertretbar ist, wobei aber die Interessen der Gesamtheit und nicht die des einzelnen Betriebes ausschlaggebend sein sollten.

8. Luftverunreinigung

8.1 Allgemeines

Die Luftverunreinigung in der Zellstoffindustrie beruht hauptsächlich auf der Emission verschiedener chemischer Stoffe, die bei den einzelnen Aufschlußverfahren eingesetzt werden oder durch Umsetzungen mit Bestandteilen des Holzes oder sonstiger Faserstoffe (z.B. Stroh) sekundär entstehen. Besonders ausgeprägte Emissionsprobleme bestehen nach wie vor in der Sulfatzellstoffherstellung. Grundsätzlich können drei Hauptgruppen von luftverunreinigenden Stoffen unterschieden werden und zwar

- a) staubförmige Stoffe (Staub, Asche)
- b) geruchsbildende Stoffe gasförmiger Art
- c) Schwefeldioxid

Die meisten Emissionsprobleme in der Zellstoffindustrie beruhen auf dem Ausstoß von Schwefelverbindungen. Dieses Element ist praktisch bei allen technisch wichtigen chemischen Aufschlußverfahren mit Ausnahme des Sodaverfahrens vorhanden, wovon erhebliche Anteile (bis zu 1/3 der Gesamtverlustmenge) an die Atmosphäre verloren gehen können.

Da sich die Emissionsprobleme bei der Herstellung von Sulfit- und Sulfatzellstoff in vielen Belangen grundsätzlich unterscheiden, werden sie im folgenden getrennt behandelt.

8.2 Sulfitzellstoff

Luftverunreinigungsprobleme ergeben sich beim Sulfitaufschluß vorzugsweise bei der Laugenverbrennung und dies in besonders ausgeprägtem Maß beim Calziumbisulfitverfahren. Hauptsächliche Emissionsprodukte sind Schwefeldioxid und Staub.

Eine Emissionsbilanz der Ablaugenbeseitigung beim Sulfitzellstoffverfahren ergibt (kg/to Zellstoff) sich aus folgender Zusammenstellung:

	ohne Verbrennung	mit Verbrennung
Casulfit	4-5 kg SO ₂	70-80 kg SO ₂ 15-20 kg Staub als CaSO ₄ u. a.
Lösl. Basen (Na, Mg)	-	15-20 kg SO ₂ 2-5 kg Staub (MgO)

Durch Entstaubungsanlagen in Form von Elektrofiltern, Zyklonen, Naßabscheidern, kann bei der Laugenverbrennung die Menge der festen Stoffe (Flugasche) in den Abgasen auf ca. 1 kg gesenkt werden. Die Abgasmengen liegen pro Tonne Zellstoff in der Größenordnung von 7.000 Nm³. Da bei der Verbrennung von Dicklauge aus der Kalziumbisulfitkochung jedoch bei den gewohnten Verbrennungstemperaturen von 1100-1200°C ein sehr großer Teil des Schwefels als Kalziumsulfat anfällt und nur ein geringer Teil des eingesetzten Schwefels als Schwefeldioxid wieder frei wird, konnten keine wirtschaftlich gangbaren Wege gefunden werden, das Schwefeldioxid den Abgasen zu entziehen. Wo, wie in Lenzing, nur niedrige Schornsteine (im Vergleich zur umliegenden Landschaft) vorhanden waren, traten Flurschäden auf. An anderen Standorten konnte durch die Errichtung von hohen Schornsteinen eine brauchbare Verdünnung in der Atmosphäre erzielt werden.

Es gibt jedoch Lagen, bei denen auch hohe Schornsteine nichts nützen, und so mußten weitere Abhilfemaßnahmen getroffen werden.

Als Möglichkeit ergab sich die Verwendung von Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsulfatlösungen. Ein Vorteil der genannten Kochlösungen besteht darin, daß nach dem Verbrennen sowohl der Schwefel als auch die anderen Chemikalien zurückgewonnen werden können. Dadurch wird auf der einen Seite die Umweltbeeinträchtigung eingeschränkt, auf der anderen Seite werden teure Kochchemikalien gespart, und der in der Dicklauge enthaltene Energieinhalt wird ausgenutzt. Bei Verwendung von Ammonium als Base entstehen bei der Laugenverbrennung zusätzlich größere Mengen an Stickstoff.

Schwefeldioxid wird zusätzlich noch bei der Kochsäurebereitung in den Adsorptionstürmen mit ca. 1 kg S/Tonne an die Atmosphäre abgegeben.

Weitere Verluste in der Größenordnung von 3-4 kg S/Tonne entstehen schließlich noch im Gesamtprozeß; Hauptemissionsquelle ist dabei die Kocherabgasung.

8.3 Sulfatzellstoff

8.31 Staubförmige und partikuläre Stoffe

Aus der Laugenverbrennung gelangen zunächst, ähnlich wie beim Sulfitverfahren, staubförmige Verunreinigungen in die Atmosphäre. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Natriumsulfat; von leistungsfähigen Gasreinigungsanlagen, wie Cyclonen- oder Elektrofiltern können bis zu 99 % an partikulären Stoffen abgeschieden werden. Dadurch beschränkt sich der Na_2SO_4 -Verlust bei der Laugenverbrennung meist auf 1-4 kg/Tonne Zellstoff. Grundsätzlich verlangt schon die Wirtschaftlichkeit des Kraftprozesses die weitgehende Rückgewinnung des Natriumsulfat. Grundsätzlich ist die Zurückhaltung und Abscheidung von partikulären Stoffen bei Abgasen aus der Sulfatzellstoffherstellung heute verfahrenstechnisch einwandfrei zu lösen.

8.32 Geruchbildende Stoffe

Die im Sulfatprozeß verwendete Kochlauge bildet eine stark basisch reagierende Lösung von Natriumsulfid und Natriumhydroxid mit einem durch die Abgabe von Schwefelwasserstoff bereits primär bestehenden Geruchsproblem. Zusätzlich entstehen beim Aufschluß sehr intensiv riechende organische Schwefelverbindungen, wie Methylmercaptan und Dimethylsulfid. In den letzten Jahren konnten durch eine verbesserte Analysentechnik Entstehung und genaue chemische Beschaffenheit der Abgase ermittelt werden. Es wurde dabei festgestellt, daß die für die Geruchsbildung verantwortlichen Schwefelkomponenten nicht nur aus Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid bestehen, sondern daß noch eine Reihe von weiteren Schwefelverbindungen wie Polysulfide, höhere Mercaptane (Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Allyl-) Thio-sulfonate, Sulfone und Isothiocyanate, komplementär beteiligt sind. Die Bildung von Methylmercaptan und DMS erfolgt über Demethylierungsvorgänge an Lignin und ist stark von Kochzeit und Temperatur abhängig. Die Entstehung geruchsbildender Stoffe ist der Schwefelkonzentration in der Kochlauge direkt proportional, deswegen ist grundsätzlich die geringstnotwendige Sulfidität anzustreben. Auch durch die Rückführung von Schwarzlauge zur Kocherfüllung wird die Methoxylanreicherung praktisch verdoppelt und wirkt sich ebenfalls ungünstig aus. Laubhölzer ergeben die doppelte Menge an Schwefelverbindungen wie Nadelhölzer, vermutlich durch den höheren Methoxylgruppenanteil im Laubholzlignin. Die Entstehungsstellen für offensive Gerüche bei der Sulfatzellstoffherstellung lassen sich in der Reihenfolge ihrer Emissionskapazität wie folgt einteilen:

1. Schwarzlaugenverbrennung
2. Laugeneindampfung
3. Kocher

4. Kalkregenerationsofen
5. Oxydationsturm
6. Laugenlösungstank

Die Gesamtemission, überwiegend aus den aufgeführten Quellen stammend, liegt in der Größenordnung von 1,5-3 kg S Schwefel pro Tonne Zellstoff.

Unter dem Gesichtspunkt der gesamten Schwefelverluste im Prozeß einschließlich Emission ergibt sich nach Shan und Stephenson folgende Bilanz:

Herkunft	%	kg/t Zellstoff
Laugenverbrennung	50	16-22,5
Mehrstufenverdampfer	30	9,5-13,5
dir. Kontaktverdampfer	7	2,5-3,1
-Kocher	7	2,5-3,1
Abblasbehälter	6	1,8-2,7
Gesamtverluste	100	31,5-45,0

Bei der Schwarzlaugenverbrennung als größter Verlust- und Emissionsquelle wirken sich vor allem die Bedingungen, unter denen diese erfolgt, besonders stark aus. Die Temperaturen und die Ausnützung der Ofenkapazität sind besonders kritische Faktoren. Durch Überlastung der Laugenverbrennung können bis zu 70 % der in den Ablaugen enthaltenen Schwefelverbindungen in flüchtige Komponenten umgewandelt werden. Bei den üblichen Temperaturen von 850°C - 900°C im Ofen repräsentieren Schwefelwasserstoff und Methylmercaptane 70 % des S-Ausstoßes; bei noch höheren Temperaturen nehmen Methylmercaptane, DMS und DMDS zugunsten von H₂S ab. Bei 1000°C ergeben sich etwa folgende Verhältnisse:

62 %	H ₂ S (Schwefelwasserstoff)
18 %	Methylmercaptan
18 %	Dimethylsulfid
1 %	Dimethyldisulfid

Die Verbrennung selbst zerfällt dabei in 3 Phasen

- Verdampfung des Restwassers aus den Dicklaugen
- Pyrolyse der in den Laugen enthaltenen organischen Stoffe
- Verbrennung der Pyrolyseprodukte in Gegenwart von Sauerstoff

Die Geruchsschwellenwerte liegen besonders für die organischen Sulfide sehr niedrig, sie können bereits bei Verdünnungen von 1:1000 Mio schon deutlich wahrgenommen werden.

Eine intensive Geruchsquelle bilden auch die Brüdenkondensate aus der Ablaugeneindampfung, die ca. 0,8-3 kg an Schwefelverbindungen pro Tonne Zellstoff enthalten. Auf ihre Behandlung mit dem Uddeholm oder Sekkor-Prozess durch die Abstrippung flüchtiger Schwefelverbindungen wurde an anderer Stelle schon hingewiesen.

Maßnahmen zur Verringerung von Emissionen können in zwei Gruppen eingeteilt werden

- innerbetriebliche Maßnahmen
- spezielle Behandlung der geruchsbildenden Gase

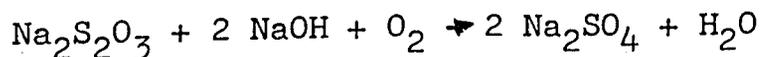
Die innerbetrieblichen Maßnahmen, die vorhergehend teilweise schon erwähnt wurden, umfassen:

1. Herabsetzung der Sulfidität, d.h. des Na₂S/NaOH Verhältnisses in der Kochlauge
2. Erhöhung der Kochtemperatur bei gleichzeitiger Herabsetzung der Kochzeit
3. Heraufsetzung des pH-Wertes am Ende der Kochung, um das Methylmercaptan in Lösung zu halten

4. Verringerung der Rückführungsrate von Schwarzlauge in die Kochung
5. Anwendung kontinuierlicher Kochverfahren, die grundsätzlich auch von der Abgasseite her besser beherrschbar sind
6. Vermeidung einer Überbelastung der Laugenverbrennungsanlagen und ständige Einhaltung optimaler Verbrennungstemperaturen sowie ausreichende Luftzuführung.

Zur Unterbindung eines H₂S-Abstoßes über die Rauchgase sollte die Verbrennung so gefahren werden, daß immer 3 % Überschuß an Sauerstoff im Rauchgas vorliegt.

Spezielle Behandlungsmethoden wurden neben den innerbetrieblichen Maßnahmen in größerer Zahl entwickelt. U.a. zählt hierzu die integrierte Schwarzlaugenoxydation in Verbindung mit einer Schwefeldioxidentfernung und -Wiedergewinnung. Bei diesen Verfahren wird zuerst die Dünnlauge durch Einblasen von Luft behandelt, wobei die Sulfide gemäß folgenden Gleichungen zu etwa 70 % zu Thio-sulfat und Sulfat oxidiert werden.



Anschließend wird in einem Venturiwäscher mit SO₂-haltigem Rauchgas (z.B. aus Kesselanlagen) behandelt, wodurch das SO₂ vom NaOH gebunden wird. Durch dieses Verfahren wird sichergestellt, daß

- a) die SH-Verbindungen in der Dünnlauge oxidiert werden,
- b) das SO₂ der Abgase deutlich verringert und
- c) der Schwefelbedarf herabgesetzt wird

Die höhere Sulfidität entlastet zugleich den Ätzkalkbedarf und die damit verbundenen Aufbereitungsanlagen.

Die gleichzeitig erfolgende Voreindickung der Dünnlauge erleichtert den Betrieb der nachgeschalteten Eindampfung^S-anlage. Eine Desodorierung schwefelhaltiger Abgase ist grundsätzlich in einer Reihe verfahrenstechnischer Wege möglich, wobei jedoch in allen Fällen mit beträchtlichen Kosten gerechnet werden muß. Interesse beansprucht in diesem Zusammenhang die Adsorption geruchsbildender Stoffe durch Aktivkohlebehandlung, durch die vor allem Schwefelwasserstoff und Mercaptane eliminiert werden können. Die Aktivkohle, die unter Umständen mit speziellen Chemikalien imprägniert wird, und in stehenden Filtern untergebracht ist, kann nach Erschöpfung regeneriert (Supersorbon- und Sulfosorbon-Prozeß) werden. Damit verringern sich die Betriebskosten.

Nach einem Bericht der OECD, der mit Ende 1972 zugänglich sein wird, erscheint ein neuer, in Kanada entwickelter Prozeß zur Entfernung von reduzierten Schwefelverbindungen (H_2S , Methylmercaptan, DMS) aus Schornsteinabgasen des Schwarzlaugenverbrennungs-ofens aussichtsreich. Er wurde bisher jedoch nur im Labormaßstab erprobt. Er beruht darauf, daß die gesamten Verbrennungsabgase einer Wäsche mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat unterzogen werden, in der 0,03 % Aktivkohle suspendiert sind und in die zusätzlich noch Sauerstoff bzw. Luft eingeblasen wird. Die reduzierten Schwefelverbindungen werden dabei nach Absorption zu Thiosulfat und Sulfat oxidiert. Die reduzierten Schwefelverbindungen gehen nach den bisherigen Untersuchungen von ca. 750 ± 250 ppm auf 10-50 ppm zurück und die Gesamtemission an diesen Verbindungen nimmt von 9 kg/t auf 0,09-0,45 kg/t ab.

Staubförmige Emissionen werden ebenfalls um 60-80 % reduziert. Nachteilig machen sich die starke Abkühlung der Rauchgase und ihre hohe Wasserdampfsättigung bemerkbar. Die Kosten des Verfahrens werden auf 1 Dollar pro Tonne Zellstoff geschätzt.

8.4 Folgerungen

Bei der Verfahrens- und Standortwahl sind bei Sulfit- und Sulfatzellstoffwerken neben der Abwasserbeseitigung zusätzlich die Probleme der Luftverunreinigung von erheblicher Bedeutung. Es ist dabei festzustellen, daß das Kalziumpulfitverfahren auch von der Emissionsseite keine Zukunft mehr besitzt, da sowohl die Elimination des SO_2 und die Abscheidung und Deponie der Flugasche bei der notwendigen Ablaugenverbrennung technisch und wirtschaftlich nicht zu bewältigen sind. Auch hier eröffnet die Anwendung löslicher Basen, besonders bei Verwendung von Mg mit dem Zwang zur weitgehenden Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien (Mg, SO_2), neue Möglichkeiten zur Verminderung von Emissionen in die Atmosphäre. Nachdem beim Ammoniumaufschluß das Problem der SO_2 -Rückgewinnung verfahrenstechnisch nicht einwandfrei gelöst ist, müssen hier, unter Berücksichtigung österreichischer Verhältnisse, mögliche Schäden und Belästigungen durch SO_2 (Inversionslage in Tälern) unbedingt in Betracht gezogen werden.

Bei der Sulfatzellstoffherzeugung stehen nach wie vor Geruchsbelästigungen durch organische und anorganische Schwefelverbindungen im Vordergrund, obwohl Bemühungen zur Reduzierung der Emissionsintensität in den letzten Jahren erfolgreich waren.

Unter Ausschöpfung aller technischen Möglichkeiten der Geruchsverringerung und bei Auswahl eines geeigneten Standortes mit geringer Besiedlungsdichte bei örtlich günstigen klimatologischen Verhältnissen, bestehen auch heute noch Bedenken gegen die Neuerrichtung eines Sulfatzellstoffwerkes.

9. Lösungsvorschläge

9.1 Allgemeines

Die Kosten der Zellstofferzeugung werden durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Als wichtigste können die folgenden genannt werden:

- Annuitäten für Investitionen
- Rohstoffkosten
- Energiekosten
- Kosten für sonstige Betriebs- und Hilfsmittel
- Personalkosten
- Kosten für Erhaltung und Wartung
- Steuern und Versicherungskosten

Zusätzlich zu diesen Aufwendungen (Kosten pro Produkteinheit) kommen in Zukunft noch die Ausgaben für den Umweltschutz hinzu.

Das Verhältnis der Kostenfaktoren zueinander schwankt stark. Im allgemeinen wird es von a) der Größe des Werkes, b) dem Erzeugungsprozeß, c) vom Erhaltungszustand, d) der Marktlage am Rohstoffsektor und den anderen Betriebsmitteln, e) dem Personaleinsatz, f) der Art des Energiebezuges (Eigenstromerzeugung, Fremdstrombezug, notwendige Dampfmenge) und g) der Tatsache, ob es sich um einen Marktzellstofferzeuger oder einen integrierten Betrieb handelt, bestimmt werden.

Werden die Faktoren b) bis g) konstant gehalten, so dürften die Kosten pro Produkteinheit am wesentlichsten durch die Größe des Werkes bestimmt werden. In jedem Einzelfalle wird es eine - von der jeweiligen Lage abhängige - Größe geben, bei der die geringsten Kosten zu erwarten sind. Von Zellstofferzeugern in den skandinavischen Ländern, Nordamerika und Japan wird angenommen,

daß nur Werksgrößen zwischen 200.000 t/a und 300.000 t/a (Sulfit- als auch Sulfatzellstoff) in Zukunft rentabel sein werden. Die Zellstoffherzeuger in Mitteleuropa sind teilweise der Ansicht, daß diese Kapazitäten zu groß sind.

Wie in Kapitel 1 schon ausgeführt, wird in Mitteleuropa Zellstoff in kleinen bis mittelgroßen Werken erzeugt. Zum großen Teil handelt es sich dabei um Sulfitzellstoffwerke, die relativ alt sind. In bezug auf ihren Erhaltungszustand sind sie im Vergleich zu neuerbauten Werken zum Teil beträchtlich im Rückstand.

Die Meinungen über die Anwendung von gebleichten Sulfit- und Sulfatzellstoffen zur Erzeugung derselben Papiergüten (Massenware) gehen auseinander. Die skandinavischen Hersteller vertreten die Auffassung, daß der Großteil der aus Sulfitzellstoff erzeugten Papiere genauso gut aus Sulfatzellstoff hergestellt werden kann, während die Papiermacher in Mitteleuropa die Meinung vertreten, diese Substitutionsmöglichkeit sei nicht gegeben.

Die von Sulfitzellstoffwerken abgestoßenen spezifischen Schmutzstofffrachten (BSB₅, COD, TOC) sind im allgemeinen größer als jene von Sulfatzellstoffwerken. Bei gleichen anzuwendenden Reinigungsverfahren und gleichen spezifischen Restgehalten an Schmutzstoffen werden daher bei Sulfitzellstoffwerken höhere spezifische Kosten für den Gewässerschutz anfallen als bei Sulfatzellstoffwerken.

Als "interne Maßnahmen" zur Gewässerreinigung können genannt werden:

- a) Einführung der Trockenentrindung statt Beibehaltung der Naßentrindung.
- b) Schaffung von möglichst eng geschlossenen Wasserkreisläufen in der Art, daß abgegebene Abwässer durch externe Verfahren möglichst wirkungsvoll gereinigt werden können und der spezifische Abwasseranfall reduziert wird.
- c) Bei Sulfitzellstoffwerken auf Ca-Base Errichtung einer Laugenerfassung, Eindampfung und Verwertung der Ablauge, am zweckmäßigsten durch Einführung der Mg-Base und thermischer Nutzung der Dicklauge mit Chemikalienrückgewinnung.
- d) Für die Laugenerfassung sollten moderne Verfahren eingesetzt werden (Filterwäschen nach dem Gegenstromprinzip, Radialwäscher, Filterpresse), um eine möglichst hohe Laugenrückgewinnung zu gewährleisten.
- e) Bei Sulfitzellstoffwerken Neutralisation der freien Säuren in der Dünnlauge vor dem Eindampfen, wodurch die ins Brüdenkondensat übergehende Verschmutzung verringert wird.
- f) Anwendung der Sauerstoffbleiche, eventuell auch bei Sulfitzellstoffwerken.

Als "externe Maßnahmen" zur Gewässerreinigung kommen in Betracht:

- a) Filtration, Flotation und/oder Sedimentation unterstützt durch Flockung zur Abscheidung von ungelösten Stoffen.
- b) Das Belebungsverfahren in seinen verschiedenen Modifikationen oder Verfahrenskombinationen, eventuell das Tropfkörperverfahren, zur Entfernung von biochemisch rasch abbaubaren Stoffen.
- c) Zur Entfernung der biochemisch abbauresistenteren Stoffe ist der Einsatz folgender Verfahren möglich:
 - ∞) Flockung und/oder Fällung mit nachgeschalteter Filtration, Flotation oder Sedimentation.

- β) Adsorption, z.B. durch Aktivkohle.
- γ) Umgekehrte Osmose und Ultrafiltration zur Konzentrationsanreicherung und Weitergabe der Konzentrate an die Laugenverwertung.
- δ) Ionenaustausch für Abwässer aus der Bleiche.

Für eingehende Kostenschätzungen wird auf die Abschnitte des Kapitels 6, auf den bei der OECD erhältlichen "OECD Expert Report on Advanced Pollution Abatement Technology, Joint ad-hoc-Group on Pollution by the Pulp and Paper Industry" und auf den von EKONO für die FAO erarbeiteten Bericht "Study of Pulp and Paper Industry's Effluent Treatment" verwiesen.

Abhängig von den getroffenen Maßnahmen für die Fernhaltung von ungelösten Stoffen und des BSB₅ bis zu einem Restgehalt von ca. 5 kg Feststoffe/t Zellstoff und 5 - 10 kg BSB₅/t Zellstoff kann ganz grob mit folgenden Kosten (öS/t Zellstoff bzw. Prozent mit derzeitigem Marktpreis) gerechnet werden (Preisbasis Ende 1972):

A) Sulfitzellstoffwerke

- a) Basenwechsel, Laugenerfassung, thermische Verwertung, Chemikalienrückgewinnung.

Die auftretenden spezifischen Kosten werden am stärksten durch die Werksgröße beeinflusst. Von einer gewissen Werksgröße ab (etwa bei Papierzellstoff aus Fichte, Werksgröße bestehend 68.000 jato, erweitert auf 75.000 jato) kann ein Basenwechsel auf Magnesium sogar Einsparungen ergeben.

- b) Absetzen der ungelösten Stoffe, unterstützt durch Flockung, und Belebungsverfahren zur Entfernung der biologisch abbaubaren Stoffe.

Papierzellstoff ca. 200-300 öS/t, d.h. ca. 4-7 % vom
Marktpreis

Viskosezellstoff ca. 350-450 öS/t, d.h. ca. 7-9 % vom
Marktpreis

B) Sulfatzellstoffwerke

- a) "Alte" Werke, d.h. Werke, in denen verschiedene interne Maßnahmen noch nicht ergriffen wurden oder nicht ergriffen werden können. Das Reinigungsverfahren besteht dann in der Erstellung von Absetzanlagen und Anwendung des Belebungsverfahrens zur biologischen Reinigung.

Ungebleichter Sulfatzellstoff ca. 100-180 öS/t,

d.h. ca. 2,8 - 5,0 % vom Marktpreis

Gebleichter Sulfatzellstoff ca. 150-200 öS/t,

d.h. ca. 3,3 - 5,7 % vom Marktpreis

- b) "Neue" Werke, d.h. Werke, die zur Zeit geplant und in Zukunft errichtet werden. Diese wenden primär verschiedene interne Maßnahmen an, wie z.B. spezielle Koch- und Waschverfahren, Wasserkreisläufe und Bleichverfahren.

Gebleichter Sulfatzellstoff ca. 80-120 öS/t,

d.h. ca. 1,8 - 2,7 % vom Marktpreis

Kostenschätzung zur Entfernung der Farbstoffe und/oder der biochemisch abbauresistenteren Stoffe, erfaßbar im COD oder TOC, können zur Zeit nicht zuverlässig angegeben werden.

9.2 Vorschläge für bestehende Sulfitzellstoffwerke

- a) Umstellung auf eine lösliche Base. Weltweit gesehen sind umfangreiche Erfahrungen besonders mit Magnesium als Base vorhanden. Es ist eine MgO-Rückgewinnung im Ausmaß von 85 - 90 %, und eine SO₂-Rückgewinnung im Ausmaß von 70 - 75 %, auf den Gesamtkreislauf bezogen, erzielbar.
- b) Laugenerfassung.
Nur eine hochgradige Laugenerfassung (95 % und mehr) bietet die Gewähr, daß möglichst wenig Schmutzstoffe in die Gewässer eingeleitet werden.

- c) Eindampfung - Verbrennung - Chemikalienrückgewinnung.
Die Auslegung der Eindampfanlage hat auf den bei der Laugenerfassung auftretenden Verdünnungsfaktor Rücksicht zu nehmen. Es muß gefordert werden, daß keine Ablauge mehr in das Gewässer gelangt.
Die Auswirkungen aus dieser Forderung auf die Betriebssicherheit der Anlageteile ist zu beachten.
- d) Schaffung von Wasserkreisläufen.
Nur die Schaffung von eng geschlossenen Wasserkreisläufen und die Auslegung dieser auf die nachfolgende "interne" oder "externe" Behandlungsschritte ermöglicht eine kostensparende Abwasserreinigung.
- e) Anordnung von Rückhaltebehältern.
Betriebsstörungen und Betriebsunfälle werden auch bei guter Prozeßführung nicht zu vermeiden sein.
Zum Schutz des Gewässers sollten ausreichend bemessene Rückhaltebehälter vorgesehen werden, die im Falle eines Versagens zur Speicherung von konzentrierten Abwässern herangezogen werden können.
- f) Berücksichtigung neuerer technologischer Entwicklungen.
- g) Überwachung der anfallenden Schmutzstofffrachten.
Bei allen Kanälen, die organisch verunreinigtes Abwasser in das Gewässer einleiten, ist für den Betrieb und für den Gewässerschutz eine stetige Überwachung der anfallenden Schmutzstofffrachten von Bedeutung. Die bei der Überwachung ermittelten Kennwerte sind für die Auslegung von nachfolgenden Abwasserreinigungsanlagen sehr wesentlich. (In diesem Zusammenhang sei eine Bemerkung von L. Bruneau zitiert, die dieser am "International Congress on Industrial Waste Water Stockholm, 1970" hielt: "Für Papier- und Zellstoffabriken werden in mittelgroßen Werken umfangreiche Erhebungen über die anfallende

Verschmutzung etwa 100.000 - 200.000 Schwedenkronen ausmachen. Wir sind uns bewußt, daß diese Kosten nicht gerade als niedrig anzusprechen sind; aber wenn es darum geht, für Versuche und die Planung von Abwasserreinigungsmaßnahmen ein umfangreiches und verlässliches Ausgangsmaterial zu haben, dann sind diese Ausgaben für Vorerhebungen ohne Zweifel eine sehr preiswerte Investition.")

Folgende Kennwerte sollten nach den einschlägigen Bestimmungen ermittelt werden:

Abwassermengen, BSB₅, COD oder TOC,
pH, Feststoffgehalt, Temperatur.

Die Abwassermengen lassen sich einfach registrierend über Venturigerinne und Meßwehre ermitteln. Es muß jedoch ein genügender Höhenunterschied für die Messung der Wasserspiegel bereitgehalten werden.

Gekoppelt mit der Abwassermengenmessung läßt sich eine kontinuierliche mengenproportionale Probenahme vornehmen. Die Tagedurchschnittsproben können entweder im Werk selbst oder nach Einfrieren der Proben an einer zentralen Stelle auf ihre Kennwerte analysiert werden. Für COD und TOC stehen bereits selbsttätig messende Analysengeräte zur Verfügung. Der BSB₅ kann mit Hilfe der Verdünnungsmethode und dem Einsatz einer Sauerstoffelektrode ohne großen Arbeitsaufwand ermittelt werden.

h) Faserstoffabscheidung.

Es stehen mehrere bewährte Verfahren zur Verfügung.

i) Entfernung der biologisch abbaubaren Stoffe.

Für Österreich dürfte in erster Linie das Belebungsverfahren in Frage kommen.

k) Entfernung der biologisch abbauresistenteren Stoffe (in der ferneren Zukunft).

Der vermehrte Wasserverbrauch der Zukunft, vor allem durch die Industrie, wird auch in Österreich zur

verstärkten Nutzung von Oberflächenwasser führen. Es wird daher in Zukunft gefordert werden müssen, daß die im Oberflächenwasser enthaltenen Konzentrationen an chemisch oxidierbaren Stoffen ausreichend klein sind. Mögliche Verfahren wurden genannt.

9.3 Vorschläge für neu zu errichtende Sulfitzellstoffwerke

a) Standortwahl

Neue Sulfitzellstoffwerke sollten nur an leistungsfähigen Vorflutern errichtet werden. Wird von einer Tageskapazität von 600 t atro (Jahreskapazität 210.000 t atro) ausgegangen und angenommen, daß die spezifische Verschmutzung nach einer biologischen Reinigung der Abwässer noch 10 kg BSB₅/t atro beträgt, so verbleibt eine BSB₅-Fracht von 6.000 kg/d. Diese BSB₅-Fracht entspricht bei vollbiologisch gereinigtem Abwasser (BSB₅-Abbau 90 % - Rohabwasser 60 g BSB₅/E.d, nach Reinigung 6 g BSB₅/E.d) der Verschmutzung eines Ballungsgebietes von 1 Million Einwohnergleichwerten. Die Menge der biologisch schwer abbaubaren Substanzen, erfaßbar im Ablauf-COD, als zusätzlicher Belastungsfaktor ist hierbei überhaupt nicht berücksichtigt.

b) Wahl des Produktionsverfahrens und Umfang der Abwasserreinigung bei Errichtung des Werkes.

Beim Neubau eines Sulfitzellstoffwerkes ist eine hohe Laugenerfassung, die Verwendung einer löslichen Base, die thermische Verwertung der Ablauge, die Rückgewinnung der Chemikalien, die Schaffung von passenden Wasserkreisläufen und die Abscheidung von ungelösten Stoffen erforderlich. Es ist auch vorzusehen, daß alle ausgereiften technischen Entwicklungen, die intern prozeßbedingt zu einer Verringerung der Abwasserfracht führen, angewendet werden. Da nach Berücksichtigung aller dieser Maßnahmen aber noch eine

hohe BSB₅-Tagesfracht zu erwarten ist, so ist auch mit Errichtung des Werkes die Inbetriebnahme einer biologischen oder anderen adäquaten Reinigungsmaßnahme vorzunehmen.

- c) Vorkehrungen zur Entfernung biologisch schwer abbaubarer Stoffe.

Die nach der biologischen Reinigung verbleibenden abbauresistenten Schmutzstoffe sind bei einem Zellstoffwerk mit einer Tageskapazität von 600 t/d hoch. Bei der Errichtung von neuen Zellstoffwerken sollte daher die zukünftige Entwicklung auf dem Gebiete der Entfernung biologisch schwer abbaubarer Stoffe bei der Planung unbedingt berücksichtigt werden.

9.4 Vorschläge für bestehende Sulfatzellstoffwerke

Wie unter 9.2 ist es zweckmäßig, die folgenden Maßnahmen zu berücksichtigen:

- a) Intensivierung von Wasserkreisläufen
- b) Aufstellung von Rückhaltebehältern
- c) Berücksichtigung neuerer technologischer Entwicklungen, welche zu einer produktionsbedingten Verringerung der Abwasserlast führen
- d) Überwachung der anfallenden Schmutzstofffrachten
- e) Faserstoffabscheidung
- f) Entfernung der biologisch abbaubaren Stoffe
- g) Entfernung der biologisch schwer abbaubaren Stoffe (in der ferneren Zukunft)

9.5 Folgerungen

Die bisherigen Darstellungen haben ergeben, daß die Abgabe von Schmutzstoffen in den Abwässern der Zellstoffherzeugung an die Vorflut technisch wesentlich verringert werden kann. Dies trifft vor allem auf die ungelösten Stoffe und die biochemisch rasch abbaubaren

Stoffe zu; aber auch zur Entfernung von biochemisch schwer abbaubaren Stoffen sind erprobte Verfahren bekannt und zum Teil schon großtechnisch einsetzbar.

Die Anwendung der genannten Verfahren wird jedoch durch die sie hervorrufenden wirtschaftlichen Auswirkungen bestimmt. Es kann gesagt werden, daß die Kosten im Bereiche der Erzeugung von gebleichtem Sulfitpapierzellstoff zur Erreichung von Restgrößen von 5 kg Feststoffen/t Zellstoff und 5-10 kg BSB₅/t Zellstoff etwa 1,5 - 2,5-fach so hoch sind wie die Aufwendungen, die für die Erreichung derselben Restwerte bei gebleichtem Sulfatzellstoff notwendig sind.

Die Probleme des Umweltschutzes werden daher, von der wirtschaftlichen Seite gesehen, in Gebieten, in denen die Erzeugung von Sulfitzellstoff überwiegt, größer sein als in Gebieten mit Vorherrschen der Sulfatzellstofferzeugung. Bei Überwälzen der Kosten in das Produkt - und dieser Weg wird langfristig stets beschritten werden - sind die anstehenden Fragen jedoch nicht unlösbar, unter der Voraussetzung, daß dieses Produkt auch verkaufbar ist.

Werden die zur Verfügung stehenden oder in Entwicklung begriffenen Maßnahmen zur Fernhaltung von Abwasserinhaltsstoffen von der Vorflut angewendet, so ist - nach Entfernung auch der abbauresistenteren Stoffe - die unbeschränkte öffentliche Nutzung der Vorfluter fast wieder vollständig gewährleistet.

Literaturverzeichnis

Kapitel 1:

- Anonymus: Österreichischer Gewässergüteatlas. Herausgegeben von der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Wien. Enthalten in: Wasser und Abwasser, Wien, verschiedene Jahrgänge.
- Anonymus: Jahrbücher des Hydrographischen Zentralbüros in Wien.
- Anonymus: Verzeichnis der Betriebe und Erzeugungsorten der österreichischen Papier-, Zellstoff-, Holzschliff- und Pappenindustrie, Ausgabe 1969. Herausgegeben von der ÖPA Wien.
- Bubik, A.: Austria: Conditions Improve; Output Increases. Pulp and Paper International, 1969 Review Number, p.102.
- OECD: The Pulp and Paper Industry, 1969 - 1970, Paris 1970.
- Österr. Statistische Nachrichten: Jahrgänge und Beihefte 1969, 1970 und 1971.

Kapitel 2:

- Leloir, L.F.: Two Decades of Research on the Biosynthesis of Saccharides. Science, Vol.1972, No.3990, p.1299 (1971).
- Pearl, J.A.: Annual Review of Lignin Chemistry. Tappi, Vol.52, No.4 p.575 (1969).
- Rydholm, S.A.: Pulping Processes. Interscience Publishers - J. Wiley a. Sons, (1967).

Kapitel 3:

- Annergren, G.,:
Backlund, Å: Neutral Sulfite Semichemical Pulping With Diffusion Washing in a Kamyr Digester. Tappi, Vol. 51, No.5, p.92 A (1968).

- Brown, R.W., :
Jackson, D.T.,
Tongren, J. Semi-Chemical Recovery, Pulp and Paper
International. June 1959, p.26.
- Erdmann, A.Jr.: Application of Fluidized Bed Processing
to Spent Sulfite Liquor Combustion.
Tappi, Vol.50, No.6, p.110 A (1967).
- Ernest, F.M.,:
Harmann, S.M. Comparison of Several Soluble Bases in
the Bisulfite Pulping of Wood. Tappi,
Vol.50, No.12, p.110 A (1967).
- Gilmont, P.L.: Water Requirements for Pulp Bleaching.
Tappi, Vol.50, No.10, p.99 A (1967).
- Hanway, J.E.,:
Menby, E.B.,
Smithson Jr.G.R. Magnesium-Base Cooking Liquor Prepara-
tion by Absorption of Dilute Sulfur
Dioxide in Flooded-Bed Towers.
Tappi, Vol.50, No.10, p.64 A (1967).
- Hoch, K.: Eindampfung und Verbrennung von Sulfit-
ablaugen. Münchner Beiträge Abwasser-,
Fischerei- und Flußbiologie, Band 21 (1972).
- Hornke, R., :
Döderlein, R.,
Danninger, H. Gegenüberstellung der charakteristischen
Merkmale beim Holzaufschluß mit Magne-
siumbisulfit im Vergleich zu Kalziumbi-
sulfit. Das Papier. Nr.12 (1966).
- Jensen, W., :
Palenius, J.,
Makkonen, H. The Sulfite Process - Today and Tomorrow.
Tappi, Vol.51, No.8, p.52 A (1968).
- Othmer, D.F.: Vapor Reheat Evaporation of Pulp Liquors.
Tappi, Vol.50, No.3, p.101 (1967).
- Palenius, J.,:
Hiisvirta, L. Oxygen Bleaching of High-Yield Soda Pulp.
Pulp a.Pap.Magaz.Canada, Vol.71, No.21,
p.63 (1970).
- Rerolle, P., :
Mybourgh, H.H.,
Robert, A.: Oxygen-Caustic Bleaching: Present State
of Development. Pulp and Paper Inter-
national. July 1969, p.29.
- Rowlandson, G: Continuous Oxygen Bleaching in Commercial
Production. Tappi, Vol.54, No.6, p.962 (1971).
- Rozycki, Z.F., :
Smith, R.S. Practical Experience with Magnefite
Pulping. Tappi Vol.52, No.4, p.608, (1969).
- Rydholm, S.A.: Pulping Processes. Interscience Publishers -
J.Wiley and Sons (1967).
- Sawyer, F.G.,:
Holzer, W.F.,
Mc Glothlin, L.D.: Kraft Pulp Production, Tappi Vol.33,
No.8, p.6 A (1950).

Williams, W.C.: How Nymölla Makes Magnefite Pulp. Pulp and Paper International. Febr.1963, p.31.

Williamson, D.F.,
Hough, G.W.,
Mason, F.I. Recovery of Chemicals in Combined Kraft and NSSC Pulp Mills. Tappi, Vol.52, No.11, p.2105 (1969).

Kapitel 4:

- Anonymus: "Advanced Technology Report" der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Zellstoff- und Papierindustrie. Im Druck.
- Anonymus: Arbeitspapiere der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Zellstoff- und Papierindustrie. Unveröffentlicht.
- Anonymus: Deutsche Einheitsverfahren für Wasser- und Abwasseruntersuchungen. Verlag Chemie, Weinheim.
- Anonymus: Lenzella. Festschrift anlässlich der Herbsttagung 1966 der Österreichischen Vereinigung der Zellstoff- und Papierchemiker und -techniker.
- Anonymus: The Cost of Clean Water-Industrial Waste Profiles, Vol.3, Pulp and Paper Industry. U.S. Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration. 1967.
- Bergkvist, S., :
Foss, E. Treatment of Contaminated Condensates in Kraft Pulp Mills. International Congress on Industrial Waste Water, Stockholm, 1970. Preprint.
- Bruneau, L.: Survey of costs of Wastewater Treatment at Some European Pulp and Paper Mills. In: Economic Aspects of Treatment and Disposal of Certain Industrial Effluents. UNO, New York, 1967.
- Crönert, H.: Einige Aspekte und Möglichkeiten der Ab-
laugenbeseitigung und -regenerierung bei
der Halbzellstofferzeugung mittlerer Ka-
pazitäten. Wochenblatt für Papierfabrika-
tion, 17, p.730 (1971).
- Danninger, H.: Wege zur Verbesserung der Ablaugenerfas-
sung in Lenzing. Wochenblatt für Papier-
fabrikation, 17, p.725, (1971).

- v.d. Emde, W., : Der organische Kohlenstoffgehalt - Bedeutung für die Siedlungswasserwirtschaft. ÖAR Nr. 2 (1972).
Bleier, H.
- Gehm, H.W.: Control of Sulfite Pulping Effluents in the United States. IUPAC-Conference on Industrial Waste Water. Stockholm 1970. Enthalten in: G. Göransson, ed., Industrial Waste Water, London, Butterworths, 1972.
- Hammar, B. : Measures taken against Water Pollution in the Kraft Pulp and Paper Industry. Enthalten in: B.Göransson, ed., Industrial Waste Water, London, Butterworths, 1972.
Rydholm, S.
- Hiidenheimo, H.: Investigation of the Biological Treatment of Pulp Mill Effluents by the Use of Extended Aeration. Teil 1, Heft 13, Boden- und Wassertechnische Untersuchungen, Helsinki 1969. Teil 2, Heft 16, Boden- und Wassertechnische Untersuchungen, Helsinki 1970.
- Hornke, R.: Ablaugenprobleme bei der Magnesiumbisulfitherstellung - ein Vergleich mit dem Kalziumbisulfitaufschluß. Wochenblatt für Papierfabrikation, 17, p.685 (1971).
- Hornke, R.: Vortrag über den Basenwechsel von Calciumsulfid auf Magnesiumsulfid. Wien, 15. März 1972.
- Hultin, S., : Pulp and Paper-Mill Effluents and Their Disposal. EKONO - Mitteilungen Nr. 85.
Patoharju, O.
- Hultin, S., : Experience and Trends of Wood Pulping Spent Liquor Evaporation and Burning in Finland. Heat Recovery from Multistage Evaporation Plants. EKONO-Mitteilungen Nr. 95.
Westerberg, N.
- Hütte: Des Ingenieurs Taschenbuch, Band I, 1955.
- Jönsson, S.E.: Aktuelle Miljö^ovårdsproblem vid mindre Sulfidfabriker. Vortrag, gehalten in Drammen (Norwegen) am 31. August 1971.
- Lekander, K.-E.: Environmental Care at Pulp Mills, Results and Expectations. Svensk Papperstidning, Nr. 1 (1972), p.5.
- Mac Donald, R.G., : Pulp and Paper Manufacture. Band 1 und
Franklin, J.N., 2, Mc Graw-Hill, 1969.
Herausgeber

- Meinck, F., : Industrieabwässer. Gustav-Fischer-Verlag,
Stooff, H., Stuttgart, 1968.
Kohlschütter, H.
- Melms/Schwenzon: Verwertungsgebiete für Sulfitablauge.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindu-
strie, Leipzig, 1967.
- Piesslinger- : Die Technik der Wirbelschicht-Verbrennung
Schweiger, W. und deren Anwendung in der Zellstoff- und
Papierindustrie speziell für die Verbren-
nung von Ablauge aus Zellstoff- und Halb-
zellstoffprozessen. Wasser und Abwasser,
Wien 1969.
- Jaakko Pöyry u.Co.: Firmenprospekt.
Consulting Engineers
- Jaakko Pöyry u.Co.: Persönliche Mitteilungen zu den Kosten des
Consulting Engineers Basenwechsels.
- Rowlandson, G.: Continuous Oxygen Bleaching in Commercial
Production. Tappi, Vol.54, No.6, p.962 (1971).
- Rutishauser, M.: Möglichkeiten und Grenzen bei der Reini-
gung von Cellulosefabriksabwässern. Wochen-
blatt für Papierfabrikation, 17, p.689 (1971).
- Sierp, F.: Die gewerblichen und industriellen Abwässer.
Springer, Berlin - Heidelberg - New York,
1967.
- Töttermann, H.: Innerbetriebliche Wasserwirtschaft in der
Zellstoffindustrie. In: Bewirtschaftung und
Reinhaltung des Wassers. Berichte über die
Tagung PRO AQUA 1961, Oldenburg 1963.
- Ullmann, F.: Planning a New Inland Kraft Pulp Mill.
International Congress on Industrial Waste
Water, Stockholm, 1970. Preprint.
- Walzel-Wiesentreu, B.: Maßnahmen zur Lösung der Abwasserfragen in
Schönauer, W. Zellstofffabriken. Amt der Steiermärkischen
Landesregierung - Wasserwirtschaftliche Rah-
menplanung.
- Westerberg, N.: System for Evaluating Spent Cooking Liquor
Gullichsen, J., Recovery Installations. Pulp and Paper
Männistö, H. Magazine of Canada, 71, p.T 527 (1971).

Kapitel 5:

- Avela, E., : Alcohol, Furfural and Acetic Acid Yields
Hase, A., from Calcium and Magnesium Spent
Soila, R. Sulphite Liquors. Paper and Timber, No.7,
p.1 (1969).
- Barclay, H.G., : A New Process for the Production of
Prahacs, S. Activated Carbon from Spent Pulping
Liquors. Pulp and Paper Magaz. of Canada,
Vol.72, No.2, p.51 (1971).
- Boggs, L.A.: Conversion of Spent Sulfite Liquor to a
Mixture of Aldonates and Lignosulfonates
via the Cyanohydrin Synthesis. Tappi
Vol.50, No.6, p.133 A (1967).
- Bolger, J.C., : A New Process for Improved Recovery of
Tate, D.C., Tall Oil from Sulfate Liquor. Tappi Vol.50,
Hopfenberg, H.B. No.5, p.231 (1967).
- Lurgi: Organische Dünger aus Zellstoffkocher-Ab-
lauge. Bericht Lurgi Gesellschaft für
Wärme- und Chemotechnik MBH.
- Pearl, J.A.: Utilization of By-Products of the Pulp
and Paper Industry. Tappi, Vol.52, No.7,
p.1253 (1969).
- Sapotnitzki, S.A.: Verwertung der Sulfitablauge, VEB Fachbuch-
verlag Leipzig (1963).
- Vogel, H.: Sulfitzellstoff-Ablaugen. Wepf u.Co-Verlag,
Basel (1948).
- Zak, H.: Die Verwertung der Sulfitablaugen. Öster-
reichische Papierzeitung 66.Jg., Nr.11,
p.7 (1960).
- Zoch, L.L., : Furfural from Spent Sodium-Base Acid
Harris, J.F., Sulfite Pulping Liquor. Tappi, Vol.52,
Springer, E.L. No.3, p.486 (1969).

Kapitel 6:

- Amerlaan, A.C.F., : Membrane Processing of Dilute Pulping
et al.: Wastes by Reverse Osmosis. Tappi, January
1969, Vol. 52, p.118.
- Amerlaan, A.C.F., : The Engineering Evaluation of Reverse
Wiley, A.J. Osmosis as a Method of Processing Spent
Liquors of the Pulp and Paper Industry.
Chemical Engineering Progress Symposium
Series, Vol.65, No.97, 1969.

- v.Ammon, F.: Flocken, Neutralisieren, Fällen. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- Anonymus: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band II. W.Ernst und Sohn, 1969.
- Anonymus: IWL-Forum 69, III-IV: "Maschinelle Entwässerung von Industrieschlämmen". Herausgegeben vom Institut für Wasser und Luft, Köln.
- Anonymus: Veröffentlichung Heft 6 des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TH Aachen. 1972.
- Anonymus: Veröffentlichung Heft 3 des Institutes für Wasserchemie der Universität Karlsruhe. 1968.
- Auer-Welsbach, C.: Elektrolyse - Elektrochemie. Wiener Mitteilungen, Band 6, 1971.
- Bansal, et al.: Development of Design Factors for Reverse Osmosis Concentration of Pulping Process Effluents. Vortrag gehalten am National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, September 14-18, 1970.
- Bebin, J., : Color Removal from Bleached Kraft Pulp
Boulenger, P., Wastewater. Sixth International Conference
Bourelot, J.C. on Water Pollution Research, Jerusalem
1972. Im Druck bei Pergamon Press.
- Eckenfelder, W.W.: Industrial Water Pollution Control. Abschnitt Flotation. Mc Graw-Hill 1966.
- Edde, H.: Field Research Studies of Hydraulic Mixing Patterns in Mechanically Aerated Stabilization Basins. International Congress on Industrial Waste Water, Stockholm 1970. Preprint.
- Edde, H.: Contribution to the Industrial Waste Workshop. Sixth International Conference on Water Pollution Research, Jerusalem 1972. Im Druck bei Pergamon Press.
- EKONO: Study of Pulp and Paper Industry's Effluent Treatment. Prepared for FAO Advisory Committee on Pulp and Paper. 1972.
- v.d.Emde, W.: Die Kosten der Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen Band 4, 1969.
- v.d.Emde, W.: Abwasserteiche, Belebungsverfahren, Faulverfahren. Wiener Mitteilungen, Band 6 (1971).

- Feld, E., : "Technik der Abfallbeseitigung". Krauskopf-Verlag, Mainz 1967.
Knop, W.
- Fleckseder, H.: Design Guides for Biological Wastewater Treatment Processes - The Aerated Lagoon Process. Center for Research in Water Resources. The University of Texas at Austin. CRWR-Report 71, 1970.
- Ganczarczyk, J.: Discussion Paper, Fourth International Conference on Water Pollution Research, Prague 1969, in: Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press, 1969, p.437.
- Ganczarczyk, J.: Performance Studies of the Unbleached Kraft Pulp Mill Effluent Treatment Plant at Ostrolenka. Water Research, Vol.3 (1969), p.519.
- Ganczarczyk, J.: Persönliche Mitteilung über die Versuche in Klüce.
- Gehm, H.W.: Colour Reduction of Waste Water from Kraft Pulp Mills. International Congress on Industrial Waste Water, Stockholm 1970, Preprint.
- Gillespie, W.: Recent Paper Industry Waste Treatment Systems. JASCE, Vol.96, No.SA 2, April 1970, p.467.
- Hiidenheimo, H.: Persönliche Mitteilungen über die Versuche im Jahre 1970, 1971 und 1972.
- Huber, L.: Austreiben, Adsorbieren. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- Fa.Hydrotechnik, : Mündliche Mitteilung über das Tatabanya-
Salzburg verfahren.
- Klemm, K.H.: Faserrückgewinnung und Wasserhaushalt in Papierfabriken. Papiertechnische Bibliothek Band 3, Dr.Sändig Verlag Wiesbaden, 1961.
- McCarty, P.L.: Anaerobic Treatment of Soluble Wastes in: Advances in Water Quality Improvement, Austin, Texas, 1968.
- Middlebrooks, E.J., : Treatment of Kraft Mill Wastes with a
Coogan, F.J. Plastic Media Trickling Filter. Water Research, Vol.3, 1969, p.203.
- Middlebrooks, E.J., : Chemical Coagulation of Kraft Mill Waste
et al. Water. Water and Sewage Works, No.3, 1969, p.IW 7-9.

- Morris, D.C., et al.: The Use of Reverse Osmosis in the Treatment of Weak Semichemical Wastewater. Water and Sewage Works, September 1971.
- Papier- u. Zellstoff-: Persönliche Mitteilung an Prof. Dr. K. fabrik Baienfurth Viehl.
- Rennerfelt, J.: Bio-Oxidation of Pulp Mill Wastes in Sweden. Advances in Biological Waste Treatment, edited by W.W. Eckenfelder/ Brother Joseph Mc Cabe. Pergamon Press 1963.
- Rincke, G.: Entwurf Tropfkörper. Wiener Mitteilungen Band 4, 1969.
- Rincke, G.: Tropfkörperverfahren, Abwasserlandbehandlung. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- Rincke, G.: Gemeinsame oder getrennte Abwasserreinigung (technische und wirtschaftliche Aspekte). Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- Scherler, A.: Die Abwassersanierung einer Sulfitzellstofffabrik am Beispiel der Cellulose Attisholz AG. Chimia 26 (1972), Nr. 3 (März).
- Smith, D.R., : Wastewater Renovation. Tappi, Vol. 51, Berger, H.F. No. 10, p. 37A (1968).
- Stundl, K.: Diskussionsbeitrag zur Flotation. Wiener Mitteilungen Band 6, (1971).
- Vater, W.: Schlammbehandlung - Zentrifugieren, Filtern, Verbrennen, Ablagern. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- Weston, R.F., : Contact Stabilization Activated Sludge Rice, W.D. Treatment for Pulp and Paper Mill Waste. Proceedings, Industrial Waste Conference 1961, Purdue University.
- Wiley, A.J., et al.: Application of Reverse Osmosis to Processing of Spent Liquors from the Pulp and Paper Industry. Tappi, September 1967, Vol. 50, p. 455.
- Wiley, A.J., et al.: Concentration of Dilute Pulping Wastes by Reverse Osmosis and Ultra Filtration. JWPCF, August 1970, Part 2, p. R279.

Kapitel 7:

- Amberg, H.R.: Byproducts Recovery and Methods of Handling Spent Sulfitic Liquor. JWPCF 37 (1965) p. 228.

- Liebmann, H.: Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf den Chemismus der Bleilochtalesperre, Obere Saale. Vom Wasser 13 (1938), p.58.
- Liebmann, H.: Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf kleinere und größere Fließgewässer. Ber.der ATV 3 (1952), p.118.
- Möse, J., : Gutachten zur Verbesserung der Wassergüte
Nemecek, P.,
Stundl, K. der Mur. Graz 1972.
- Raabe, E.W.: Biochemical Oxygen Demand and Degradation of Lignin in Natural Wastes. JWPCF 40 (1968) p. R145.
- Scheuring, L.: Sphaerotilus natans.Verein der Zellstoff-
Höhl, G. und Papierchemiker, Darmstadt 1956.
- Scheuring, L., : Untersuchungen über das Wachstum von
u.a. Fusarium aqu. in den Abwässern der Sulfitzellstoff-Industrie. Das Papier 14 (1960), p.1.
- Schinz, A., : Grundwasserbelastung durch Abwässer der
Benger, H. Zellstoff- und Zellwolleindustrie. Archiv für Hyg.u.Bakt. 144 (1960, p.329.
- Schröder, T.: Wasserwirtschaft - Wassertechnik 4 (1954), p.7 und p.57.
- Vasseur, E.: Progress in Sulfite Pulp Pollution Abatement in Sweden. JWPCF 38 (1966), p.27.
- Wuhrmann, K.: Über die biologische Prüfung von Abwasserreinigungsanlagen. Ges.Ing.72 (1951), Heft 15.
- Wuhrmann, K.: Reinigungsgrad und Gewässerschutz. Wiener Mitteilungen, Band 4, (1969).

Kapitel 8:

- Brink, D.L., : Malodorous Products from the Combustion
Thomas, J.F.,
Feuerstein, D.L. of Kraft Black Liquor. I and II. Tappi, Vol.50, No.6 p.258, p.276 (1967).
- Clement, J.L., : Ammonia-Base Liquor Burning and Sulfur
Sage, W.L. Dioxide Recovery. Tappi, Vol.52, No.8, p.1449 (1969).
- Harding, C.J., : Using Weak Black Liquor for Sulfur Dioxide
Galeano, S.F. Removal and Recovery. Tappi, Vol.51, No.10, p.48A, (1968).

McKean, W.T., : Effect of Kraft Pulping Conditions on the
 Hrutfiord, B.F., Formation of Methyl Mercaptan and Dimethyl
 Sarkanen, K.V. Sulfide. Tappi, Vol.50, No.8, p.400 (1967).
 Price, L.,
 Douglass, J.B.

Shah, J.S., : Weak Black Liquor Oxidation System:
 Stephenson, W.D. Its Operation and Performance. Tappi,
 Vol.51, No.9, p.87A, (1968).

Die zitierten Literaturstellen sind bei jenen Kapiteln auf-
 geführt, bei denen ihr Inhalt von maßgebender Bedeutung ist.
 Auf Überschneidungen zwischen den einzelnen Kapiteln wurde
 im Bezug auf die Literaturstellen keine Rücksicht genommen.

A N H A N G

Im folgenden Anhang ist die Dissertation des
Dipl.-Ing.Dr.techn. Hellmut Fleckseder, M.S.,
mit dem Titel

"Beitrag zur Reinigung der Abwässer
aus der Sulfitzellstofferzeugung"

auszugsweise abgedruckt.

Von einer Aufnahme der Kapitel 1 und 2 der Dis-
sertation wurde Abstand genommen, da deren In-
halt gegenüber den Kapiteln 1 - 6 der vorlie-
genden Arbeit keine neuen Erkenntnisse bietet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzauszug	ii
Vorwort	iv
Inhaltsverzeichnis	vi
Verzeichnis der Abbildungen	ix
Verzeichnis der Tabellen	xiii
Abkürzungen und Definitionen	xiv
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Technische Aspekte des Umweltschutzes bei den österreichischen Sulfitzellstoffwerken	8
1.3 Wirtschaftliche Aspekte des Umweltschutzes bei den österr. Sulfitzellstoffwerken	9
1.4 Aspekte der Gewässergüte der Vorfluter unterhalb der österr. Sulfitzellstoffwerke	10
1.5 Problemstellung	11
2. <u>Sulfitzellstofferzeugung und die dabei anfallenden Abwassermengen und Schmutzstofffrachten. Methoden der Abwasserreinigung</u>	12
2.1 Der Rohstoff	12
2.2 Sulfitzellstofferzeugung	15
2.3 Sulfitzellstofferzeugung und Wasserwirtschaft	32
2.4 Abwassermengen und Abwasserinhaltsstoffe bei der Sulfitzellstofferzeugung	35
.41 Kenngrößen	35
.42 Kontinuierliche Erfassung der Kennwerte. Ermittlung von Schmutzstofffrachten	38
.43 Schmutzstofffrachten	38

2.5 Methoden der Abwasserreinigung bei Abwässern der Sulfitzellstofferzeugung. Schlammverwertung	48
.51 Entfernung von Feststoffen	49
.52 Entfernung der biochemisch abbaubaren Stoffe	52
.53 Entfernung biochemisch abbauresistenter Stoffe	58
.54 Schlammverwertung	62
3. <u>Erhebungen und Versuche</u>	64
3.1 Veranlassung und Ziel der Erhebungen	64
3.2 Untersuchungen im Zellstoffteil des Unternehmens A	64
.21 Die Situation der Zellstofferzeugung in diesem Werk	64
.22 Abwässer aus der Kochung	65
.23 Abwässer aus der Bleichung	66
.24 Abschätzung der an die Vorflut aus dem Zellstoffwerk abgegebenen Verschmutzung	67
.25 Diskussion der Ergebnisse	68
3.3 Untersuchungen im Zellstoffteil des Werkes B	68
.31 Die Situation der Zellstofferzeugung im Werk B. Abwässer und Probenahmestellen	68
.32 Konzentrationen und Abwassermengen, Tagesfrachten und spezifische Frachten	70
.33 Diskussion der Ergebnisse	73
3.4 Veranlassung und Ziel der Versuche im Werk B	74
3.5 Versuche im Werk B	77
.51 Versuchsaufbau, Ermittlung der Kenngrößen und Durchführung der Versuche	77
.52 Versuchsergebnisse und Auswertung der Versuchsergebnisse	82
.53 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen	134

	Seite
4. <u>Kostenschätzungen für einen Modellfall</u>	136
4.1 Allgemeines	136
4.2 Kosten eines Basenwechsels von Kalzium auf Magnesium und thermischer Verwertung der Ablauge	138
.21 Allgemeines	138
.22 Kostenschätzungen für den Basenwechsel bei verschiedenen Graden der Laugenerfassung	140
.23 Schlüsse in bezug auf die ergriffenen Maßnahmen	143
4.3 Kosten des Trennens der Wasserkreis- läufe, Entfernnens der Faserstoffe und der biochemisch abbaubaren Stoffe	143
.31 Allgemeines	143
.32 Kostenschätzung für die Trennung der Wasserkreisläufe	148
.33 Kostenschätzung für eine Anlage zur Fa- serstoffabscheidung	148
.34 Kostenschätzungen für Belebungsanlagen bei verschiedenen Graden der Laugenerfassung	151
.35 Schlüsse in bezug auf die Entfernung der Faserstoffe und der biochemisch ab- baubaren gelösten Stoffe	154
4.4 Kostenschätzungen für die Entfernung von biochemisch langsam abbaubaren gelösten Abwasserinhaltsstoffen	156
.41 Allgemeines	156
.42 Kostenschätzung	156
4.5 Gesamte relative laufende Kosten über dem Grad der Laugenerfassung	158
5. <u>Zusammenfassung und Folgerungen</u>	161
<u>Literaturverzeichnis</u>	165

Verzeichnis der Abbildungen

Abb.

- 2- 1 Mg-Rückgewinnungszyklus in einer Sulfitzellstofffabrik
- 2- 2 Laugenerfassung und Wäsche in diskontinuierlichen Diffuseuren
- 2- 3 Kontinuierliche Laugenerfassung und Wäsche bei einer Filterwaschstraße
- 2- 4 Lenzinger Verfahren zur Energieerzeugung und Chemikalienrückgewinnung aus Mg-Ablauge
- 2- 5 Konventionelle sechsstufige Bleiche für hochgebleichten Zellstoff
- 2- 6 Wasserkreisläufe in einer geplanten integrierten Sulfatzellstoff-, Holzschliff- und Papierfabrik
- 2- 7 COD- und TOC-Konzentrationen über der Zeit; Sammelkanal Werk B
- 2- 8 Herkunft der Verschmutzung bei der Sulfitzellstofferzeugung mit Kalzium als Base
- 2- 9 Herkunft der Verschmutzung bei der Sulfitzellstofferzeugung mit löslicher Base
- 2-10 Laugenerfassung und spezifische BSB₅-Frachten
- 2-11 Beispiel einer Faserstoffabscheidung
- 2-12 Prinzipschema des Belebungsverfahrens
- 2-13 Das Tropfkörperverfahren
- 2-14 Ergebnisse aus Versuchen mit "Kunststofftropfkörpern"

- Abb.
- 3- 1 Schema der Laboranlage
Periode vom 27. 7. - 20. 9.1972
 - 3- 2 Schema der Laboranlage
Periode vom 21. 9. - 26.10.1972
 - 3- 3 Titration des Abwassers im Sammelkanal des
Werkes B
 - 3- 4 COD-Zulauf für die Gesamtperiode im normalver-
teilten Netz
 - 3- 5 BSB₅-Zulauf für die Gesamtperiode im normal-
verteilten Netz
 - 3- 6 TOC-Zulauf für die Gesamtperiode im normalver-
teilten Netz
 - 3- 7 Ablaufkonzentrationen über den Raumbeschickun-
gen
 - 3- 8 Ablaufkonzentrationen über den Raumbelastungen
 - 3- 9 Ablaufkonzentrationen über den Schlammbe-
lastungen
 - 3-10 "Maximalatmung" über der Schlammbelastung
 - 3-11 Auswertung von $(SA_{\max}/TS_R)_{\max}$ und $B_{TS M}$ nach
Lineweaver-Burk
 - 3-12 Aktivitätsbeiwert "x" in Abhängigkeit von der
Schlammbelastung
 - 3-13 Ablauf-BSB₅ über der "aktiven" Schlammbelastung
 - 3-14 Auswertung der Meßgrößen nach Lineweaver-Burk
 - 3-15 Ablaufkonzentration über $\eta \cdot B_{TS}^a$
 - 3-16 "Maximalatmung" und "maximale Differenzatmung"
 - 3-17 Spezifische Atmungen über BSB₅ - B_{TS}
 - 3-18 Spezifische Atmungen über TOC - B_{TS}

Abb.

- 3-19 Atmungen und COD-Abbau bezogen auf die "aktive" Trockensubstanz
- 3-20 Atmungen und BSB_5 -Abbau bezogen auf die "aktive" Trockensubstanz
- 3-21 Atmungen und TOC-Abbau bezogen auf die "aktive" Trockensubstanz
- 3-22 OV_R/TS_R über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-23 $OV_R/\eta \cdot B_R$ über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-24 Überschussschlammanfall, bezogen auf TS_R , über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-25 Überschussschlammanfall, bezogen auf $\eta \cdot B_R$, über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-26 Gesamtschlammanfall, bezogen auf TS_R , über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-27 Gesamtschlammanfall, bezogen auf $\eta \cdot B_R$, über $BSB_5 - \eta \cdot B_{TS}$
- 3-28 a) Überblick über den Belebtschlamm
b) Borstenwurm
c) Vorticella
- 3-29 a) Überblick über den Belebtschlamm
b) Fadenförmige Organismen
c) Vorticella und fadenförmige Organismen

Abb.

- 4- 1 Kosten für den Basenwechsel von Ca auf Mg, aufgetragen über dem Grad der Laugenerfassung
- 4- 2 Schema zur Entfernung der Feststoffe und der biochemisch abbaubaren Stoffe
- 4- 3 Kosten für die Entfernung der Feststoffe und der biochemisch abbaubaren Stoffe über dem Grad der Laugenerfassung
- 4- 4 Kosten aus Basenwechsel, Entfernung der Feststoffe und der biochemisch abbaubaren Stoffe über dem Grad der Laugenerfassung
- 4- 5 Relative laufende Kosten für die Entfernung der biochemisch abbauresistenten Stoffe über dem Grad der Laugenerfassung
- 4- 6 Gesamte relative laufende Kosten aus Abwasserreinigung und Einsparungen aus Basenwechsel über dem Grad der Laugenerfassung

Verzeichnis der Tabellen

Tab.

- 1- 1 Zellstoffproduktion in Österreich im Jahre 1968
- 2- 1 Herkunft und Menge der Inhaltsstoffe der Urlauge
- 2- 2 Verteilung der Urlauge im Zellstoff
- 3- 1 Konzentrationen und Mengen der Abwässer im Werk B
- 3- 2 Tagesfrachten im Werk B
- 3- 3 Spezifische Frachten im Werk B
- 3- 4 Versuchsergebnisse, Meßgrößen,
16. 8. - 20. 9. bzw. 16. 8. - 26. 9.1972
- 3- 5 Versuchsergebnisse, Meßgrößen,
21. 9. - 12.10. bzw. 27. 9. - 12.10.1972
- 3- 6 Versuchsergebnisse, Meßgrößen,
13.10. - 24.10. bzw. 13.10. - 26.10.1972
- 3- 7 Statistische Tests für die Mittelwerte der einzelnen Beobachtungsperioden
- 3- 8 Versuchsergebnisse, Errechnete Größen,
16. 8. - 20. 9. bzw. 16. 8. - 26. 9.1972
- 3- 9 Versuchsergebnisse, Errechnete Größen,
21. 9. - 12.10. bzw. 27. 9. - 12.10.1972
- 3-10 Versuchsergebnisse, Errechnete Größen,
13.10. - 24.10. bzw. 13.10. - 26.10.1972

Abkürzungen und Definitionen

ASB (m^3)	Absetzbecken
atro	absolut trocken
ATS (kg/m^3 , kg/t , %)	Ablaugentrockensubstanz, durch Abdampfen bzw. Spindelung bestimmt. Menge an festen und gelösten Stoffen in der Ablauge. Als Prozentzahl, als kg/m^3 Urlauge bzw. als kg/t Zellstoff angegeben.
BB (m^3)	Belebungsbecken
B_R ($kg/m^3 \cdot d$)	Raumbelastung; die der Volumeneinheit des Belebungsbeckens zugeführte Schmutzstoffmenge (BSB_5 , COD, TOC)
B_{TS} ($kg/kg \cdot d$)	Schlammbelastung; die der Gewichtseinheit der Trockensubstanz des Belebtschlammes zugeführte Schmutzstoffmenge (BSB_5 , COD, TOC)
B_{TS}^a ($kg/kg \cdot d$)	"Aktive" Schlammbelastung; die der "aktiven" Gewichtseinheit der Trockensubstanz des Belebtschlammes zugeführte Schmutzstoffmenge (BSB_5 , COD, TOC); $B_{TS}^a = B_{TS}/x$
GA ($mg/l \cdot h$ bzw. $kg/m^3 \cdot d$)	"Grundatmung". Sauerstoffverbrauch im Atmungsgefäß, ohne Substratzugabe

I_{SV} (ml/g)	Schlammvolumenindex. Das nach dreißig Minuten Absetzzeit ermittelte Schlammvolumen dividiert durch die Trockensubstanz TS_R
N	Stickstoff
Nä	Zusatznährstoffe (N, P)
NB (m^3)	Nachklärbecken
Ne	Neutralisationsmittel (NaOH wurde verwendet)
$OV_{R,T}$ (mg/l.h bzw. $kg/m^3.d$)	Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen im Belebtschlamm bei der Temperatur T ($^{\circ}C$)
P	Phosphor
q_r^{BB} ($m^3/m^3.d$)	Abwasserraumbeschickung des Belebungsbeckens = $1/t_{BB}$
q_r^{NB} ($m^3/m^3.d$)	Abwasserraumbeschickung des Nachklärbeckens = $1/t_{NB}$
SA (mg/l.h bzw. $kg/m^3.d$)	"Substratatmung". Sauerstoffverbrauch im Atmungsgefäß bei Substratzugabe. Simulation der Verhältnisse in der Versuchsanlage.
SA_m (mg/l.h bzw. $kg/m^3.d$)	"Maximalatmung". Sauerstoffverbrauch im Atmungsgefäß bei hoher momentaner Substratzugabe ($B_{TS} BSB_5 \sim 3 - 4 \text{ kg/kg TS.d}$). Wird als B_5 Kennzeichen der Aktivität des Belebtschlammes angesehen.
SV (30') (ml)	Schlammvolumen nach dreißig Minuten Absetzzeit

T ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatur
t (h, d)	Theoretische hydraulische Aufenthaltszeit. t_{BB} - Belebungsbecken, t_{NB} - Nachklärbecken
TS_R (kg/m^3)	Trockensubstanz des Belebtschlammes, auf die Volumseinheit des Belebungsbeckens bezogen
TS_R^a (kg/m^3)	"Aktive" Trockensubstanz des Belebtschlammes, auf die Volumseinheit des Belebungsbeckens bezogen = TS_R/x
x	Aktivitätsbeiwert
η (%)	Abbaugrad
$\eta \cdot B_{\text{TS}}$ ($\text{kg}/\text{kg} \cdot \text{d}$)	Schlammabbauleistung. $\eta \cdot B_{\text{TS}}$
$\eta \cdot B_{\text{TS}}^a$ ($\text{kg}/\text{kg} \cdot \text{d}$)	"Aktive" Schlammabbauleistung. $\eta \cdot B_{\text{TS}}^a$

3. Erhebungen und Versuche

3.1 Veranlassung und Ziel der Erhebungen

Die im Kapitel 2 genannten Zahlen über Verschmutzungsgrößen basieren auf Literaturhinweisen. Um aus eigenen Messungen darüber Aufschluß zu bekommen, ob die angegebenen Werte auch auf heimische Unternehmen zutreffen, wurden Erhebungen sowohl im Zellstoffteil des Unternehmens A als auch im Zellstoffteil des Unternehmens B durchgeführt.

3.2 Untersuchungen im Zellstoffteil des Unternehmens A

3.21 Die Situation der Zellstofferzeugung in diesem Werk

Die Erhebung wurde in der Zeit vom 29. bis 31. Mai 1972 durchgeführt.

Der Zellstoff wird nach dem Kalziumsulfidverfahren erzeugt. Nach Werksangaben wird vorwiegend Weichholz (Tanne, Fichte) und etwas Hartholz (Buche) zu Papierzellstoff (Ausbeute 48 % ungebleicht, unsortiert) verarbeitet. Die Tageserzeugung beträgt, im längeren Schnitt, 85 Tonnen. Die Bleichung verlassen 75 tato.

Die Hackschnitzel gelangen in ein über dem Kocher befindliches Silo und von dort durch eine mechanische Beschickung in den Kocher. Nach der Kochung wird die so erfaßbare Urlauge durch Schwerkraftabscheidung abgezogen und einer Verspritzung zugeführt. Die restliche Urlauge und der Zellstoff gelangen in eine Stoffgrube. Dort wird der Zellstoff gewaschen. Die verdünnte Urlauge und die Waschwässer werden der Vorflut zugeleitet. Die Analysen wurden an den unfiltrierten Proben durchgeführt.

3.22 Abwässer aus der Kochung

a) Abschätzung der spezifischen Urlaugenmenge

Nach Werksangaben werden $160 - 170 \text{ m}^3$ Kochsäure in einen Kocher gefüllt. Nach dem Ankochen und vor dem Kochvorgang werden $30 - 40 \text{ m}^3$ Säure aus dem Kocher in das Säuresystem zurückgenommen. Pro Kochung werden 38 t atro Holz, mit $25 \% \pm 5 \%$ Holzfeuchte, in den Kocher gefüllt. Somit gelangen mit dem Holz etwa $10 \text{ m}^3 \pm 2 \text{ m}^3$ Flüssigkeit in den Kocher. Die genannten Zahlen beruhen auf Werksangaben.

Als Bilanz ergibt sich:

$$(165 \pm 5) - (35 \pm 5) + (10 \pm 2) \text{ m}^3/\text{Kochung} = 140 \pm 12 \text{ m}^3$$

Urlaube pro Kochung.

Bei einer Holzausbeute von 48% (unsortiert, ungebleicht) sind pro Kochung $18,3 \text{ t}$ Zellstoff erzeugt worden. Diese Zahlen erlauben es, die vorläufige spezifische Urlaugenmenge mit $7,7 \pm 0,7 \text{ m}^3/\text{t}$ festzulegen.

An den 8 Proben aus der abgelassenen Urlaube wurden Trockengewichtsbestimmungen durch Abdampfen durchgeführt. Der Mittelwert ergab sich zu $128,5 \text{ kg}/\text{m}^3$ Urlaube. In diesem Wert sind jedoch alle flüchtigen Bestandteile, die ja ebenfalls in Lösung gegangene Holzbestandteile darstellen, nicht enthalten. Mit Hilfe des durch eigene Analysen ermittelten Abdampfrückstandes und eines Erfahrungswertes für die flüchtigen Anteile (28) errechnet sich die Summe an in Lösung gegangener Holzsubstanz plus Kochchemikalien zu:

$$\text{ATS} = 128,5 (7,7 \pm 0,7) + 95 = 985 + 95 \pm 87 =$$

$$1080 \pm 87 \text{ kg}/\text{t Zellstoff}.$$

Aus der Zellstoffausbeute (ungebleicht, unsortiert) von 48% und der geschätzten Menge an eingesetzten

Chemikalien ergibt sich folgendes Bild:

$$\text{ATS} = 1040 + 140 = 1180 \text{ kg/t Zellstoff.}$$

Die Gegenüberstellung der beiden Zahlen zeigt, daß die Abschätzung der Urлаugenmenge etwas zu niedrig angesetzt ist. Diese wird entsprechend den Verhältniszahlen auf $8,4 \pm 0,8 \text{ m}^3/\text{t}$ Zellstoff festgelegt.

b) Schmutzstofffrachten aus Kochung

Aus den Analysen (Mittelwerte aus 8 Proben) und dem Wert der spezifischen Urлаugenmenge lassen sich die spezifischen Frachten errechnen. Die Tagesfrachten ergeben sich aus der Multiplikation der spezifischen Frachten mit der Tagesproduktion von 85 t.

	Mittl.Konz. kg/m ³	Spez.Fracht kg/t	Fracht t/d
COD	200	1670 \pm 144	142 \pm 12,5
BSB ₅	49,9	418 \pm 36	35,6 \pm 3,2
TOC	66,8	560 \pm 48	47,6 \pm 4,3
ATS	128,5	1180 \pm 97	100 \pm 8,3
pH	(2,5)	-	-

3.23 Abwässer aus der Bleichung

a) Chlorierung

Die Abwassermenge wurde anhand von drei Sätzen an Stoffdichtebestimmungen ermittelt. Als Mittelwert ergaben sich $7930 \text{ m}^3/\text{d}$. Bei 75 tato gebleichtem Zellstoff sind dies $106 \text{ m}^3/\text{t}$.

Die Konzentrationen und Frachten ergeben sich, bei Mittelung von 13 4h-Mischproben, wie folgt:

	Mittl.Konz. kg/m ³	Spez.Fracht kg/t	Fracht t/d
COD	0,655	69,5	5,21
BSB ₅	0,086	9,1	0,68
TOC	0,181	19,2	1,44
Cl ⁻	0,135	14,3	1,07
pH	(2,5)	-	-

b) Extraktion

Als Mittelwert für die Abwassermenge ergaben sich 4560 m³/d bzw. ein spezifischer Wert von 61 m²/t. Die Konzentrationen und Frachten belaufen sich bei Mittelung von 13 4h-Mischproben zu:

	Mittl.Konz. kg/m ³	Spez.Fracht kg/t	Fracht t/d
COD	0,382	13,3	1,74
BSB ₅	0,063	3,8	0,29
TOC	0,096	5,9	0,44
Cl ⁻	0,178	10,9	0,81
pH	(7,2)	-	-

3.24 Abschätzung der an die Vorflut aus dem Zellstoffwerk abgegebenen Verschmutzung

Eine solche Abschätzung kann nur für den BSB₅ vorgenommen werden. Es wird, wie es Messungen in der Literatur angeben, angenommen, daß durch eine Verspritzung, wie sie im Werk A angewendet wird, 20 - 30 Prozent des BSB₅ aus der Urlauge entfernt werden (28).

Da jedoch nur die Hälfte der Urlauge einer Verspritzung zugeführt werden kann und die andere Hälfte direkt an das Gewässer abgegeben wird, beträgt die BSB₅-Abnahme nur (bei einem Wirkungsgrad der Verspritzung von 25 %, auf die Hälfte der Urlauge zu beziehen) 4,4 t BSB₅/d.

Zusammenstellung:	BSB ₅	BSB ₅
Kocherabstoß, vermindert um Verspritzung	367 kg/t	31,2 t/d
Bleichung (spezifisch auf ungleichichten Zellstoff bezogen)	12 kg/t	1,0 t/d
Geschätzter Abstoß aus dem Zellstoffwerk in die Vorflut	379 kg/t	32,2 t/d

3.25 Diskussion der Ergebnisse

Die ermittelten spezifischen Frachten liegen in einer Größenordnung, die den Angaben in der Literatur entspricht (5, 12, 38, 72). Im Falle des Werkes A besteht der erste Schritt zur Verbesserung der Gewässergüte des Vorfluters in der Einführung einer mindestens 95%igen Laugenerfassung, verbunden mit einem Basenwechsel von Kalzium auf Magnesium, Eindampfen und Verbrennen der Dicklauge und Rückgewinnung der Chemikalien. Mit einer solchen Maßnahme ist auch eine Modernisierung des Werkes verbunden. Diese schlägt sich in niedrigeren Ausgaben für Betriebsmittel (Schwefel, Holz) und Einsparungen für Energie nieder.

3.3 Untersuchungen im Zellstoffteil des Werkes B

3.31 Die Situation der Zellstofferzeugung im Werk B. Abwasser und Probenahmestellen

Die Erhebungen wurden in der Zeit vom 22. bis 24.11.1971 und 3. bis 5.5.1972 durchgeführt. Der Zellstoff wird im Werk B nach dem Magnesiumsulfitverfahren erzeugt. Nach Werksangaben wird Buchenholz vorwiegend zu Viskosezellstoff und Weichholz vorwiegend zu Papierzellstoff verarbeitet. Die Tageserzeugungen betragen, im Schnitt, etwa 195 Tonnen Viskosezellstoff und 60 Tonnen Papierzellstoff, beide gebleicht.

Die Hackschnitzel werden mit Hilfe eines Svensson-Apparates in die Kocher geblasen. Nach der Kochung wird die Urlauge zu etwa 50 % aus dem Kocher mit Hilfe gekühlter (ca. 50°C) Zirkulationslauge 1 (Z 1) = 14 - 15 gewichts-%iger Lauge aus dem Kocher verdrängt. Diese wird in einem Großraumtenspanner von den Brüden und nicht kondensierbaren Gasen (SO₂) getrennt, fließt nach unten in einen Urlaugenbottich ab, von wo aus sie den Stapelbehältern für Eindampflauge zugepumpt wird. Die Brüden werden in Spiralkühlern gekühlt und die nicht kondensierbaren Gase werden mit Hilfe eines Ejektors in das Säuresystem der Kocherei eingesaugt. Der Zellstoff wird aus dem Kocher in die Zellstoffgrube entleert und dort mit Hilfe einer 4-stufigen Verdrängungswäsche (Z 2, Z 3, Z 4) soweit von ATS befreit, daß eine 94 - 95%ige Erfassung der ATS vorliegt. Der von ATS weitestgehend befreite Zellstoff wird dann mit Wasser aus der Grube ausgespritzt. Das dünnste Waschwasser wird als "Abstoß" der Vorflut zugeleitet. Der Zellstoff gelangt aus der Stoffgrube in eine Bütte und von dort in die Sortierung, die in zwei getrennten Straßen (Buche = Viskosezellstoff, Fichte = Papierzellstoff) betrieben wird. In der Sortierung fällt Abwasser an den Wolfzellenfiltern und WACO-Filtern an. Nach der Sortierung wird der Zellstoff in die Rohstoffbütte der Bleichanlage gepumpt. Der Viskosezellstoff wird in einer C/E/H/H/(SO₂) - Bleiche, der Papierzellstoff in einer C/E/H/H-Bleiche chemisch gereinigt. Da die Abwässer der Chlorierungsstufen getrennt vom übrigen Abwasser aus der Bleicherei in den Sammelkanal (= Kanal für die Abwässer aus der Zellstoff- und Papiererzeugung) eingeleitet werden, wurden sowohl aus den Chlorierungsstufen als auch aus dem Bleichkanal Proben entnommen. Die Ablauge wird eingedampft und verbrannt. Die Brüden aus dem Eindampfvorgang, das Brüdenkondensat, werden in den Sammelkanal

geleitet. Die anorganischen Verbrennungsrückstände werden rückgewonnen, der Wärmeinhalt der Ablauge wird ausgenutzt.

3.32 Konzentrationen und Abwassermengen, Tagesfrachten und spezifische Frachten

Die angegebenen Größen stellen Mittelwerte aus kontinuierlichen und stichprobenweise zusammengesetzten Mischproben dar. Die Proben des Abstoßes wurden über die Dauer des Abstoßes kontinuierlich zusammengesetzt. Die Abläufe des Bleichkanals, des Kondensates und des Sammelkanals wurden kontinuierlich als 2h-Mischproben erfaßt. Die Abläufe der Wolfzellenfilter und der Filter nach der Chlorierung wurden als 8h-Mischproben aus 2h-Stichproben zusammengesetzt. Von den WACO-Filtern wurden zwei Stichproben gezogen. Die Dünnlauge-Proben wurden als Tagesmischproben vom Werk übernommen. Die Zahl der Proben ist aufgeführt. Die Analysen wurden, wenn nicht anders angegeben, an den unfiltrierten Proben durchgeführt. Die Abwassermenge im Bleichkanal und Sammelkanal wurden mit Hilfe von Flügelmessungen, nach den Wolfzellenfiltern und den Filtern der Chlorierung durch Stoffdichtebestimmungen ermittelt. Die Mengen für die Dünnlauge, den Abstoß, die WACO-Filter und das Kondensat wurden vom Werk übernommen.

Die Mittelwerte der Meßgrößen sind in Tabelle 3-1, die ermittelten Tagesfrachten in Tabelle 3-2 und die errechneten, auf die gesamte gebleichte Zellstoffproduktion bezogenen, spezifischen Frachten in Tabelle 3-3 enthalten.

Zu den Chloriden ist festzuhalten, daß diese aus der Bleiche stammen. Auch die in der Wäsche und Sortierung anfallende Menge an Chloriden kommt wegen der Rückwasserführung aus der Bleiche.

Tabelle 3-1: Mittelwerte der Meßgrößen

	COD kg/m ³	BSB ₅ kg/m ³	TOC kg/m ³	Cl ⁻ kg/m ³	Ab- wasser m ³ /d	pH	Zl. d. Proben
Dünnlauge	200,0	58,8	70,1	-	2280	1,2	3
Abstoß	8,1	4,9	1,6	0,051	616	2,9	21
Wolfzellenfilter B	1,1	0,4	0,5	0,036	6850	5,6	6
Wolfzellenfilter F	3,1	1,5	0,7	0,046	2050	4,4	6
WACO-Filter	0,2	0,05	0,03	0,067	42000	7,0	2
Urlaue	kann nicht angegeben werden						
Kondensat	16,9	15,8	7,4	0,005	1900	2,2	24
Chlorierung B	0,8	0,2	0,4	0,327	4900	2,3	6
Chlorierung F	1,2	0,4	0,4	0,308	2050	2,3	6
Bleichkanal	1,1	0,7	0,3	0,101	19500	6,2	24
Abstoß Zellstoffwerk	kann nicht angegeben werden						
Sammelkanal unfiltriert	0,99	0,60	0,35		100000	5,3	24
filtriert	0,88	0,56	0,31	0,068	100000	5,3	24

Tabelle 3-2: Tagesfrachten

	COD t/d	BSB ₅ t/d ⁵	TOC t/d	Cl ⁻ t/d
Dünnlauge	455	134	160	-
Abstoß	5	3	1	0,03
Wolfzellenfilter B+F	14	6	5	0,34
WACO-Filter	8	1	2	2,82
Urlauge	482	144	168	-
Abstoß	5	3	1	0,03
Wolfzellenfilter B+F	14	6	5	0,34
WACO-Filter	8	1	2	2,82
Kondensat	32	30	14	0,01
Bleichung	28	16	8	4,20
Gesamter Abstoß Zellstoffwerk	87	56	30	7,40
Sammelkanal Unfiltriert	99	60	35	6,80
Filtriert	88	56	31	6,80

Tabelle 3-3: Spezifische Frachten

	COD kg/t	BSB ₅ kg/t	TOC kg/t	Cl ⁻ kg/t
Dünnlauge	1785	526	628	-
Abstoß aus Wäsche, Sortierung	106	39	31	12,5
Urlauge	1891	565	659	-
Abstoß aus Wäsche, Sortierung	106	39	31	12,5
Kondensat	126	118	55	-
Bleichung	110	63	31	16,4
Gesamter Abstoß Zellstoffwerk	342	220	117	28,9
Vergleich Sammelkanal Unfiltriert	388	236	129	27,0
Filtriert	343	220	122	27,0

3.33 Diskussion der Ergebnisse

Der Wirkungsgrad der Laugenerfassung errechnet sich zu

	COD	BSB ₅	TOC
η Laugenerfassung %	94,3	93,0	95,2

Aus diesen Zahlen, die natürlich wie alle Meßgrößen Fehlereinflüssen unterworfen sind, ist zu erkennen, daß der Grad der Laugenerfassung beim gegebenen Zustand (Grubenwäsche) bei 94 % bis 95 % liegt.

Die Zahlen lassen erkennen, daß die an die Vorflut abgestoßene Verschmutzung durch die Erhöhung der Laugenerfassung alleine nur geringfügig verbessert werden kann. Einer Erhöhung der Laugenerfassung von 94 % auf 97 % steht eine COD-Abnahme von 16 %, eine BSB₅-Abnahme von 9 % und eine TOC-Abnahme von 13 % gegenüber. Die an die Vorflut abgegebene biochemisch im BSB₅ angezeigte Schmutzstofffracht stammt z.B. zu mehr als der Hälfte aus dem Kondensat, zu mehr als einem Viertel aus der Bleicherei und nur der Rest stammt aus nicht erfaßter Kocherablauge. Die Ergebnisse aus dem Zellstoffteil des Werkes B erhärten jedoch auch die Feststellung, daß eine hochprozentige (mindestens 95 %) Laugenerfassung zur Lösung der Abwasserprobleme bei Sulfitzellstoffwerken eine zwingende Notwendigkeit ist, daß jedoch darüberhinaus weitere Maßnahmen zur Reduzierung der an das Gewässer abgegebenen Verschmutzung, seien sie innerbetrieblicher oder außerbetrieblicher Art, ergriffen werden müssen.

Die gemessenen Verschmutzungsgrößen liegen auch in diesem Falle in einer Größenordnung, wie sie in der Literatur genannt wird (12, 20, 38). Die Werte für das Kondensat liegen jedoch mit etwas über 20 Prozent der BSB₅-Fracht der Urlauge außerhalb der für das Kondensat angegebenen Regel von 5 - 10 Prozent der BSB₅-Fracht der Urlauge.

3.4 Veranlassung und Ziel der Versuche im Werk B

Neben der Feststellung der Verschmutzungsgrößen sind auch Versuche mit Verfahren zur Verringerung dieser Verschmutzungsgrößen von wesentlicher Bedeutung. Solche Verfahren werden jedoch, wenn ihre Untersuchung von Wert sein soll, nur dort zweckmäßig erprobt, wo eine Umstellung auf ein Arbeiten ohne Laugenerfassung zu einem Arbeiten mit Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und allfälliger Chemikalienrückgewinnung vollzogen wurde. Bei Unternehmen B ist dies der Fall. Aus den Tabellen 3-1, 3-2 und 3-3 wird bei Vergleich der unfiltrierten und der filtrierten Proben des Sammelkanales ersichtlich, daß die Schmutzstoffmengen beim untersuchten Zellstoffabwasser in vorwiegend gelöster Form vorliegen. Als Filtrationsverfahren wurde bei den Werten in den Tabellen 3-1, 3-2 und 3-3 die Filtration mit Blaubandfilter verwendet. Andere Untersuchungen an Proben des Sammelkanales haben ergeben, daß durch Membranfiltration (Milliporefilter, Porenweite = $0,45\mu$) nur etwa zwanzig Prozent der Verschmutzung, gemessen am COD, BSB₅ oder TOC, durch das Filter zurückgehalten werden. Die Wahl zur Entfernung der in den Abwässern von Sulfitzellstoffabriken vorhandenen großen Mengen an Schmutzstoffen muß daher, zusätzlich zur Entfernung von ungelösten Stoffen - Gutfasern, Nullfasern, Splitter, Äste - auf Verfahren fallen, die in der Lage sind, gelöste Stoffe zu entfernen. Die dafür in Frage kommenden Reinigungsverfahren wurden in Kapitel 2 besprochen.

Da unter diesen Verfahren zur Zeit das Belebungsverfahren mit seinen verschiedenen Verfahrensmodifikationen zur Entfernung der biochemisch leicht abbaubaren Stoffe am wirtschaftlichsten geeignet ist, so wurde das Belebungsverfahren getestet. Das Ausmaß der Versuche wurde aus finanziellen Gründen knapp gehalten.

Über die Anwendung des Belebungsverfahrens liegen bei Sulfatzellstoffwerken bereits umfangreiche Erfahrungen vor (11, 31, 38, 39, 57, 78). Belebungsanlagen zur Reinigung von Abwässern der sowohl mit als auch ohne Bleiche arbeitenden Sulfatzellstoffherzeugung sind in Belgien, Kanada, Polen und in den USA in Betrieb.

Die Kenntnisse über das Abbauverhalten von Abwässern der sowohl mit als auch ohne Bleiche arbeitenden Sulfatzellstoffherzeugung sind wesentlich beschränkter. In den USA sind zwei einstufige Belebungsanlagen bei Sulfatzellstoffwerken in Betrieb (34), eingehendere Veröffentlichungen über diese Anlagen fehlen jedoch. Eine Belebungsanlage, die nach einem zweistufigen, von Attisholz (CH) modifizierten Verfahren (66, 70, 71) arbeitet, ist bei der Zellstofffabrik Böksholm in Schweden in Betrieb. Die Anlage reinigt das Brüdenkondensat; die bisherigen Betriebsergebnisse sind, bei einem BSB_7 -Abbaugrad von 95 - 99 %, sehr zufriedenstellend (67). Eine Belebungsanlage nach dem System Attisholz ist auch bei der Zellstofffabrik Attisholz, Solothurn, CH, zur Zeit in Bau (70, 71).

Ergebnisse von Versuchen zur Reinigung von Sulfatzellstoffabwässern sind von Ganczarczyk (32) und Rennerfelt (62) bekannt. Bei den Versuchen von Ganczarczyk in Polen setzte sich das Abwasser aus dem Brüdenkondensat, den Abwässern der Bleicherei und den dünnen Wässern der Sortierung zusammen. Der BSB_5 lag im Bereich von 500 bis 700 mg/l, der $KMnO_4$ zwischen 1500 und 2000 mg/l. Die einstufige Belebungsanlage wurde mit Schlammbelastungen von 0,5 bis 1,6 kg BSB_5 / kg TS.d und Raumbelastungen von 1,5 bis 3,0 kg BSB_5 / m³.d betrieben. Trotz dieser hohen Belastungen wurde im Mittel ein BSB_5 -Abbau von 88 % und ein $KMnO_4$ -Abbau von 42 % erreicht.

Die Versuche von Rennerfelt in Schweden wurden bei

teilweise noch höheren Belastungen durchgeführt. Das Abwasser setzte sich aus dem Kondensat und den Abwässern der Bleicherei zusammen. Bei Raumbelastungen zwischen 1 und 9 kg BSB₅/m³.d und Schlammbelastungen zwischen 0,8 und 8 kg BSB₅/kg TS.d schwankte der BSB₅-Abbau zwischen 60 und 86 Prozent.

In den genannten Versuchen wurden ausreichende Nährstoffe (Stickstoff, Phosphor) zugegeben; der pH wurde in allen Fällen vor der Reinigung gegen den Neutralwert hin verschoben.

Aus den Literaturstudien vor den Versuchen ergab sich, daß die im BSB₅ erfaßbaren Stoffe im Sammelkanal des Werkes B (siehe Abschnitt 3.3) biochemisch abbaubar sein müßten. Voraussetzung war dabei, daß das Abwasser vor der Reinigung in seinem pH-Wert gegen den Neutralpunkt hin verschoben und daß biochemisch verwertbare Formen von Stickstoff und Phosphor in ausreichenden Mengen zugesetzt würden. Unbekannt war der Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Schlammbelastung einerseits und dem Abbaugrad sowie dem Sauerstoffverbrauch (Grundatmung, Substratatmung, Substratatmung bei hoher plötzlicher Belastung) andererseits sowie der Einfluß der Temperatur. Unbekannt war des weiteren der Anteil des COD bzw. des TOC im Ablauf der Belebungsanlage und die Eigenschaften des belebten Schlammes (Absetzverhalten, Indikatororganismen).

3.5 Versuche im Werk B

3.51 Versuchsaufbau, Ermittlung der Kenngrößen und Durchführung der Versuche

a) Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Abb. 3-1 Zwei Laboranlagen wurden im Versuchsraum "Zellstoffherzeugung" des Werkes B aufgestellt. Die Anordnung der Anlagen kann der Abbildung 3-1 entnommen werden.

Jede Einheit bestand aus Belebungsbecken und Nachklärbecken, sowie aus einem Zulaufspeicher und einem Ablaufbecken. Die Anlagen wurden sowohl vom Autor als auch von Herren des Umweltschutzlabors des Unternehmens B betreut.

Am 27. Juli 1972 wurden die Anlagen mit Belebtschlamm aus der Gemeindekläranlage B (Anlage mit Langzeitbelüftung) gefüllt und in Betrieb genommen. In der Zeit vom 27. Juli bis 18. September 1972 wurde der Zulaufspeicher mit einer kontinuierlich zusammengesetzten Tagesmischprobe jeweils am Vormittag gefüllt.

Es handelte sich dabei um sechs 4h-Mischproben, die mit Hilfe der Probennahmeeinrichtung des Werkes B dem Sammelkanal entnommen und vom Schichtpersonal in den 200 m entfernt gelegenen Versuchsraum getragen wurden. Durch Zugabe von Natronlauge und di-Ammoniumhydrogenphosphat wurde der pH-Wert von im Mittel 3,8 auf 6,6 angehoben. In der Zeit vom 27.7. bis 20.9.1972 erfolgte die Zugabe von NaOH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ diskontinuierlich einmal pro Tag in den Zulaufspeicher.

In der Zeit vom 21. September bis 26. Oktober 1972, in der die Versuche mit den höheren Belastungen gefahren wurden, wurden in der Beschickung der Ver-

ABB. 3-1 SCHEMA DER LABORANLAGE
PERIODE VOM 27.7.1972 BIS 20.9.1972

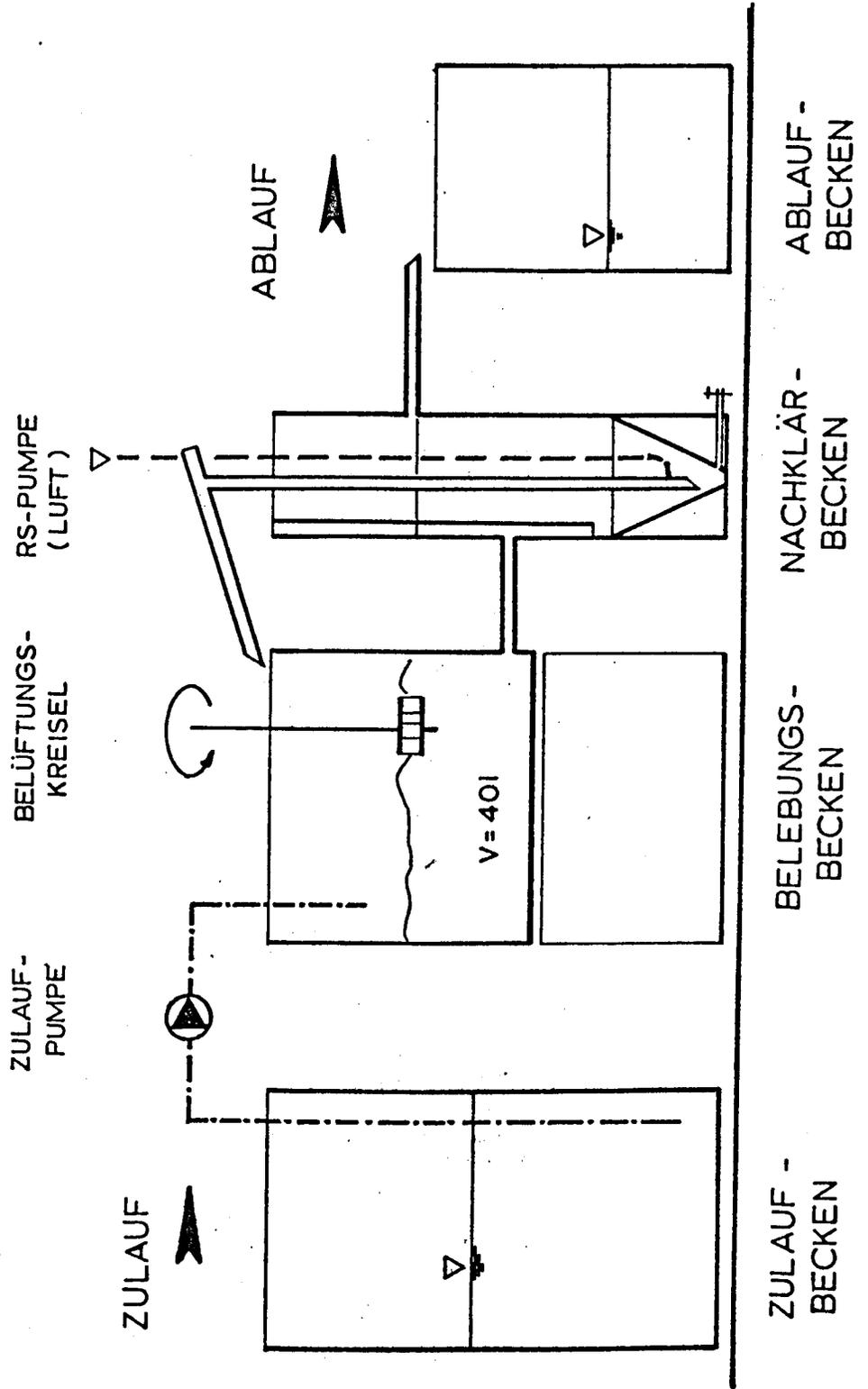


Abb. 3-2 suchsanlagen Veränderungen vorgenommen. Diese sind aus Abbildung 3-2 ersichtlich. Das Abwasser gelangte mittels einer eigenen Pumpe und einer 200 m langen Schlauchleitung in den Versuchsraum. Die Fördermengen in dieser Leitung betragen 120 bis 180 l/h. Der Zulaufspeicher diente gleichzeitig als Vorentschlammungsbecken. Die Dosierung von Natronlauge und di-Ammoniumhydrogenphosphat erfolgte kontinuierlich in die Belebungsbecken. Die Zusammensetzung der Zulaufproben (Tagesmischproben) wurde ebenfalls durch eine ständig laufende Pumpe erzielt.

b) Ermittlung der Kenngrößen

Folgende Kennwerte wurden ermittelt:

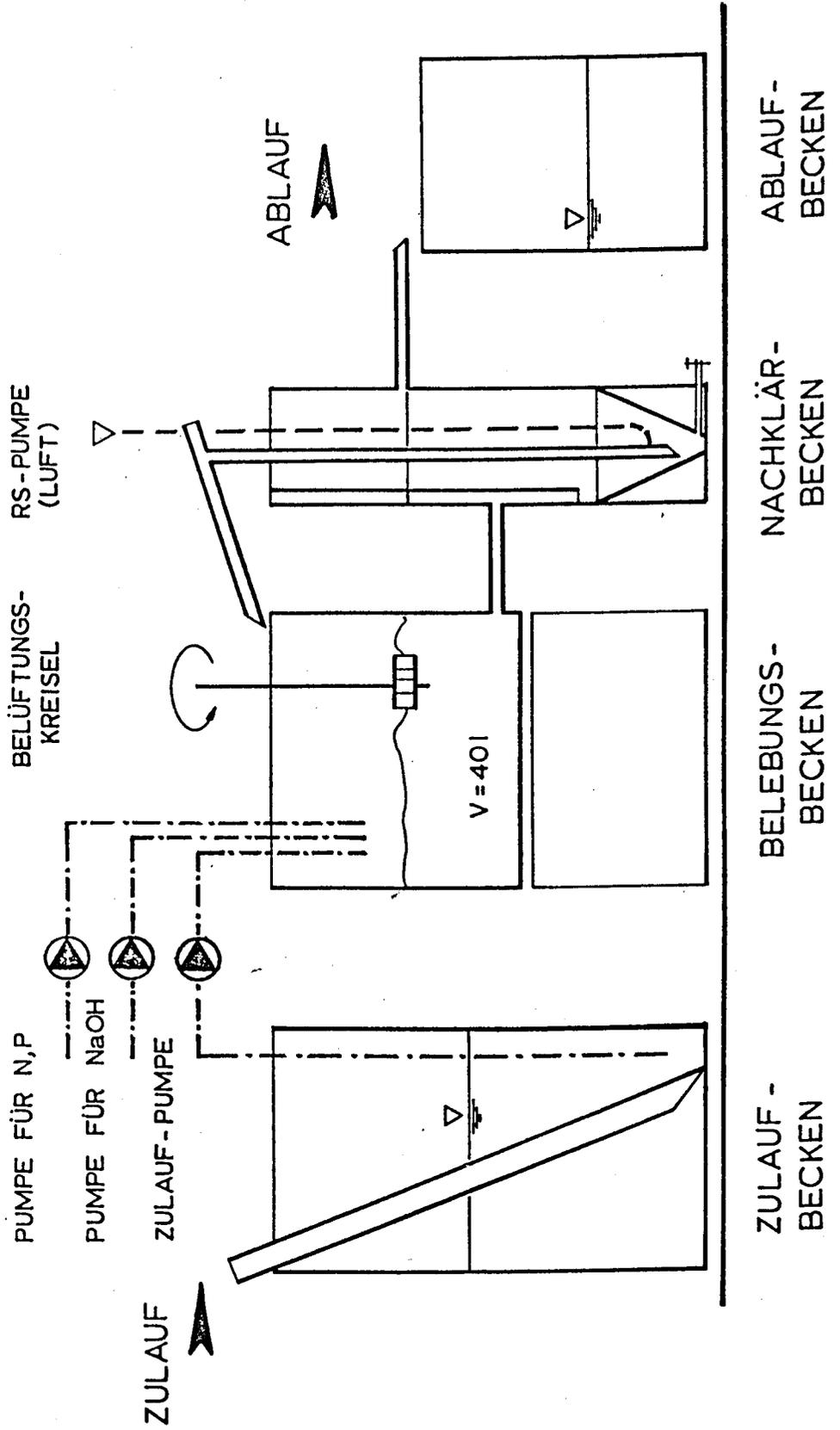
Zulauf:

- a) pH vor Zugabe von NaOH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- b) pH nach Zugabe von NaOH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- c) Konzentrationen von COD, BSB₅, TOC
- d) zugegebene Menge an NaOH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- e) eine verlässliche Bestimmung der zufließenden ungelösten Stoffe war innerhalb der gegebenen Möglichkeiten nicht durchführbar.

Belebungsbecken:

- a) pH
- b) Temperatur im Becken
- c) Beschickungsrate (l/d)
- d) Trockensubstanz, Glühverlust
- e) Absetzvolumen nach 30 Minuten
- f) Überschussschlammabzug
- g) Sauerstoffgehalt
- h) Simulation des Sauerstoffverbrauches im Atmungsgefäß für die Lastfälle "Grundatmung", "Substrat-atmung" und "Maximalatmung".

ABB. 3-2 SCHEMA DER LABORANLAGE
 PERIODE VOM 21.9.1972 BIS 26.10.1972



Ablauf:

- a) Konzentration von COD, BSB₅ und TOC
- b) eine verlässliche Bestimmung der abfließenden ungelösten Stoffe war innerhalb der gegebenen Möglichkeiten nicht durchführbar.

Über diese Kenndaten hinaus wurde durch je eine Stichprobe bei jeder Belastungseinstellung der im Mikroskop sichtbare Gütezustand des Belebtschlammes (Indikatororganismen) ermittelt. Allfällige besondere Vorkommnisse wurden notiert.

An Ort wurden gemessen:

- a) pH
- b) Temperatur
- c) Schlammvolumen nach 30'
- d) Sauerstoffgehalt
- e) Sauerstoffverbrauch und die Zuflußmengen

Im Labor des Institutes für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz der TH Wien in Wien wurden bestimmt:

- a) Gravimetrische Bestimmungen für Trockensubstanz und Glühverlust
- b) Konzentrationen von COD, BSB₅ und TOC

Die Proben zur Bestimmung von COD, BSB₅ und TOC wurden in B nach der Probennahme sofort tiefgefroren, zur Analyse in Wien wieder aufgetaut. Es konnte beobachtet werden, daß das tiefgefrorene Filtrat eines Faltenfilters nach dem Auftauen abgesetzte Stoffe enthielt. Diese Feststellung gilt sowohl für Zulauf- als auch für Ablaufproben. Die Ursache dieser Erscheinung wurde nicht weiter verfolgt. Zur Bestimmung der Konzentrationen von COD, BSB₅ und TOC wurde für den Zulauf die durchmischte Probe, für den Ablauf die abgesetzte Probe verwendet.

Die Bestimmung der Kenngrößen erfolgte nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Untersuchung von

Wasser und Abwasser (8). Der TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) wurde mit einem Analysenautomaten (naßchemischer Aufschluß) nach Bleier (18) gemessen. Die Feststellung des Sauerstoffverbrauches im Atmungsgefäß erfolgte nach Kayser (48). Auf die Beziehungen der Kenngrößen untereinander wird im Abschnitt 3.52 eingegangen.

3.52 Versuchsergebnisse und Auswertung der Versuchsergebnisse

a) Allgemeines

Nach Inbetriebnahme am 27. Juli 1972 wurde der Schlammzuwachs und der Substratabbau verfolgt. Beginnend mit dem 16.8.1972 war in der Anlage mit einer mittleren Raumbelastung von $B_R = 0,52 \text{ kg BSB}_5 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ und $B_{TS} = 0,12 \text{ kg BSB}_5 / \text{kg} \cdot \text{d}$ ein Abbaugrad (BSB_5) von $\eta = 92,7 \%$, in der Anlage mit einer mittleren Raumbelastung von $B_R = 0,25 \text{ kg BSB}_5 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ und $B_{TS} = 0,07 \text{ kg BSB}_5 / \text{kg} \cdot \text{d}$ ein Abbaugrad (BSB_5) von $\eta = 97,6 \%$ erreicht. Es wurde angenommen, daß von diesem Tag an, also nach einer Adaptionszeit von 20 Tagen, die Anlagen eingearbeitet waren. Die Untersuchungen der Indikatororganismen des Belebtschlammes haben jedoch gezeigt, daß auch nach diesem Zeitpunkt eine Verschiebung im Verhältnis der Organismenarten vorgegangen sein muß.

In den Tabellen 3-4, 3-5 und 3-6 sind die direkt gemessenen Kenndaten der Versuche als Mittelwert mit Standardabweichung festgehalten. Für Kenndaten wie pH, TS_R , GV und SV (nach 30') wurde nur die untere und obere Schranke angegeben. Die Standardabweichung wurde nach der Formel

$$s = \left(\frac{(X_i - M)^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Tabelle 3-4: Gemessene Kenndaten

Zeitraum		Dimen- sion	16.8.-20.9.72			16.8.-26.9.72		
Anlage			1			2		
			n	M	s	n	M	s
Zulauf	- COD	mg/l	36	1183	±163	42	1218	±212
	- BSB ₅	mg/l	36	515	±136	42	509	±134
	- TOC	mg/l	36	409	± 42	42	416	± 54
Ablauf	- COD	mg/l	36	359	± 57	42	351	± 45
	- BSB ₅	mg/l	33	11,6	± 6,4	40	11,9	± 4,9
	- TOC	mg/l	36	149	± 22	42	142	± 21
Abbau- grad η	COD	%	36	69,0	± 6,4	42	70,2	± 5,6
	BSB ₅	%	33	97,3	± 1,7	40	97,5	± 1,2
	TOC	%	36	63,1	± 5,8	42	65,1	± 6,0
pH _{zu} vor Ne,Nä		---	von 3,2 bis 4,5			von 3,2 bis 4,5		
pH _{zu} nach Ne,Nä		---	von 5,9 bis 7,8			von 5,8 bis 7,7		
Zugabe von Ne		g/m ³	18	165	± 42	18	165	± 42
von N		g/m ³	---	30	---	---	30	---
von P		g/m ³	---	34	---	---	34	---
Zulaufmenge		l/d	23	40,0	± 3,3	24	19,6	± 2,2
Hydr. Auf- enthalts- zeit	BB	h	23	24,0	± 1,8	24	49,0	± 4,8
	NB	h	23	6,0	± 0,5	24	12,3	± 1,2
Zustand im Becken	T	°C	19	18,9	± 3,2	19	18,8	± 3,1
	pH	---	von 5,3 bis 7,7			von 5,9 bis 7,9		
	TS _R	g/l	19	4,6	---	19	3,9	---
	GV	g/l	19	2,9	---	19	2,2	---
	SV (30')	ml	von 220 bis 960			von 200 bis 720		

Tabelle 3-5: Gemessene Kenndaten

Zeitraum		Dimen- sion	21.9. -12.10.72			27.9. -12.10.72		
Anlage			1			2		
			n	M	s	n	M	s
Zulauf - COD	mg/l		22	1373	±235	16	1353	±189
- BSB ₅	mg/l		22	513	± 90	16	527	± 79
- TOC	mg/l		22	462	± 94	16	463	± 96
Ablauf - COD	mg/l		22	329	±103	16	327	± 61
- BSB ₅	mg/l		19	14,8	± 5,7	14	14,6	± 4,0
- TOC	mg/l		22	133	± 36	16	130	± 24
Abbau- grad	COD	%	22	74,8	±10,7	16	75,9	± 6,6
	BSB ₅	%	19	97,0	± 1,4	14	97,1	± 0,7
η	TOC	%	22	70,1	±10,2	16	72,0	± 5,9
pH _{zu} Vor Ne,Nä		---	von 4,5 bis 7,5			von 4,5 bis 7,5		
pH _{zu} nach Ne,Nä		---	nicht ermittelbar			nicht ermittelbar		
Zugabe von Ne	g/m ³		---	110	---	---	115	---
von N	g/m ³		---	30	---	---	30	---
von P	g/m ³		---	34	---	---	34	---
Zulaufmenge	l/d		14	75,1	± 7,8	12	58,0	± 5,9
Hydr. Auf- enthalts- zeit	BB	h	14	12,8	± 1,2	12	16,6	± 1,5
	NB	h	14	3,2	± 0,3	12	4,2	± 0,4
Zustand im Becken	T	°C	10	19,9	± 2,0	10	19,8	± 1,9
	pH	---	von 6,9 bis 7,6			von 7,0 bis 8,0		
	TS _R	g/l	10	5,4	---	10	6,1	---
	GV	g/l	10	3,7	---	10	4,2	---
	SV (30')	ml	von 690 bis 940			von 420 bis 950		

Tabelle 3-6: Gemessene Kenndaten

Zeitraum		Dimen- sion	13.10.-24.10.72			13.10.-26.10.72		
Anlage			1			2		
			n	M	s	n	M	s
Zulauf	- COD	mg/l	12	1433	±171	14	1459	±176
	- BSB ₅	mg/l	12	551	± 97	14	561	± 93
	- TOC	mg/l	12	422	± 46	14	431	± 48
Ablauf	- COD	mg/l	11	426	± 94	14	317	± 45
	- BSB ₅	mg/l	11	24,5	± 9,3	14	21,3	± 3,9
	- TOC	mg/l	11	185	± 39	14	139	± 19
Abbau- grad η	COD	%	11	68,6	± 7,1	14	78,1	± 3,3
	BSB ₅	%	11	95,4	± 1,8	14	96,2	± 0,7
	TOC	%	11	55,1	± 8,8	14	67,4	± 4,7
pH _{zu} vor Ne,Nä		---	von 4,7 bis 8,1			von 4,7 bis 8,1		
pH _{zu} nach Ne,Nä		---	nicht ermittelbar			nicht ermittelbar		
Zugabe von Ne		g/m ³	---	143	---	---	210	---
von N		g/m ³	---	30	---	---	30	---
von P		g/m ³	---	34	---	---	34	---
Zulaufmenge		l/d	11	140,0	± 5,3	13	82,6	±18,1
Hydr. Auf- enthalts- zeit	BB	h	11	6,9	± 0,3	13	11,6	± 2,1
	NB	h	11	1,7	± 0,1	13	2,9	± 0,5
Zustand im Becken	T	°C	8	20,3	± 1,4	8	20,1	± 1,2
	pH	---	von 6,9 bis 7,2			von 7,0 bis 7,5		
	TS _R	g/l	6	5,3	---	8	5,7	---
	GV	g/l	6	3,7	---	8	4,0	---
	SV (30')	ml	von 940 bis 970			von 890 bis 960		

ermittelt. Darin ist M der Mittelwert, X_i ein einzelner Meßwert und n der Umfang der Probe. Die Standardabweichung wurde der Angabe der unteren und oberen Schranke der Probe vorgezogen, da sie Extremwerte weniger ausgeprägt berücksichtigt; sie erlaubt des weiteren das Arbeiten mit statistischen Tests. In diesem Zusammenhang wird daran erinnert, daß bei Normalverteilungen sich innerhalb der einfachen Standardabweichungen um den Mittelwert 68,3 % der Probenwerte befinden.

Abb. 3-3 Das Laugenbindungsvermögen (NaOH) für den Zulauf zu den Versuchsanlagen ist für zwei verschiedene Tage in Abb. 3-3 dargestellt.

b) Modell und Wirklichkeit

Es ist ohne Zweifel die Frage zu stellen, ob eine Darstellung von zeitabhängigen Kenndaten und Versuchswerten als Mittelwert mit zugehöriger Standardabweichung gestattet werden kann.

Zu dieser Frage ist folgendes zu sagen:

Es ist das Ziel jeglicher Forschung, die uns umgebende unbekannte Wirklichkeit zu erfassen. Bei naturwissenschaftlichen und technischen Disziplinen kommt das Bestreben dazu, diese erfaßte Wirklichkeit für die Zukunft nutzbar zu machen. Zu diesem Zwecke wird die Wirklichkeit zu einem möglichst genauen Abbild der Wirklichkeit, zu einem meist durch Formeln ausgedrückten Modell, abstrahiert.

Es kann nun zwischen deterministischen Modellen und zufallsbedingten Modellen einerseits und stationären und instationären Modellen andererseits unterschieden werden. Es sind noch andere Unterscheidungskriterien anwendbar; diese stehen jedoch hier nicht zur Diskussion.

Im hier verwendeten Sprachgebrauch bedeutet der Be-

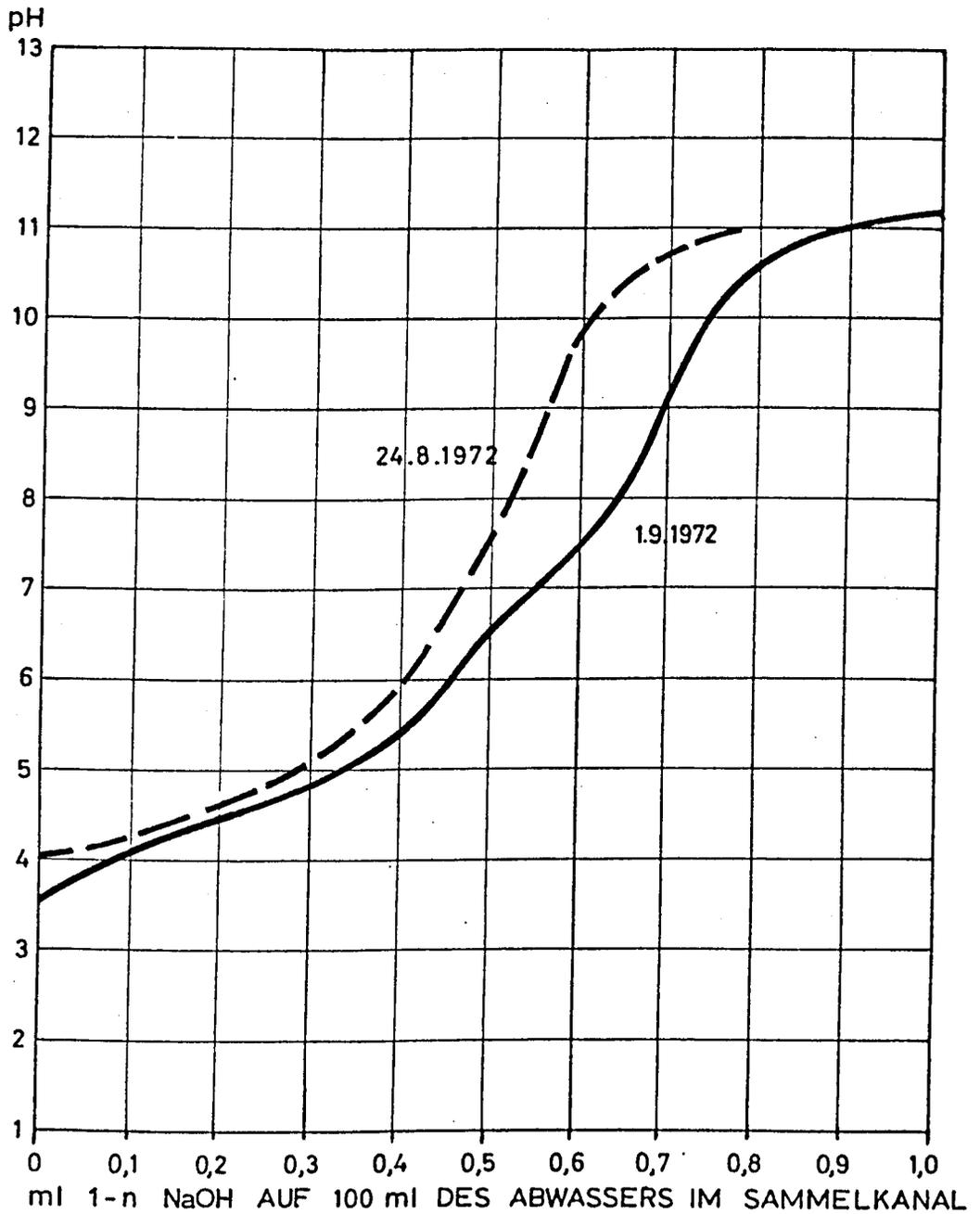


ABB.3-3 TITRATION DES ABWASSERS
IM SAMMELKANAL DES
WERKES B.

griff "deterministisches Modell" ein Modell, bei dem der sich für einen Satz von Werten (Parametern, unabhängigen Veränderlichen) ergebende Wert der abhängigen Veränderlichen nur eine ganz bestimmte Zahlengröße sein kann (40). "Zufallsbedingten Modellen" liegt die Vorstellung zugrunde, daß die einen Prozeß bestimmenden Faktoren, die im Modell als Parameter und unabhängige Veränderliche auftreten, zufälligen Schwankungen unterworfen sind (40). Aussagen über die abhängige Veränderliche sind nur mit Angabe eines Vertrauensintervalles und der zugehörigen Vertrauenswahrscheinlichkeit möglich. Es erübrigt sich hier, die Begriffe "stationär" und "instationär" näher zu erläutern.

Aus verschiedenen Überlegungen, die hier nicht näher besprochen werden sollen, ergibt sich, daß die Wirklichkeit "Belebungsanlage für das Abwasser eines Sulfitzellstoffwerkes" am besten durch ein zufallsbedingtes instationäres Modell beschrieben wird. Da jedoch ein solches Vorhaben die zur Verfügung stehenden Mittel bei weitem überschreiten würde, wird auf bekannte Auswerteverfahren, die streng genommen nur für stationäre Bedingungen Gültigkeit haben, zurückgegriffen. Das Modell besteht dann in graphischen Beziehungen zwischen Abbaugrad, Raumbelastung, Schlammbelastung etc. Die eingetragenen Linien sind dann nicht im deterministischen, sondern im statistischen Sinne zu interpretieren.

c) Mittelwerte der Kenngrößen während der Belastungsperioden und Mittelwerte der Kenngrößen während der gesamten Beobachtungsdauer

Um zu überprüfen, ob die Mittelwerte und Standardabweichungen der Zuflußkonzentrationen der einzelnen Zeiträume der Beschickungseinstellungen mit

dem Mittelwert und der Standardabweichung der Gesamtbeobachtungsdauer der Zuflußkonzentrationen im Rahmen der statistisch setzbaren Vertrauensintervalle übereinstimmen, wurden statistische Tests durchgeführt.

Diese Tests beruhen auf nachfolgend genannten Beziehungen und der Annahme, daß die Grundgesamtheit normalverteilt ist.

Test auf Unterschied in den Mittelwerten:

α) Es ist n_1 und n_2 je > 30 :

Dann können folgende Formeln angewendet werden:

$$s_{M_1-M_2} = \sqrt{(s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)} \quad (72)$$

$$z = \frac{M_1 - M_2}{s_{M_1-M_2}}$$

Dabei bedeutet z die standardisierte Variable einer Normalverteilung. Diese Formeln gelten für die Annahme, daß die Mittelwerte der beiden Stichproben von gleicher Größe seien; eine solche Annahme wird auch Nullhypothese genannt.

β) Es seien n_1 und $n_2 < 30$ oder n_1 oder $n_2 < 30$:
In diesem Falle müssen etwas veränderte Formeln angewendet werden:

$$s = \sqrt{\frac{n_1 s_1^2 + n_2 s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (72)$$

$$t = \frac{M_1 - M_2}{s (1/n_1 + 1/n_2)^{1/2}}$$

t ist die Veränderliche der "Student"- t -Verteilung. Die "Student"- t -Verteilung ist für $v = n_1 + n_2 - 2$ als Zahl der Freiheitsgrade tabelliert. Für den Fall unendlich vieler Freiheitsgrade geht sie in die standardisierte Normalverteilung über.

Es ist nun die weitere Frage zu stellen, ob die Nullhypothese richtig ist oder nicht, d.h. ob die Annahme der Zugehörigkeit zur gleichen Grundgesamtheit richtig ist oder nicht. Um diese Frage zu beantworten, wird eine geringe Testwahrscheinlichkeit, im vorliegenden Falle $\alpha = 5\%$, vorgegeben. Ist nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Mittelwerte M_1 und M_2 der gleichen Grundgesamtheit mit Mittelwert μ angehören, kleiner als α , d.h. kleiner als 5% , so wird man das Eintreten von $M_1 = M_2 = \mu$ als unwahrscheinlich ansehen und sagen, die Mittelwerte der Stichproben weichen signifikant vom Mittelwert μ der unbekanntenen Grundgesamtheit ab. Die Nullhypothese ist somit abzulehnen. Wird α nicht unterschritten, so können wir (19) nicht sagen, "die Hypothese gilt", sondern nur "sie steht nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den Stichproben".

Das vorgegebene Signifikanzniveau α ist nun mit fixen Werten der Größen z und t verbunden.

Für $\alpha = 5\%$ wird $z = \pm 1,96$ und t hängt vom Freiheitsgrad v ab (Zweiseitentest). In den vorliegenden interessierenden Fällen gilt $t = \pm 1,98$ ($v \sim 100$). Der kritische Bereich, also der Bereich für signifikante Abweichungen, liegt außerhalb der genannten Grenzen.

Jedoch auch die Feststellung "eine Hypothese stehe nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den Stichproben" kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit versehen werden. Die Wahrscheinlichkeit β ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß wir einen Unterschied nicht entdecken, wenn er tatsächlich besteht bzw. bestehen würde. Für $\alpha = 5\%$ ist bei Himmelblau (41) β für v als Parameter über einer Kennzahl d^* der Stichproben aufgetragen. Auf weitere Zusammenhänge wird hier nicht eingegangen.

Bevor nun die Ergebnisse der Tests und die daraus zu ziehenden Folgerungen angegeben werden, muß überprüft werden, ob die unbekannte Grundgesamtheit normalverteilt ist oder nicht. Vereinfachend wird dies daran überprüft, ob die Gesamtheit aller Beobachtungen der Zulaufkonzentrationen normalverteilt sind oder nicht. Zu diesem Zwecke erfolgte die Einteilung der einzelnen Werte in Beobachtungsklassen, die Errechnung der relativen Klassenhäufigkeiten, das Aufsummieren zur Häufigkeitssummenlinie und das Auftragen im Normalpapier. Die Ergebnisse sind aus Abb. 3-4, 3-5 und 3-6 ersichtlich. Die beste Korrelation auf Normalverteilung besteht beim BSB₅, gefolgt vom TOC und COD. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den errechneten Mittelwerten und Standardabweichungen.

Abb.
3-4
3-5
3-6

Die Werte für Probenzahl, Mittelwert und Standardabweichung für den Beobachtungszeitraum 27.7. - 26.10.1972 lauten:

	COD	BSB ₅	TOC	
n	92	92	92	
M	1257	536	429	mg/l
s	± 225	± 118	± 79	mg/l

Nachdem nun angenommen werden kann, daß die unbekannte Grundgesamtheit normalverteilt sich verhält, können auch die Ergebnisse der Tests angeführt werden.

Im folgenden wird die Zeitperiode 27.7. - 26.10.72 mit A, 16.8. - 20.9.72 mit B, 16.8. - 26.9.72 mit C, 21.9. - 12.12.72 mit D, 27.9. - 12.10.72 mit E, 13.10. - 24.10.72 mit F und 13.10. - 26.10.72 mit G bezeichnet.

z Annahme zwischen -1,96 und +1,96

t Annahme zwischen -1,98 und +1,98

COD

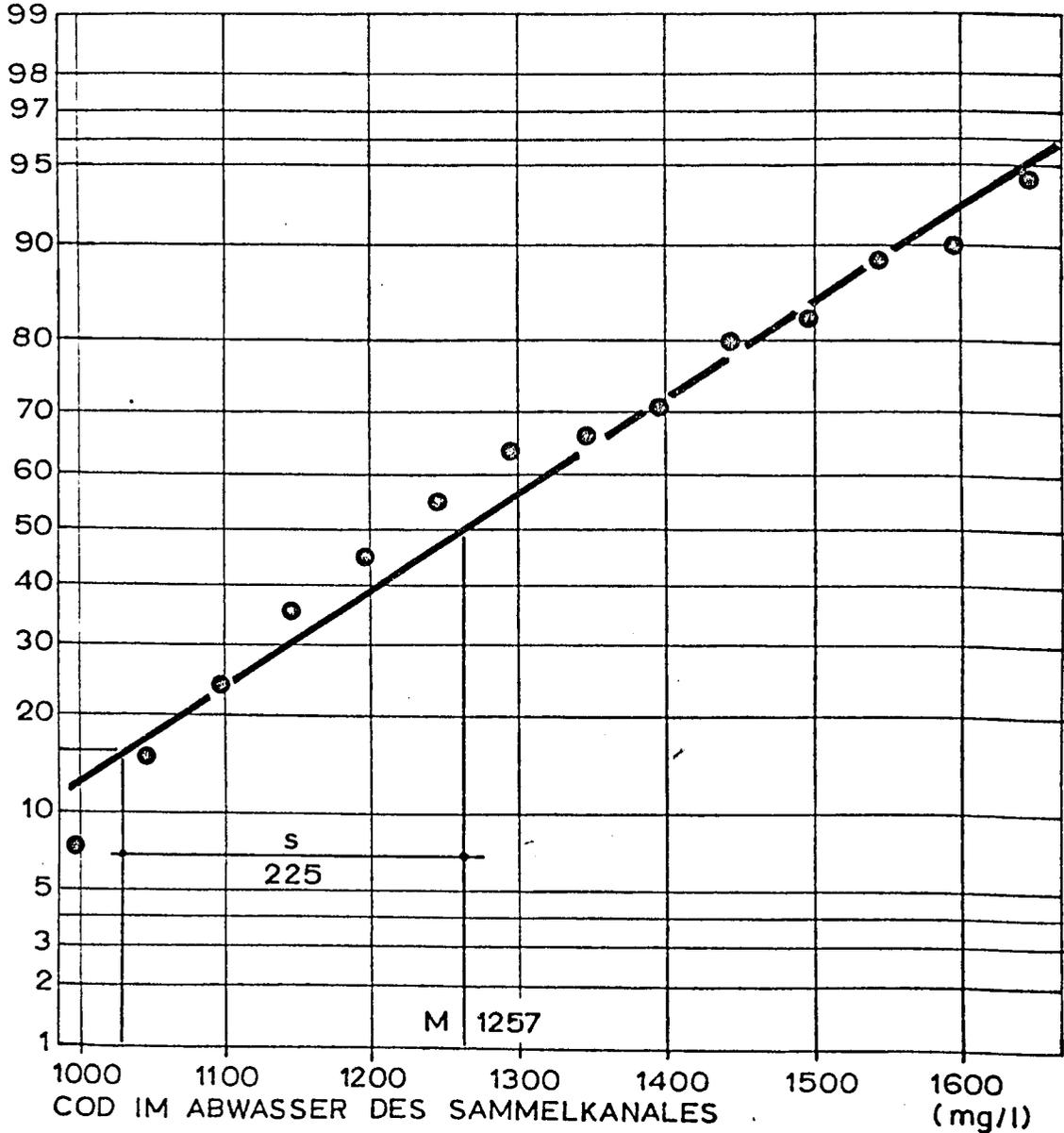
KUMULATIVE
HÄUFIGKEIT (%)

ABB. 3-4 COD-KONZENTRATIONEN FÜR DIE PERIODE 27.7.-26.10.1972 IM NORMALVERTEILTEN NETZ

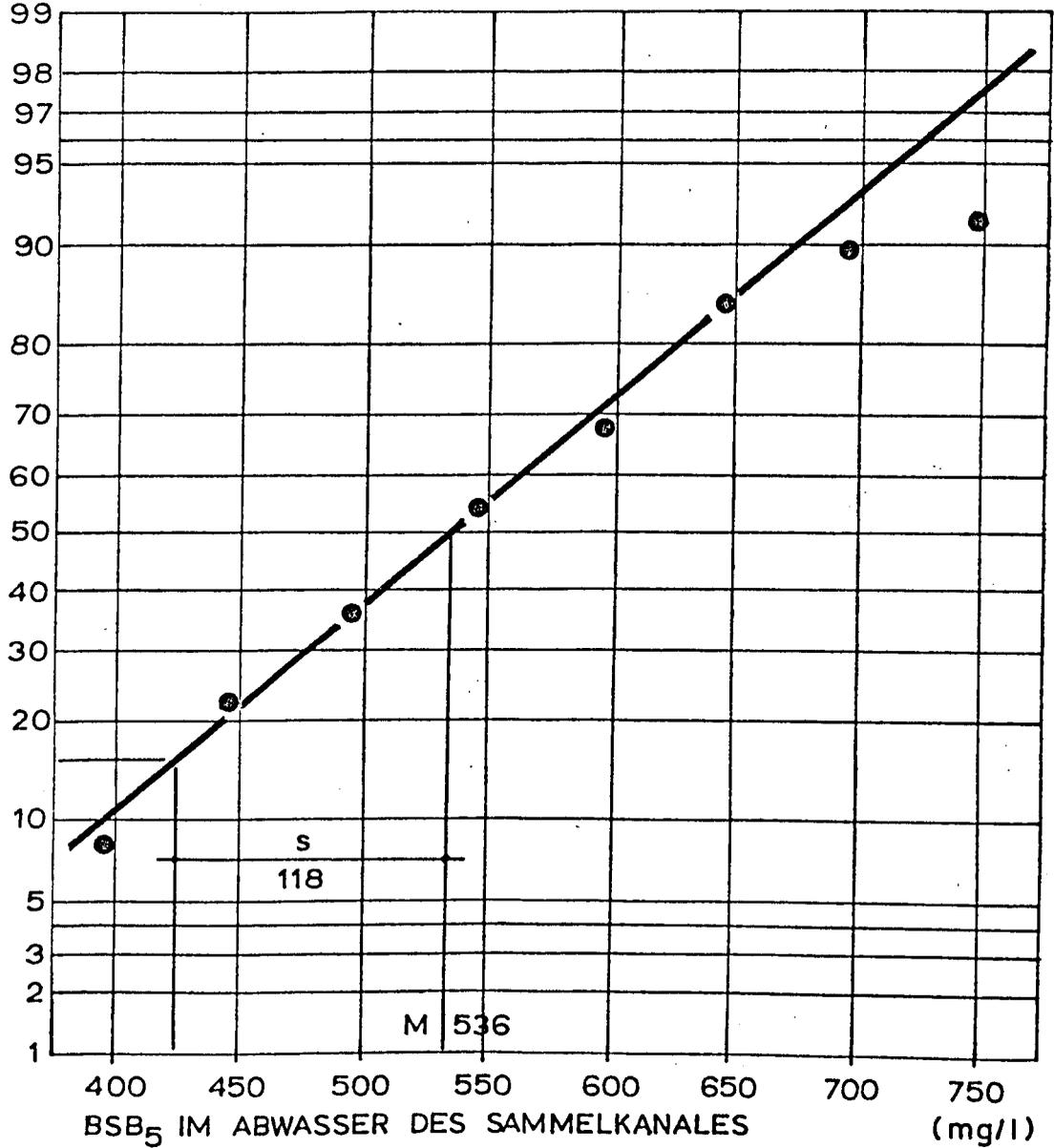
BSB₅KUMULATIVE
HÄUFIGKEIT (%)

ABB. 3-5 BSB₅-KONZENTRATIONEN FÜR DIE PERIODE 27.7. - 26.10.1972 IM NORMALVERTEILTEN NETZ.

TOC

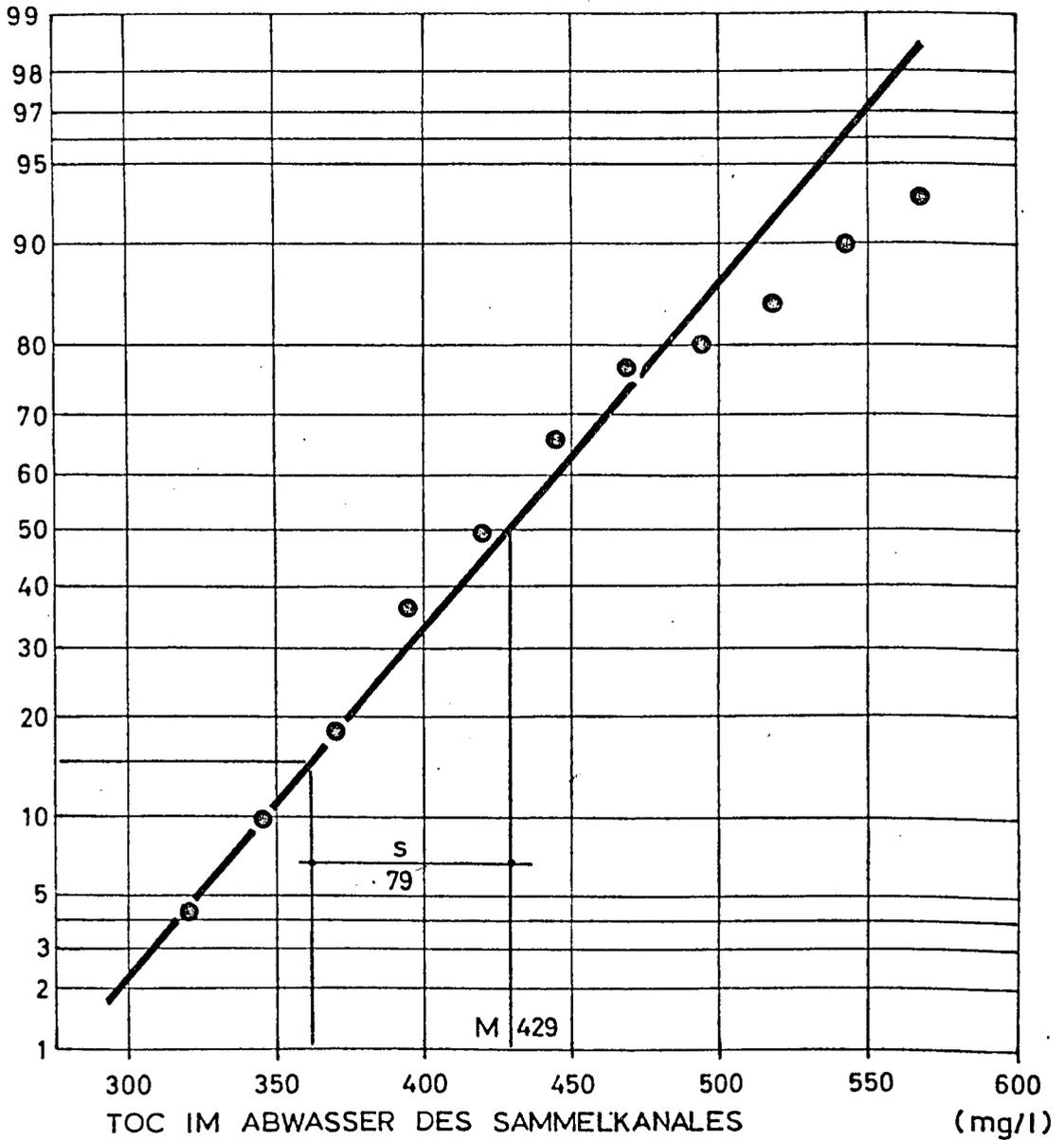
KUMULATIVE
HÄUFIGKEIT (%)

ABB. 3-6 TOC-KONZENTRATIONEN FÜR DIE PERIODE 27.7.-26.10.1972 IM NORMALVERTEILTEN NETZ

Tabelle 3-7:

	COD		BSB ₅		TOC	
A - B	z=2,06	$\beta=0,60$	z=0,81	$\beta=0,86$	z=1,76	$\beta=0,79$
A - C	z=0,97	$\beta=0,85$	z=1,12	$\beta=0,79$	z=1,02	$\beta=0,88$
A - D	t=2,14	$\beta=0,44$	t=0,85	$\beta=0,86$	t=1,73	$\beta=0,62$
A - E	t=1,60	$\beta=0,63$	t=0,29	$\beta=0,94$	t=1,57	$\beta=0,75$
A - F	t=2,58	$\beta=0,23$	t=0,42	$\beta=0,90$	t=0,26	$\beta=0,92$
A - G	t=3,18	$\beta=0,11$	t=0,75	$\beta=0,86$	t=0,14	$\beta=0,93$

Das Ergebnis der Tests besagt:

Der BSB₅ (mg/l) und der TOC (mg/l) können als stationäre Eingangsgrößen in ein Modell angesehen werden, beim COD bestehen Bedenken.

d) Beziehungen zwischen den Mittelwerten der Kenngrößen

In den Tabellen 3-8 bis 3-10 werden Probenzahl, Mittelwert und Standardabweichungen für Raumbelastungen, Schlammbelastungen, (GV/TS_R), (SV/TS_R) und Sauerstoffverbrauchsmessungen angegeben. Diese Größen, ihre Beziehung zum Abbaugrad bzw. zur End-Substratkonzentration und untereinander werden im folgenden besprochen. Weitere Beobachtungen werden mitgeteilt.

α) Abwasser-Raumbeschickung

Abb.
3-7

In Abb. 3-7 sind die Ablaufkonzentrationen von BSB₅ und TOC über die Raumbeschickungen des Belebungsbeckens und Nachklärbeckens aufgetragen. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß die Ablaufkonzentrationen mit steigender Raumbeschickung ebenfalls ansteigen, was zu erwarten war. Die Ergebnisse für den Ablauf-BSB₅ entsprechen in etwa den Werten von Anlagen für städtisches Abwasser. Die Werte für den Ablauf-TOC des gereinigten Abwassers sind wesentlich höher als die Werte bei städtischem

Tabelle 3-8: Errechnete Kenndaten

Zeitraum		Dimen- sion	16.8.-20.9.72			16.8.-26.9.72		
Anlage			1			2		
			n	M	s	n	M	s
Raum- be- lastung	COD	kg/m ³ .d	19	1,11	±0,11	19	0,54	±0,06
	BSB ₅	kg/m ³ .d	19	0,52	±0,18	19	0,25	±0,07
	TOC	kg/m ³ .d	19	0,40	±0,04	19	0,19	±0,02
Schlamm- be- lastung	COD	kg/kg.d	19	0,25	±0,05	19	0,14	±0,03
	BSB ₅	kg/kg.d	19	0,12	±0,05	19	0,07	±0,05
	TOC	kg/kg.d	19	0,09	±0,02	19	0,05	±0,01
Abbau- grad η	COD	%	36	69,0	± 6,4	42	70,2	± 5,6
	BSB ₅	%	33	97,3	± 1,7	40	97,5	± 1,2
	TOC	%	36	63,1	± 5,8	42	65,1	± 6,0
Sauer- stoff- ver- brauch	(GA/TS _R)	kg/kg.d	14	0,127	±0,024	14	0,077	±0,013
	(SA/TS _R)	kg/kg.d	14	0,173	±0,026	14	0,115	±0,019
	(SA _m /TS _R)	kg/kg.d	8	0,472	±0,064	9	0,327	±0,028
	Δ ₁	kg/kg.d	14	0,046	±0,014	14	0,038	±0,008
	Δ ₂	kg/kg.d	8	0,337	±0,065	9	0,246	±0,028
Belebt- schlamm	(GV/TS _R)	---	19	0,621	±0,135	19	0,543	±0,144
	(SV/TS _R)	ml/g	19	147	± 52	19	81	± 36

$$\Delta_1 = (SA/TS_R) - (GA/TS_R)$$

$$\Delta_2 = (SA_m/TS_R) - (GA/TS_R)$$

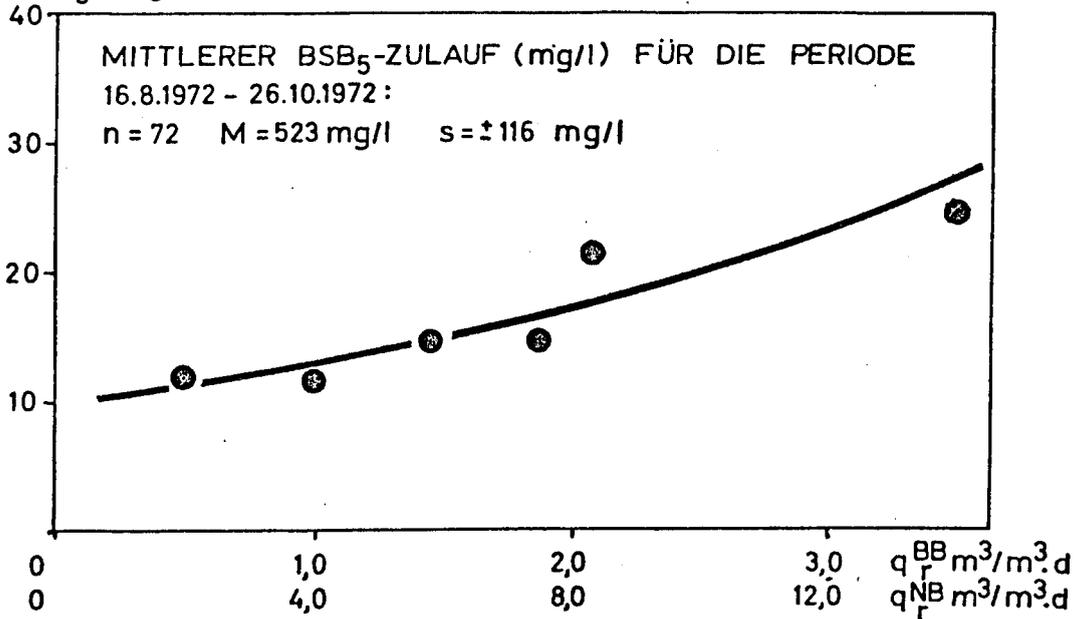
Tabelle 3-9: Errechnete Kenndaten

Zeitraum		Dimen- sion	21.9.-12.10.72			27.9.-12.10.72		
Anlage			1			2		
			n	M	s	n	M	s
Raum-	COD	kg/m ³ .d	10	2,52	±0,48	10	1,90	±0,29
be-	BSB ₅	kg/m ³ .d	10	0,98	±0,17	10	0,77	±0,12
lastung	TOC	kg/m ³ .d	10	0,89	±0,24	10	0,68	±0,16
Schlamm-	COD	kg/kg.d	10	0,46	±0,10	10	0,32	±0,04
be-	BSB ₅	kg/kg.d	10	0,18	±0,04	10	0,13	±0,01
lastung	TOC	kg/kg.d	10	0,16	±0,08	10	0,11	±0,02
Abbau-	COD	%	22	74,8	±10,7	16	75,9	± 6,6
grad	BSB ₅	%	19	97,0	± 1,4	14	97,1	± 0,7
η	TOC	%	22	70,1	±10,2	16	72,0	± 5,9
Sauer-	(GA/TS _R)	kg/kg.d	9	0,175	±0,019	9	0,115	±0,011
stoff-	(SA/TS _R)	kg/kg.d	9	0,264	±0,037	9	0,180	±0,018
ver-	(SA _m /TS _R)	kg/kg.d	9	0,620	±0,114	9	0,489	±0,091
brauch	Δ ₁	kg/kg.d	9	0,089	±0,018	9	0,065	±0,011
	Δ ₂	kg/kg.d	9	0,446	±0,080	9	0,362	±0,088
Belebt-	(GV/TS _R)	---	10	0,673	±0,029	10	0,684	±0,018
schlamm	(SV/TS _R)	ml/g	10	164	± 16	10	131	± 24

Tabelle 3-10: Errechnete Kenndaten

Zeitraum	Dimen- sion	13.10.-24.10.72			13.10.-26.10.72		
		1			2		
Anlage		n	M	s	n	M	s
Raum- COD	kg/m ³ .d	6	4,98	±0,55	8	3,24	±0,53
be- BSB ₅	kg/m ³ .d	6	1,82	±0,29	8	1,12	±0,21
lastung TOC	kg/m ³ .d	6	1,44	±0,18	8	0,95	±0,16
Schlamm- COD	kg/kg.d	6	1,13	±0,42	8	0,55	±0,13
be- BSB ₅	kg/kg.d	6	0,43	±0,19	8	0,21	±0,05
lastung TOC	kg/kg.d	6	0,33	±0,13	8	0,16	±0,04
Abbau- COD	%	11	68,6	± 7,1	14	78,1	± 3,3
grad BSB ₅	%	11	95,4	± 1,8	14	96,2	± 0,7
η TOC	%	11	55,1	± 8,8	14	67,4	± 4,7
'Sauer- (GA/TS _R)	kg/kg.d	6	0,168	±0,011	8	0,142	±0,039
stoff- (SA/TS _R)	kg/kg.d	6	0,353	±0,055	8	0,266	±0,060
ver- (SA _m /TS _R)	kg/kg.d	6	0,908	±0,192	8	0,808	±0,194
brauch Δ ₁	kg/kg.d	6	0,187	±0,047	8	0,125	±0,023
Δ ₂	kg/kg.d	6	0,742	±0,184	8	0,617	±0,165
Belebt- (GV/TS _R)	---	6	0,695	±0,032	8	0,688	±0,037
schlamm (SV/TS _R)	ml/g	6	188	± 28	8	158	± 19

ABLAUF-
BSB₅ mg/l



ABLAUF-
TOC mg/l

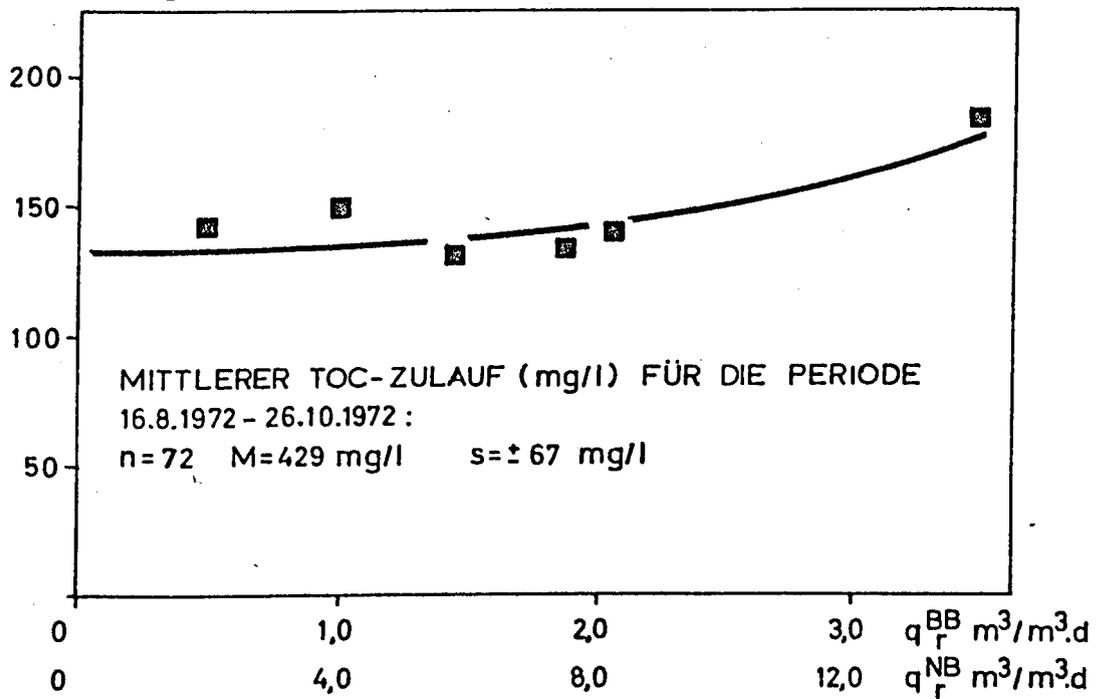


ABB.3-7 ABLAUFKONZENTRATIONEN ÜBER
DEN RAUMBESCHICKUNGEN

Abwasser (z.B. Kläranlage Wien-Blumental 8-20 mg TOC/l). Dies läßt auf einen hohen Anteil an biochemisch resistenteren, jedoch chemisch oxidierbaren Stoffen schließen. Eine Elimination dieser Stoffe ist nur durch physikalisch-chemische Verfahren möglich.

β) Raumbelastung

Abb.
3-8

Die Raumbelastung B_R kennzeichnet das beim Belebungsverfahren wichtige Verhältnis zwischen den zugeführten Nährstoffen und dem zur Verfügung stehenden Volumen des Belebungsbeckens. Die Zusammenhänge sind aus Abb. 3-8 ersichtlich. Die Auftragung für den BSB_5 erlaubt einen Vergleich mit Anlagen für städtisches Abwasser. Es kann gesagt werden, daß sich das Abwasser im Sammelkanal des Werkes B, bei ausreichendem Angebot an Stickstoff- und Phosphorverbindungen, so gut biologisch nach dem Belebungsverfahren reinigen läßt wie städtisches Abwasser (29). Die Auftragung für den TOC läßt erkennen, daß ein durch das Belebungsverfahren nicht abbaubarer Rest-TOC verbleibt.

γ) Schlammbelastung

Abb.
3-9

Die Schlammbelastung B_{TS} ist das Maß der Schmutzstoffmenge, die auf die Gewichtseinheit der Organismenmasse entfällt. In den englischsprachigen Ländern wird B_{TS} auch F/M (food over microorganisms ratio) genannt (z.B. 22). Die zugehörigen Ergebnisse sind aus Abbildung 3-9 zu ersehen.

Es ist an dieser Stelle auf eine Formel der Enzymkinetik in der Abwassertechnik zu verweisen. Sie lautet (27):

$$S_{eMS} = \frac{S_{rMS}}{k \cdot x \cdot X_T \cdot t} = \frac{S_{oMS} - S_{eMS}}{k \cdot x \cdot X_T \cdot t} = \frac{B_{TS}}{k \cdot x} -$$

$$\frac{S_{eMS}}{k \cdot x \cdot X_T \cdot t} = \frac{\eta B_{TS}}{k \cdot x} = \frac{\eta B_{TS}^a}{k}$$

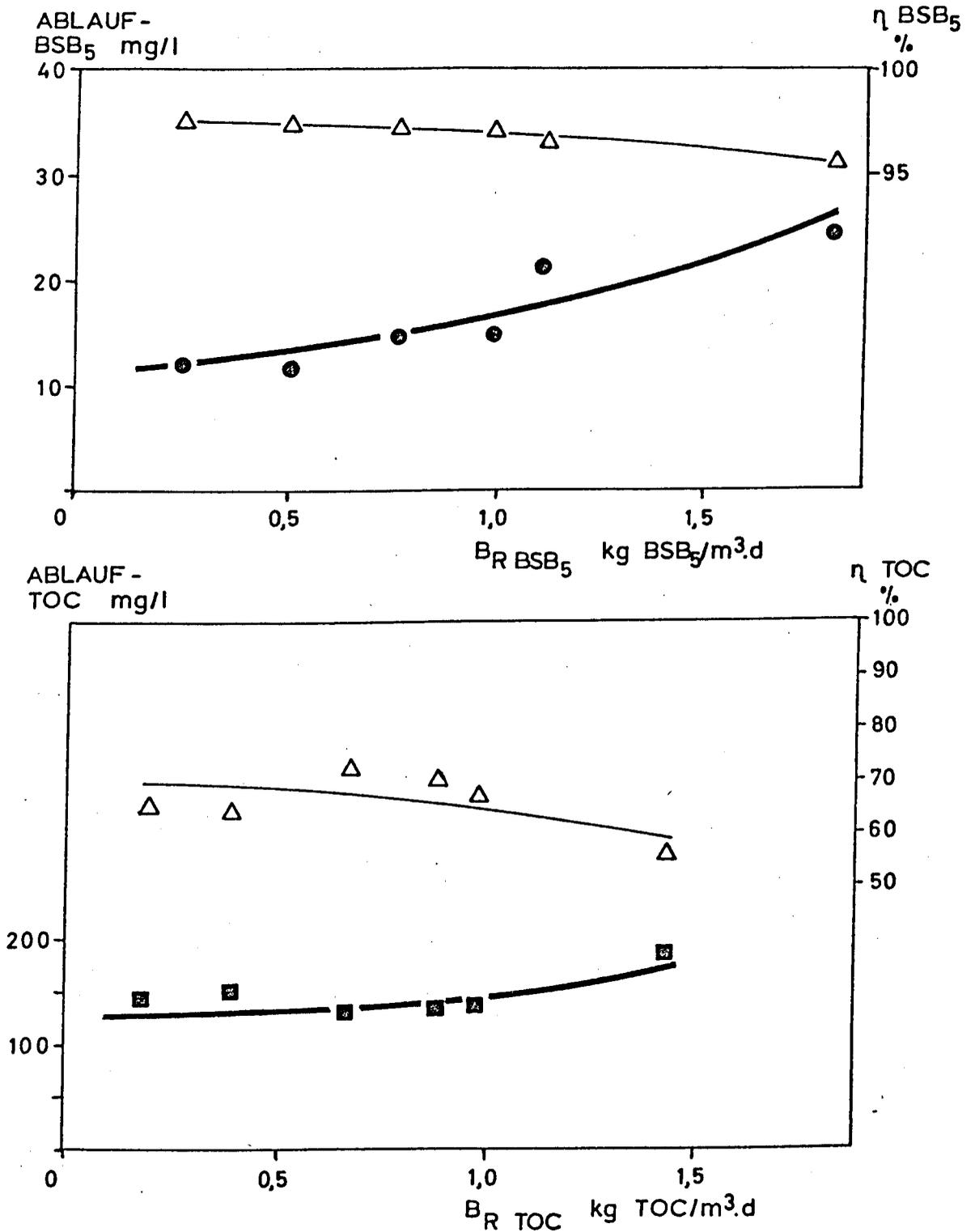


ABB. 3-8 ABLAUFKONZENTRATIONEN ÜBER DEN RAUMBELASTUNGEN

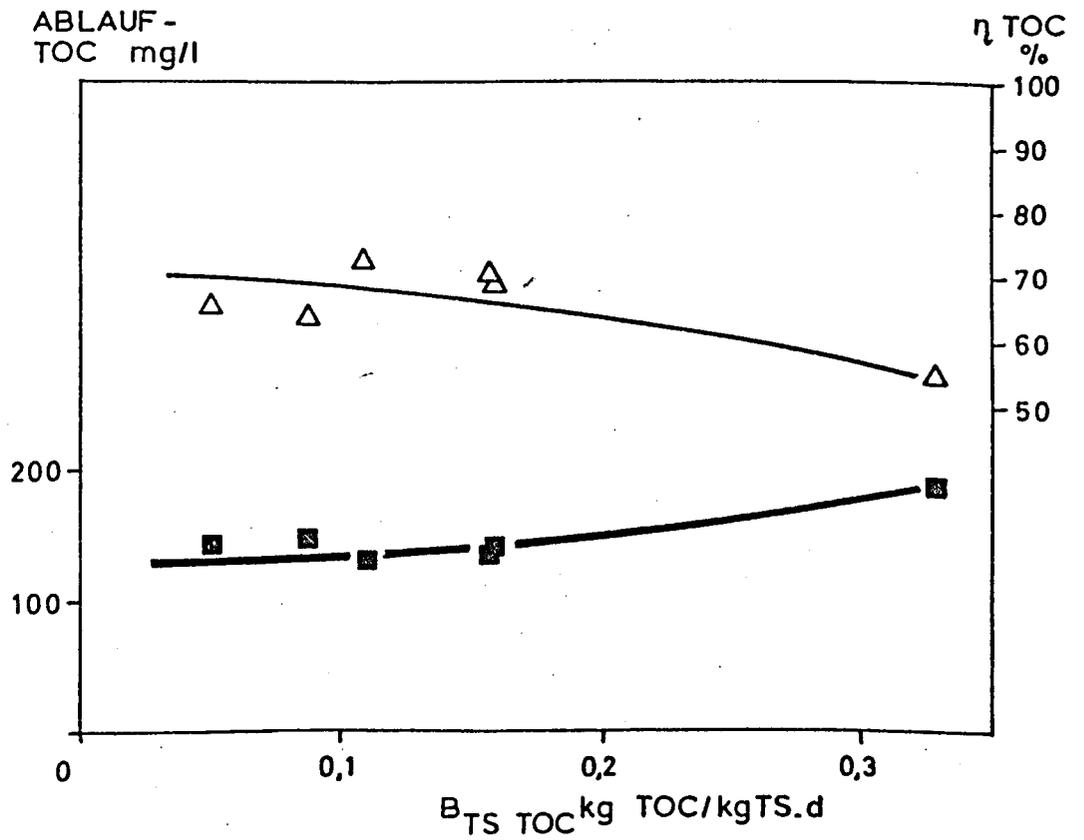
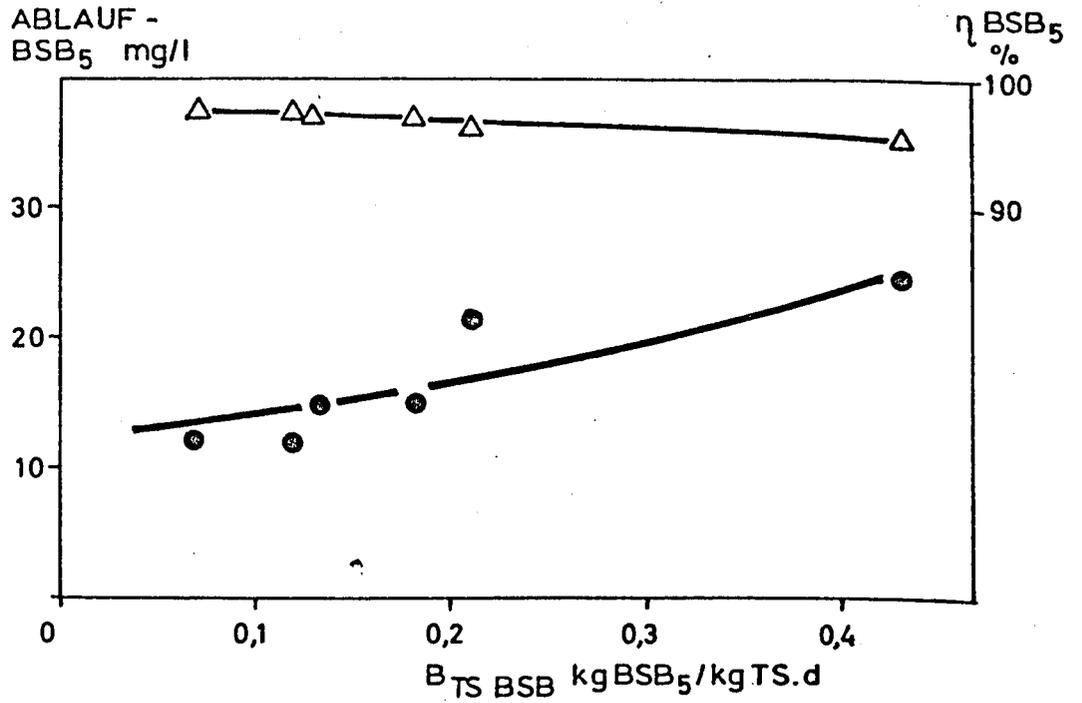


ABB. 3-9 ABLAUFKONZENTRATIONEN ÜBER DEN SCHLAMMBELASTUNGEN

Diese Formel beruht auf der Annahme einer Reaktion erster Ordnung.

In dieser Formel bedeuten:

- S_{eMS} Abflußkonzentration, hier als gelöster BSB_5 (kg/m^3)
- S_{oMS} Zuflußkonzentration, hier als gelöster BSB_5 (kg/m^3)
- S_{rMS} $S_{oMS} - S_{eMS}$. Diese Differenz wird durch die Tätigkeit der Mikroorganismen entfernt
- k Abbaurate, für Reaktion erster Ordnung (im vorliegenden Falle m^3 BB.d/kg BSB_5)
- t Belüftungszeit (d)
- x aktiver Anteil von TS_R (Teil des Ganzen)
- X_T TS_R , Belebtschlammmenge pro Raumeinheit (kg/m^3)

Aus obiger Formel ist ersichtlich:

Wird S_{eMS} über B_{TS} korreliert, so ergibt sich kein sinnvoller Zusammenhang. Gemäß der kinetischen Beziehung muß nämlich der aktive Anteil von TS_R - die Größe x - berücksichtigt werden. Die Größe x steht selber ohne Zweifel in Abhängigkeit von der Schlammbelastung.

Gelingt es jedoch durch meßtechnische Maßnahmen, die Größe x zu ermitteln, dann kann S_{eMS} über der auf den aktiven Anteil im Belebtschlamm bezogenen Schlammbelastung, B_{TS}^a , aufgetragen werden. Eine Abbaurate k läßt sich ermitteln, wenn S_{eMS} über der Schlammabbauleistung ηB_{TS}^a aufgetragen wird.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden Bestimmungen des Sauerstoffverbrauches durchgeführt. Neben den Werten für die simulierte "Substratatmung" (Sauerstoffverbrauch im Mischgefäß unter kontinuierlicher Zugabe von Substrat, Belastung wie in der Versuchsanlage) und die "Grundatmung" (Sauerstoffverbrauch im Mischgefäß ohne Substratzugabe) wurde auch die (angenäherte) "Maximalatmung" (Sauerstoff-

verbrauch im Mischgefäß mit hoher kontinuierlicher Substratzugabe, B_{TS} BSB_F etwa 3 kg/kg TS.d) ermittelt. Die Versuchsdurchführung ist in (48) festgehalten.

Es wird nun angenommen, daß die "Maximalatmung" ein Maß für die Aktivität der Mikroorganismen bei der jeweiligen Schlammbelastung ist. Um zu einer einheitlichen Temperaturbasis zu gelangen, wurden die gemessenen Größen nach der Formel

$$OV_{R,20} = \frac{OV_{R,T}}{1,072^{T-20}}$$

auf die Basis von $T = 20^{\circ}\text{C}$ umgerechnet. Der Wert $\theta = 1,072$ entspricht einer Verdoppelung der Aktivität (= Sauerstoffverbrauch) für $T = + 10^{\circ}\text{C}$, eine Regel, deren Gültigkeit auch in der chemischen Kinetik angenommen wird.

Abb.
3-10

Die auf diese Weise umgewandelten Mittelwerte der "Maximalatmung" wurden über die jeweilige mittlere Schlammbelastung aufgetragen (Abb. 3-10). Es wurde versucht, sowohl eine Reaktion erster Ordnung als auch eine Hyperbel der Form

$$(SA_{\max}/TS_R) = (SA_{\max}/TS_R)_{\max} \frac{B_{TS}}{B_{TS M} + B_{TS}}$$

bzw. in Kurzform

$$y = A \cdot \frac{x}{k + x}$$

durch die Punkte zu legen. Die Auswertung für die Hyperbel ergab den besseren Durchgang durch die Punkte.

Diese Hyperbel hat die Gestalt der Michaelis-Menten-Gleichung. Die Michaelis-Menten-Gleichung wurde als enzymkinetische Beziehung von Michaelis und

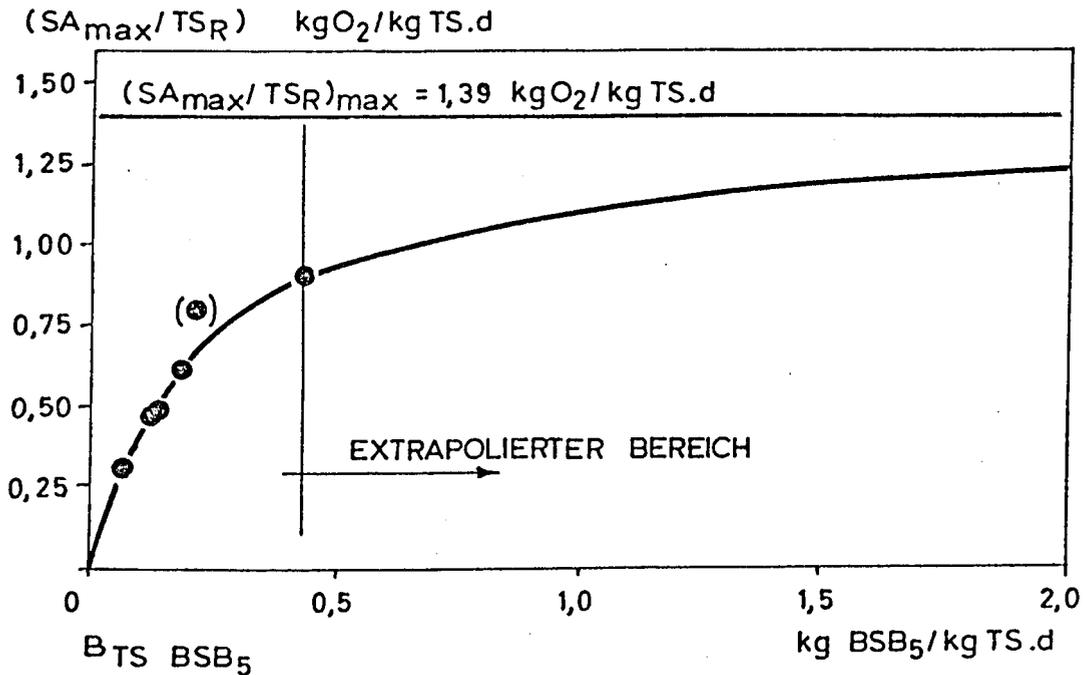


ABB. 3-10 „MAXIMALATMUNG“ ÜBER DER SCHLAMMBELASTUNG

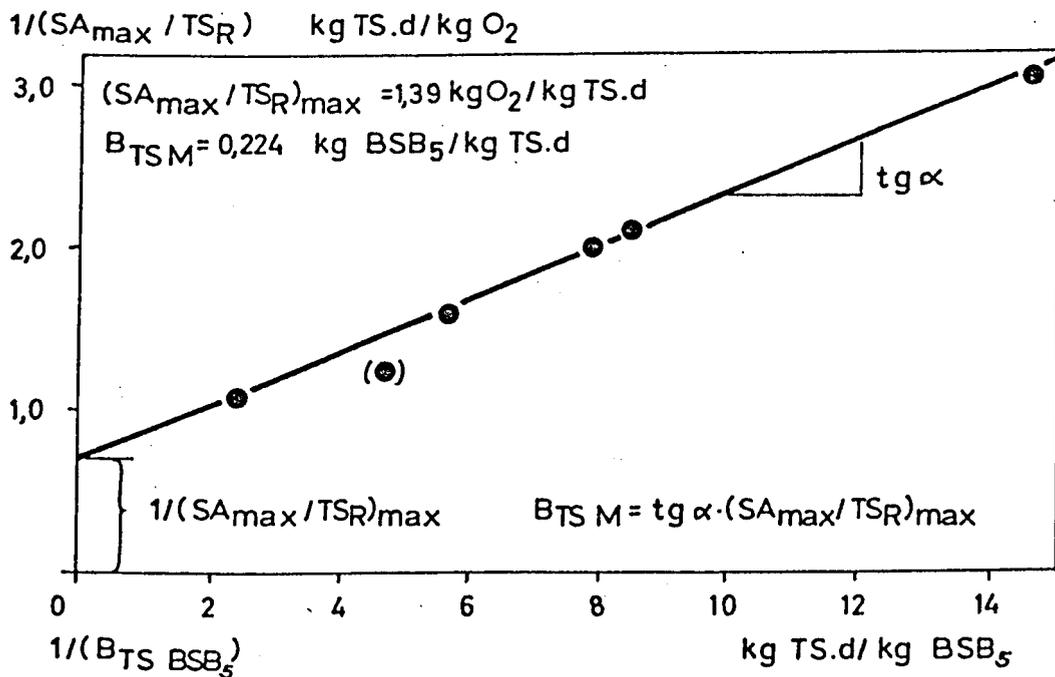


ABB. 3-11 AUSWERTUNG VON (SA_m/TS_R)_{max} UND B_{TS} M NACH LINEWEAVER-BURK

Menten postuliert und von Monod experimentell nachgewiesen (61).

Aus Messungen sind entsprechende Paare von B_{TS} und (SA_{max}/TS_R) bekannt. Unbekannt sind die beiden Größen $(SA_{max}/TS_R)_{max}$ und $B_{TS M}$.

Es bedeuten:

y	$= (SA_{max}/TS_R)$	Gemessene "Maximalatmung"
A	$= (SA_{max}/TS_R)_{max}$	Größte "Maximalatmung"
x	$= B_{TS}$	Gemessene Schlammbelastung
k	$= B_{TS M}$	Schlammbelastung, die bei fünfzig Prozent der größten "Maximalatmung" auftritt

Durch Transformation der Hyperbelgleichung auf

$$\left(\frac{1}{y}\right) = \frac{k}{A} \left(\frac{1}{x}\right) + \frac{1}{A}$$

und durch Auftragung von $\left(\frac{1}{y}\right)$ über $\left(\frac{1}{x}\right)$ wurde die Linearisierung nach Lineweaver-Burk erzielt (nach 61).

Abb.
3-11

Die Auswertung ist in Abb. 3-11 eingetragen. Wird der Mittelwert der "Maximalatmung" für die Periode mit $B_{TS} = 0,21 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS.d}$ vernachlässigt, so ergibt sich $1/(SA_{max}/TS_R)_{max} = 0,72 \text{ kg.d/kg}$ bzw. $(SA_{max}/TS_R)_{max} = 1,39 \text{ kg O}_2/\text{kg TS.d}$. Die zweite unbekannte Größe in der Hyperbelgleichung, $B_{TS M}$, erscheint in der linearisierten Form im Anstieg. Sie errechnet sich zu $B_{TS M} = 0,224 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS.d}$.

Abb.
3-12

Zur Ermittlung von x wurde nun die für das vorliegende Abwasser und für den sich ergebenden Belebtschlamm größte erzielbare "Maximalatmung" von $1,39 \text{ kg O}_2/\text{kg TS.d}$ zur jeweils gemessenen "Maximalatmung" ins Verhältnis gesetzt (Abbildung 3-12). Der gemessene Bereich und der extrapolierte Bereich sind eingetragen.

Mit Hilfe des aktiven Anteiles x wurde nun $B_{TS} BSB_5$ in $B_{TS}^a BSB_5$, die auf den aktiven Teil des Belebtschlammes bezogene Schlammbelastung, umgerechnet.

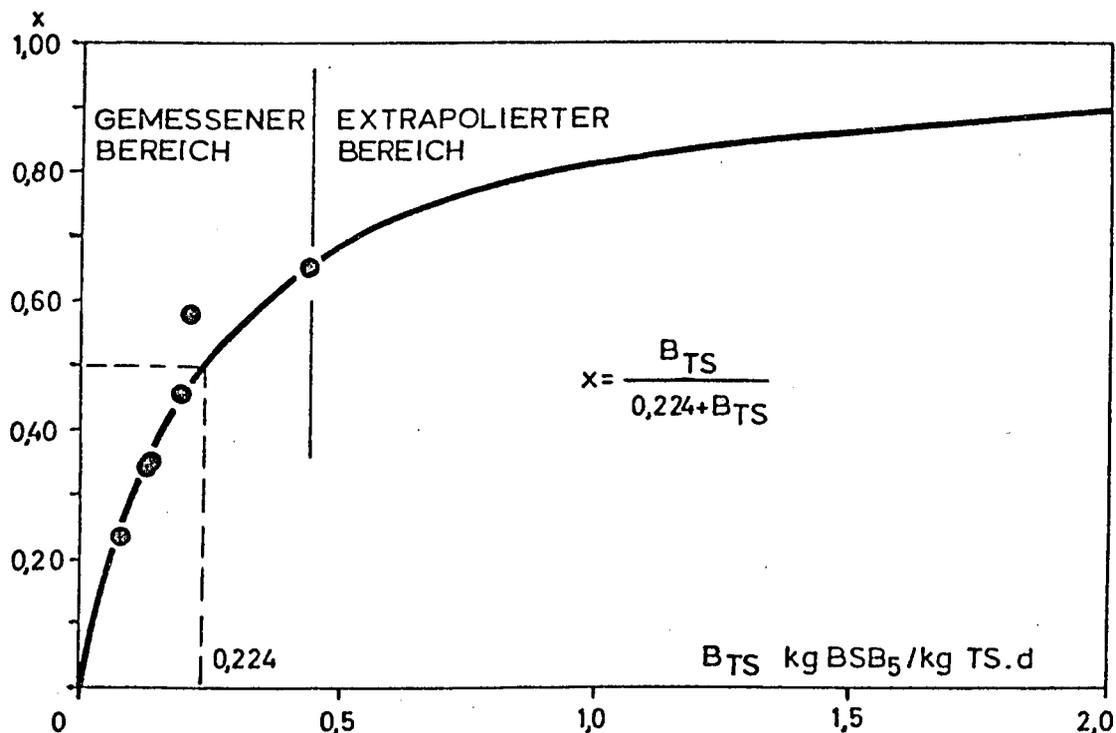


ABB.3-12 AKTIVITÄTSBEIWERTE „x“ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SCHLAMMBELASTUNG

ABLAUF-
BSB₅ mg/l

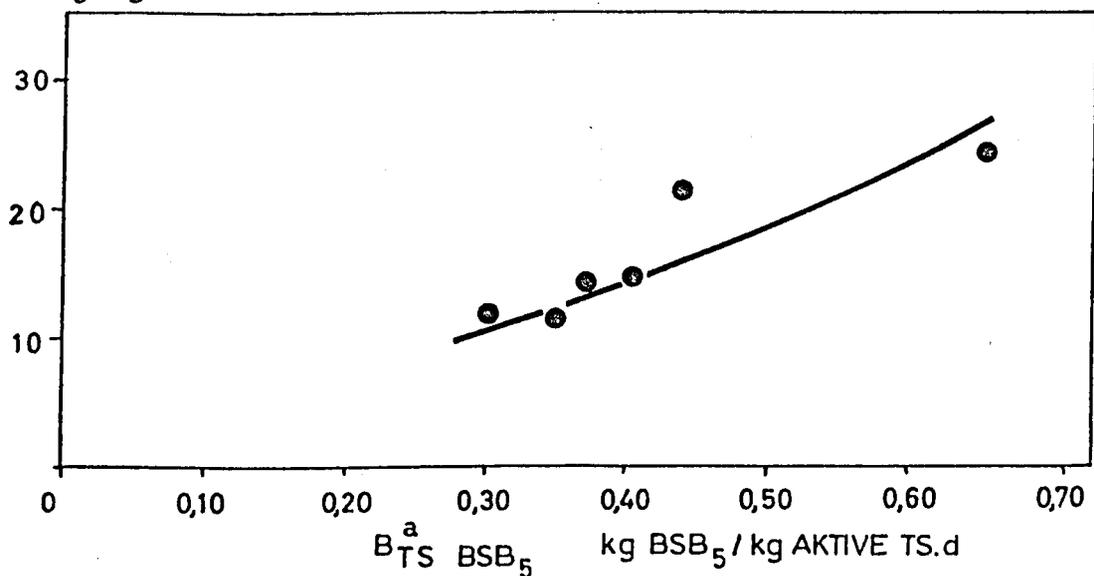


ABB.3-13 ABLAUF-BSB₅ ÜBER DER „AKTIVEN“ SCHLAMMBELASTUNG

Abb. Die Auftragung erfolgte als Ablauf-BSB₅ über
3-13 B_{TS}^a BSB₅ (Abbildung 3-13).

δ) Schlammabbauleistung

Die Schlammabbauleistung $\eta \cdot B_{TS}$ ist das Maß der Schmutzstoffmenge, die pro Gewichtseinheit der Organismenmasse aus dem Abwasser entfernt wird.

Für das vorliegende Abwasser und den sich ergebenden Belebtschlamm wurde versucht, den Zusammenhang zwischen Ablauf-BSB₅ einerseits und Schlammabbauleistung andererseits quantitativ darzustellen.

Im Abschnitt "Schlammbelastung" war ermittelt worden, daß die größte "Maximalatmung" 1,39 kg O₂/kg TS_R^{a.d} (Aktivitätsbeiwert $x = 1$) beträgt. Wird nun die Gültigkeit der Beziehung (auf BSB₅-Basis) $(SA/TS_R^a) = 0,50 (\eta \cdot B_{TS}^a) + 0,31$ nach Abb. 3-20 angenommen und die größte "Maximalatmung" in diese Beziehung eingesetzt, so ergibt sich eine mit der größten "Maximalatmung" korrespondierende größte Schlammabbauleistung $(\eta \cdot B_{TS}^a)_{\max} = 2,16 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS}_R^a \cdot d$.

Es ist nun bekannt, daß die Schlammabbauleistung als Maß für die Aktivität in der Michaelis-Menten-Gleichung angeschrieben werden kann. Diese lautet:

$$\eta \cdot B_{TS}^a = \left(\frac{S_{oMS} - S_{eMS}}{S_{oMS}} \right) \cdot B_{TS}^a = (\eta \cdot B_{TS}^a)_{\max} \frac{S_{eMS}}{S_m + S_{eMS}}$$

In Worten ausgedrückt: Die vorhandene Schlammabbauleistung errechnet sich aus der größten erzielbaren Schlammabbauleistung durch Multiplikation dieser mit einem Quotienten aus der BSB₅-Abflußkonzentration und der Summe aus BSB₅-Abflußkonzentration und einer konstanten S_m . Dabei ist S_m jene Abflußkonzentration, die bei fünfzig Prozent der größten

Schlammabbauleistung auftritt. Um nun die Michaelis-Menten-Gleichung in Zahlenwerten anschreiben zu können, muß S_m ermittelt werden. Hierfür wird eine Linearisierung nach Lineweaver-Burk (nach 61) durchgeführt. Die Michaelis-Menten-Gleichung lautet in der linearisierten Form:

$$\left(\frac{1}{\eta \cdot B_{TS}^a}\right) = \frac{S_m}{(\eta \cdot B_{TS}^a)_{\max}} \cdot \left(\frac{1}{S_{eMS}}\right) + \frac{1}{(\eta \cdot B_{TS}^a)_{\max}}$$

Abb. 3-14 In Abb. 3-14 ist $(1/\eta \cdot B_{TS}^a)$ über $(1/S_{eMS})$ aufgetragen. Wird die über die größte "Maximalatmung" errechnete größte Schlammabbauleistung eingetragen, so zeigt sich, daß sie sich ganz gut in die erwartete Gerade einfügt. S_m ist im Anstieg der Geraden enthalten. Es errechnet sich zu $S_m = 70 \text{ mg BSB}_5/1$. Die Michaelis-Menten-Gleichung lautet dann mit den Zahlenwerten:

$$\eta \cdot B_{TS}^a = 2,16 \cdot \frac{S_{eMS}}{70 + S_{eMS}}$$

Wird diese nach S_{eMS} aufgelöst, so ergibt sich:

$$S_{eMS} = 70 \cdot \frac{\eta \cdot B_{TS}^a}{2,16 - \eta \cdot B_{TS}^a}$$

Abb. 3-15 In Abbildung 3-15 sind die sich ergebende Kurve und die ermittelten Meßgrößen eingetragen. Die Kurve sollte für Vorhersagen über den Bereich der Messungen hinaus nicht verwendet werden.

ξ) Sauerstoffhaushalt

Bei aeroben biologischen Prozessen verbrauchen die Mikroorganismen Sauerstoff. Damit ein ausreichender O_2 -Gehalt im Belebungsbecken eingehalten wird, muß durch künstliche Sauerstoffzufuhr dem Sauer-

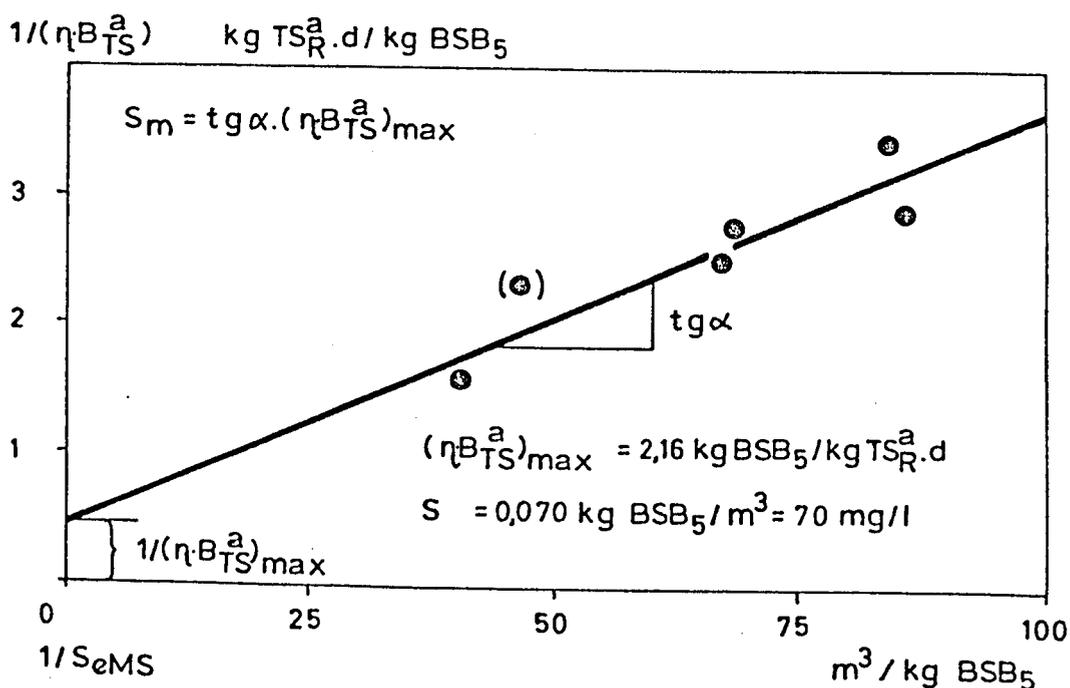


ABB. 3-14 AUSWERTUNG DER MESSGRÖSSEN NACH LINEWEAVER-BURK

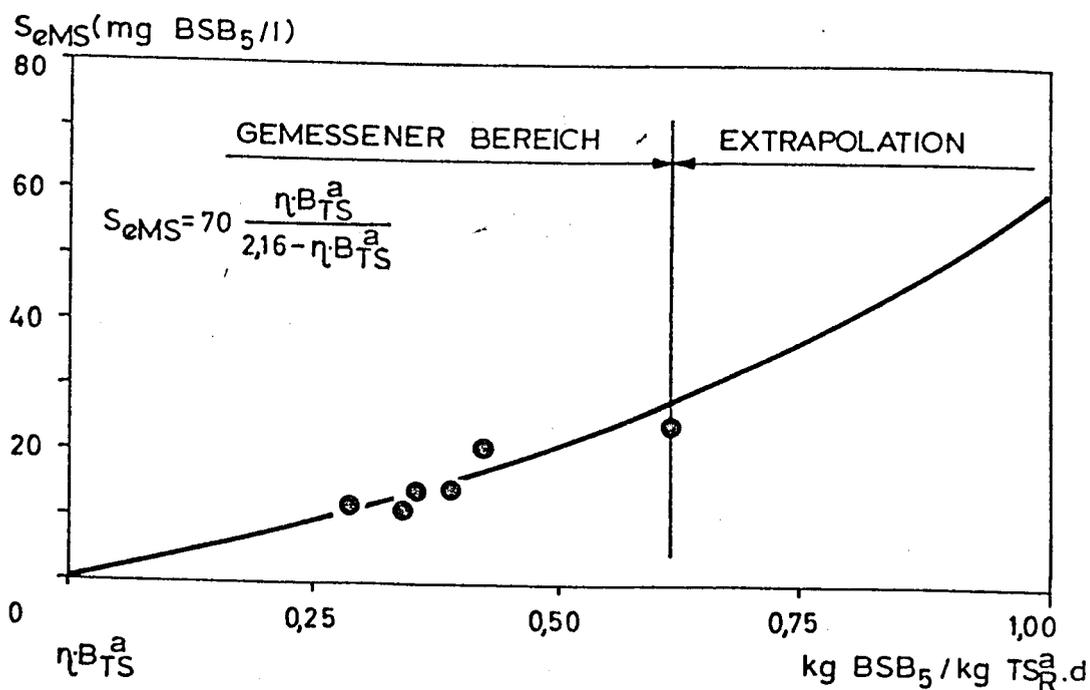


ABB. 3-15 ABLAUFKONZENTRATION ÜBER $\eta_{B_{TS}}^a$.

stoffverbrauch Rechnung getragen werden. Die Sauerstoffzufuhr erfordert im allgemeinen den größten Teil der Betriebskosten einer Belebungsanlage. Für die Abschätzung der Sauerstoffzufuhr ist die Kenntnis des Sauerstoffverbrauches der Mikroorganismen (48) erste Vorbedingung. Die Meßtechnik zur Ermittlung des Sauerstoffverbrauches ist bei Kayser (48, 49) dargelegt.

Wie schon im Abschnitt "Schlammbelastung" erwähnt, ermöglicht die Bestimmung der "Maximalatmung" die Ermittlung eines Anhaltswertes für die momentane Schlammaktivität.

Bei folgenden mittleren Belastungswerten für B_R und B_{TS} in der Versuchsanlage wurden durch unterschiedliche Abwasserzugaben z.B. am 1.9.1973 folgende Messungen erzielt:

$B_R = 0,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$,	$B_{TS} = 0,07 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$	$T = 17^\circ\text{C}$				
GA/TS _R (kg/kg.d)	0,071					
B_R im Gefäß $\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$	0,26	0,52	1,30	2,60	5,20	13,0
SA/TS _R (kg/kg.d)	0,110	0,132	0,195	0,242	0,272	0,294
$B_T = 0,52 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$,	$B_{TS} = 0,12 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$	$T = 17^\circ\text{C}$				
GA/TS _R (kg/kg.d)	0,068					
B_R im Gefäß $\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$	0,26	0,52	1,30	2,60	5,20	13,0
SA/TS _R (kg/kg.d)	0,115	0,145	0,218	0,279	0,330	0,357

Aus diesen Meßwerten und aus früheren Messungen durch Kayser und Von der Emde (49) geht hervor, daß bei steigender momentaner Belastung im Atmungsgefäß der Sauerstoffverbrauch asymptotisch einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert wird als Maß der momentanen Aktivität der Mikroorganismen angesehen. Um an Meßaufwand zu sparen, wird in der vorliegenden Arbeit der Ausdruck "Maximalatmung" für jene Atmung verwendet, die bei einer momentanen Raumbelastung

von etwa $B_R = 13-20 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und Schlammbelastung von $3-4 \text{ kg BSB}_5/\text{kg.d}$ (abhängig von der jeweiligen BSB_5 -Konzentration) auftritt.

Die erzielten gemittelten und auf $T = 20^\circ\text{C}$ bezogenen Meßgrößen sind in Abb. 3-16 über der mittleren Schlammbelastung $B_{\text{TS}} \text{ BSB}_5$ der Anlagen aufgetragen. Der Zweck dieser Auftragung und deren Korrelation wurde im Abschnitt "Schlammbelastung" erläutert.

Abb.
3-16

Abb.
3-17

In Abb. 3-17 sind die Zusammenhänge zwischen OV_R/TS_R ("Grundatmung", "Substratatmung") und $(\eta \cdot B_{\text{TS}} \text{ BSB}_5)$ zu erkennen. Auch in diesem Falle stellen die Meßgrößen auf $T = 20^\circ\text{C}$ mit Hilfe der Formel

$$OV_{R,20} = \frac{OV_{R,T}}{1,072^{20-T}}$$

bezogene Mittelwerte. Wird angenommen, daß die "Differenzatmung" mit $0,50 (\eta \cdot B_{\text{TS}} \text{ BSB}_5)$ ansteigt und daß die "Grundatmung" mit der "endogenen Atmung" übereinstimmt und deshalb eine belastungsunabhängige Größe ist, so folgt die "Substratatmung" - d.h. die gesamte spezifische Atmung, die bei Simulation des Belastungsfalles im Atmungsgefäß auftritt - zu $(SA/TS_R) = 0,50 (\eta \cdot B_{\text{TS}} \text{ BSB}_5) + 0,134$. Diese Korrelation ist, wie aus Abb. 3-17 ersichtlich, nicht sehr signifikant.

Abb.
3-18

In Abb. 3-18 sind die Zusammenhänge zwischen OV_R/TS_R und $(\eta \cdot B_{\text{TS}} \text{ TOC})$ aufgetragen. Die "Differenzatmung" korreliert wieder ganz gut mit der Schlammabbauleistung, und auch die "Substratatmung" läßt sich mit $(SA/TS_R) = 1,56 (\eta \cdot B_{\text{TS}} \text{ TOC}) + 0,075$ über der TOC-Schlammabbauleistung anschreiben.

Wird nun wie im Abschnitt "Schlammbelastung" der Begriff der "aktiven Trockensubstanz" eingeführt, so kann OV_R/TS_R^a über $(\eta \cdot B_{\text{TS}}^a \text{ COD})$, $(\eta \cdot B_{\text{TS}}^a \text{ BSB}_5)$ und $(\eta \cdot B_{\text{TS}}^a \text{ TOC})$ aufgetragen werden.

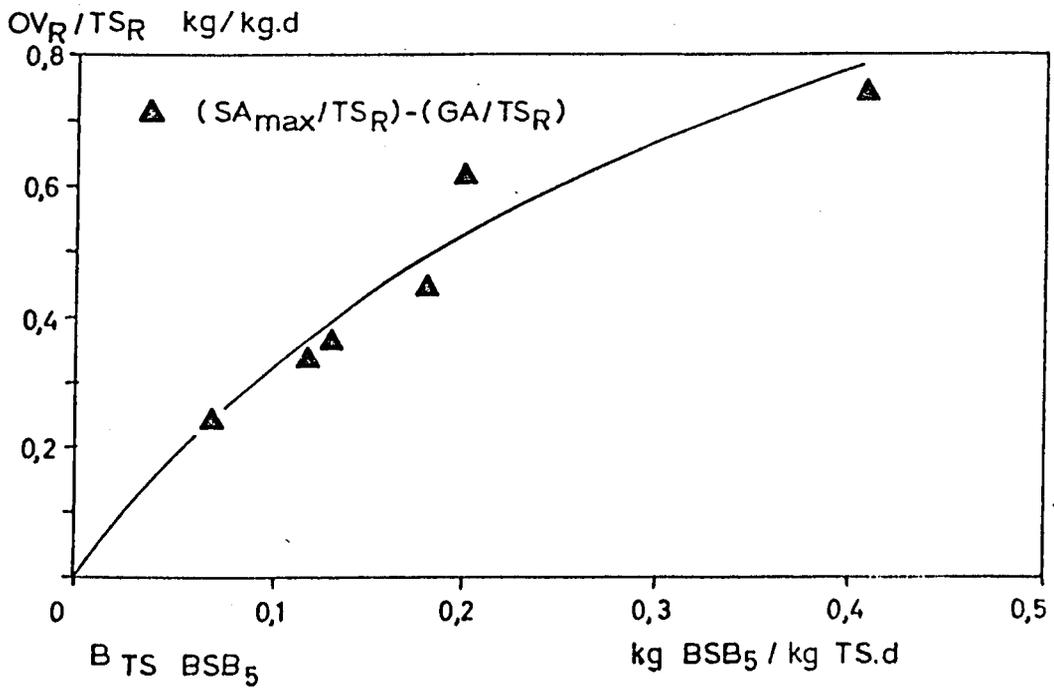
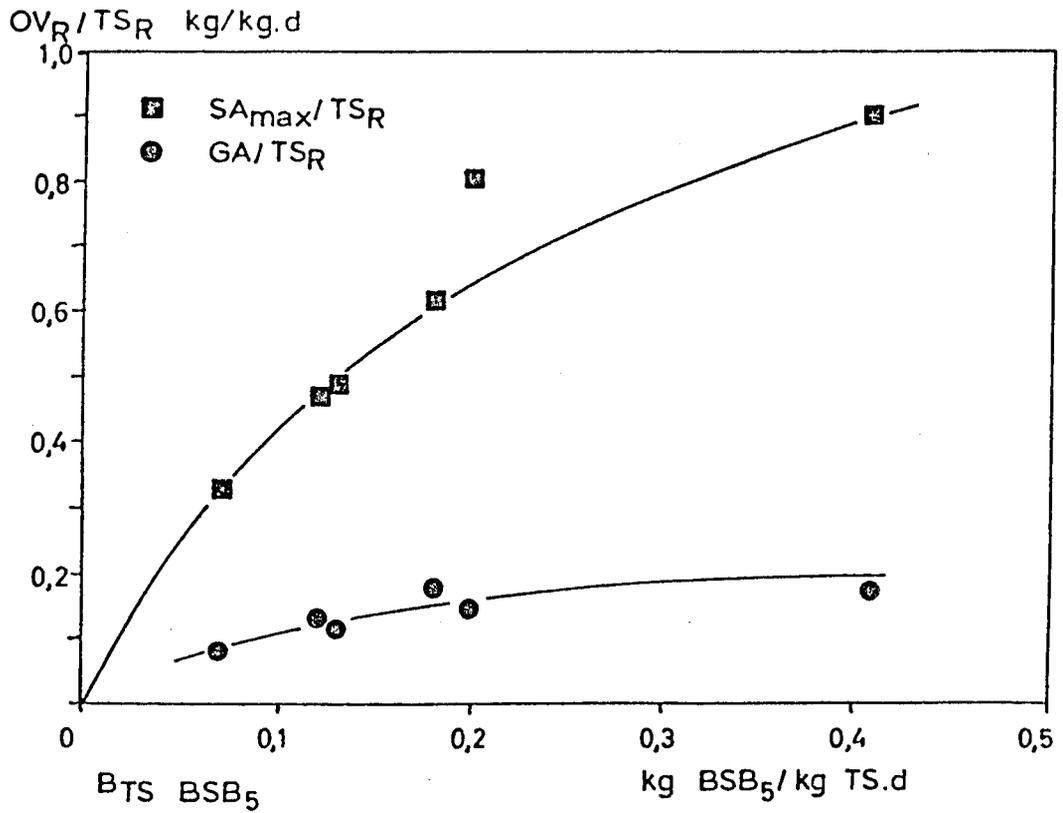
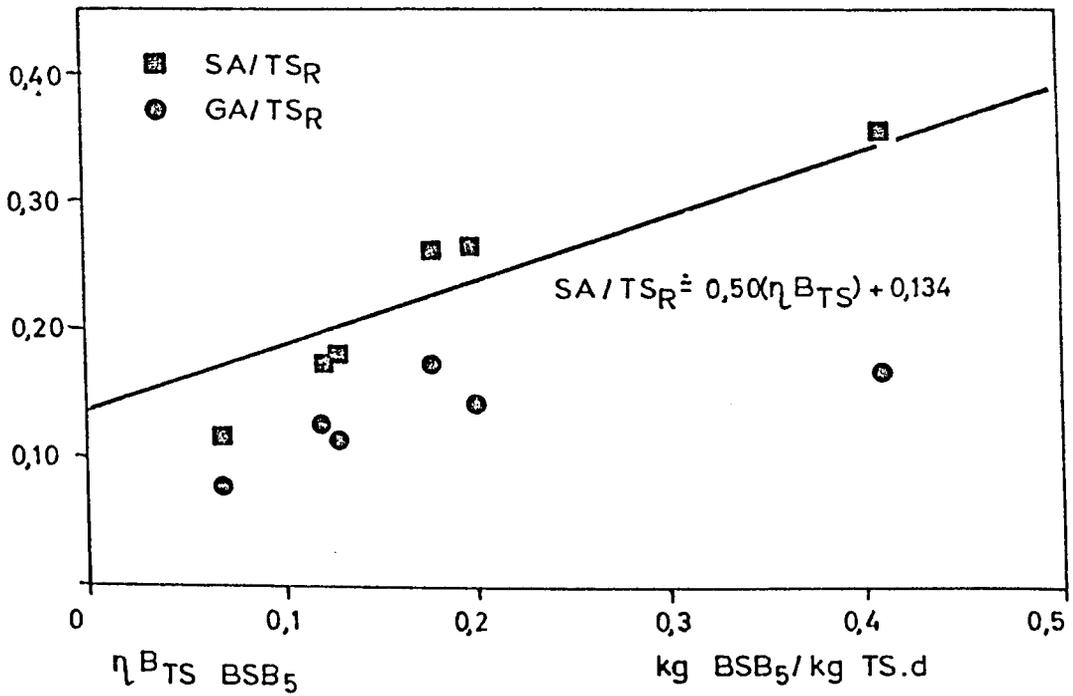


ABB.3-16 „MAXIMAL-“ & „MAXIMALE DIFFERENZATMUNG“ ÜBER B_{TS} .

OV_R/TS_R kg/kg.d



OV_R/TS_R kg/kg.d

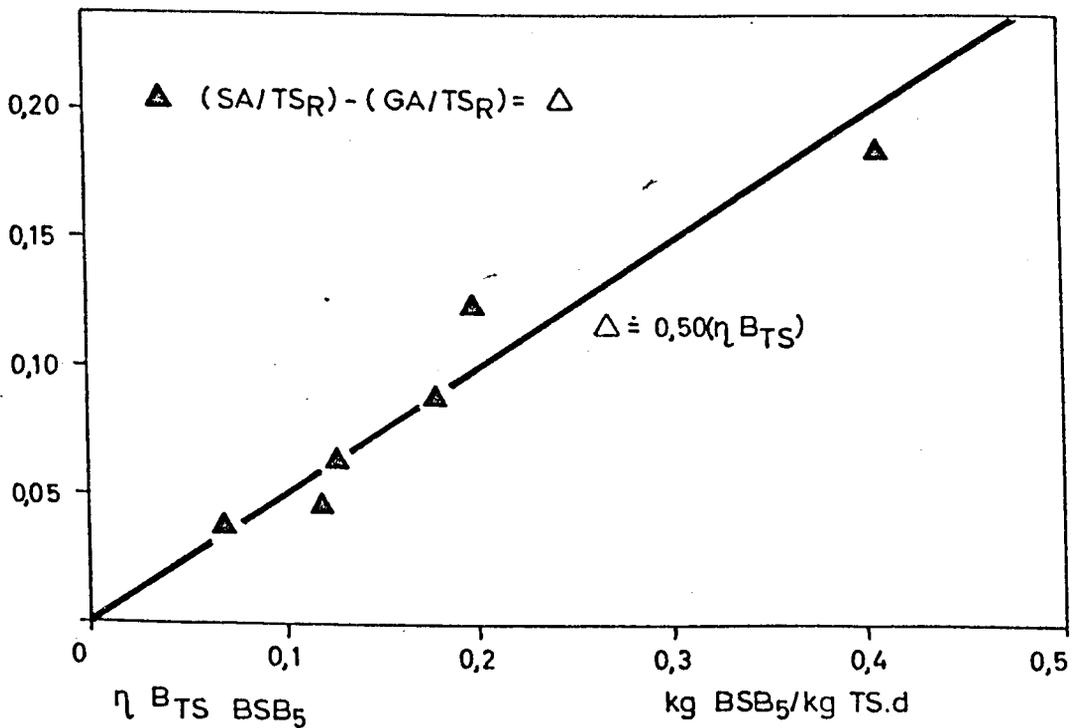


ABB.3-17 SPEZIFISCHE ATMUNGEN ÜBER DER BSB₅-SCHLAMMABBAU - LEISTUNG.

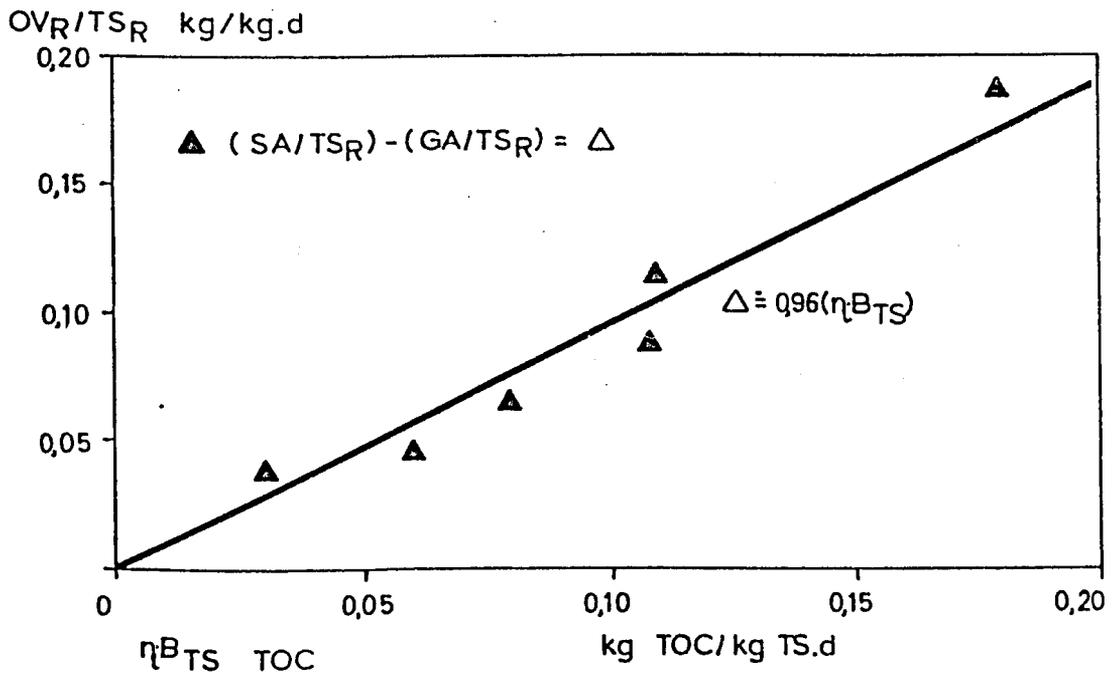
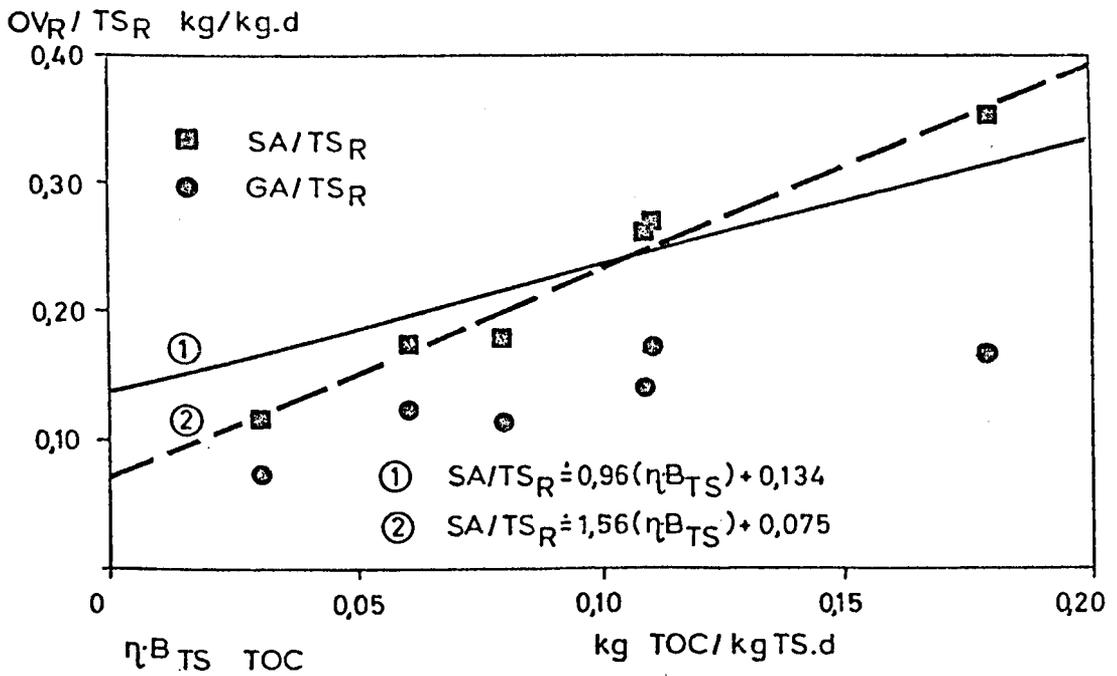


ABB.3-18 SPEZIFISCHE ATMUNGEN ÜBER
 DER TOC - SCHLAMMABBAU -
 LEISTUNG.

Abb. 3-19
3-20
3-21

Wie aus den zugehörigen Abbildungen (3-19, 3-20 und 3-21) hervorgeht, schwanken die Werte für die "Grundatmung" verhältnismäßig stark, aber sie schwanken um einen mittleren, von der Schlammabbauleistung unabhängigen Wert. Dies läßt darauf schließen, daß die so errechnete spezifische "Grundatmung" mit der "endogenen Atmung" der kinetischen Formulierungen in der Abwassertechnik (z.B. 9, 22, 29) übereinstimmt. Die gemessene "Differenzatmung" korreliert signifikant um einen konstanten Anstieg. Dies läßt darauf schließen, daß diese Atmungsdifferenz auf den sofortigen Abbau eines gelösten Substrates zurückzuführen ist.

Abb. 3-22

In Abb. 3-22 sind über der BSB_5 -Schlammabbauleistung die spezifischen Sauerstoffverbräuche für die aus Abb. 3-17, Abb. 3-18 (nach Umrechnung, Vergleiche Abschnitt "Überschußschlammanfall") und Abb. 3-20 (Sauerstoffverbrauch auf "aktive Trockensubstanz" bezogen, Umrechnung auf TS_R und $\eta \cdot B_{TS}$) ermittelten Gleichungen eingezeichnet. Die eingetragenen Meßpunkte und die von der Korrelation über die "aktive Trockensubstanz" stammende Kurve stimmen recht gut überein.

Die Gleichung für den spezifischen Sauerstoffverbrauch, bezogen auf die Schlammabbauleistung, lautet:

$$OV_R/TS_R = a' \cdot \eta \cdot B_{TS} + b'$$

Wird sie durch $\eta \cdot B_{TS}$ dividiert, so entsteht:

$$OV_R/\eta \cdot B_{TS} = a' + b'/\eta \cdot B_{TS}$$

Abb. 3-23

Für dieselben Ausgangsgleichungen wie in Abb. 3-22 wurde nun diese Umwandlung vorgenommen. Das Ergebnis und die zugehörigen Meßpunkte sind in Abb. 3-23 eingetragen. Aus dieser Auftragung wird die gute Übereinstimmung zwischen der Vorhersage (Ermittlung über die "aktive Trockensubstanz") und den Messungen ersichtlich.

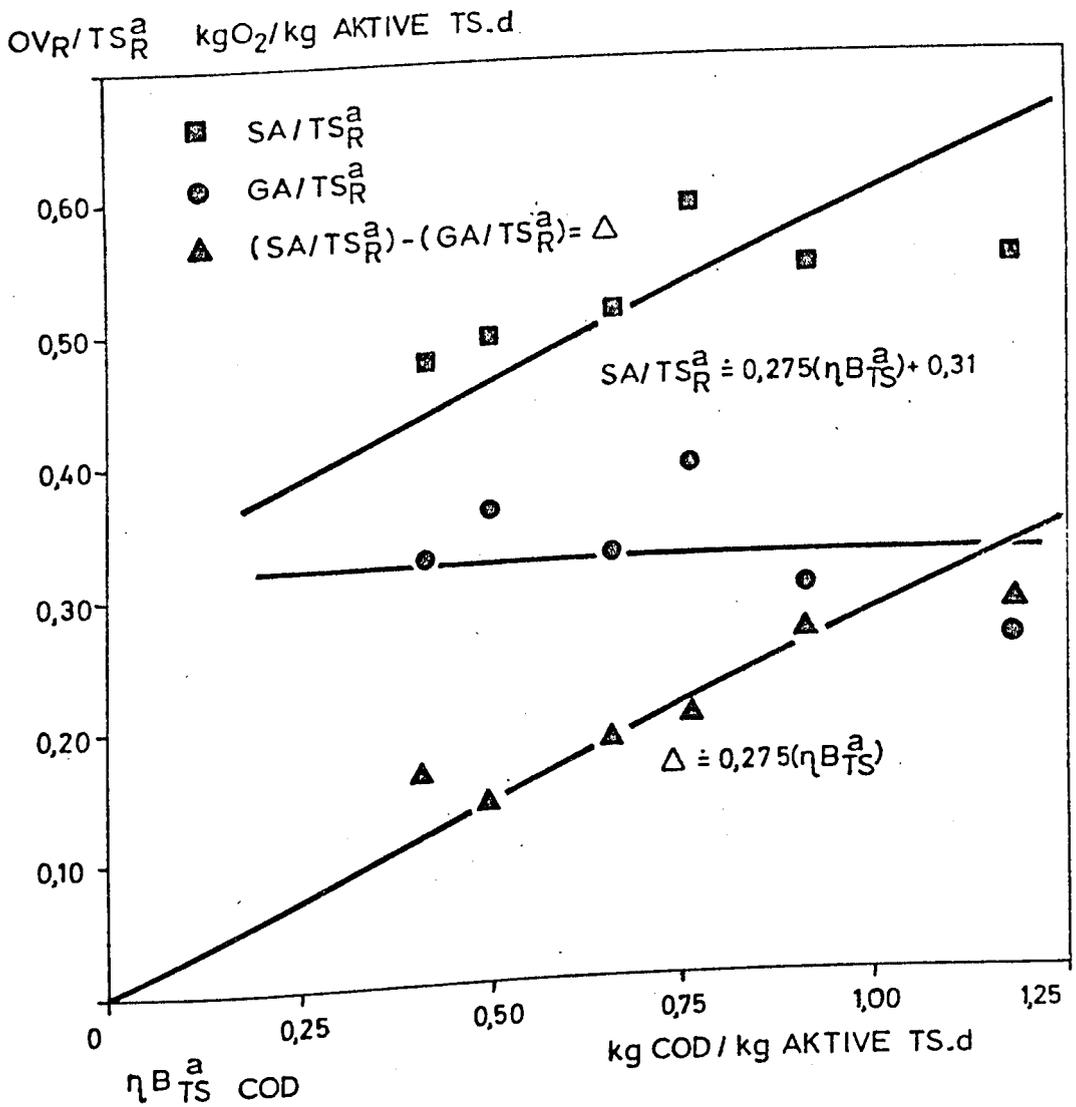


ABB.3-19 ÄTMUNGEN UND COD-ABBAU
BEZOGEN AUF AKTIVE TROCKEN-
SUBSTANZ.

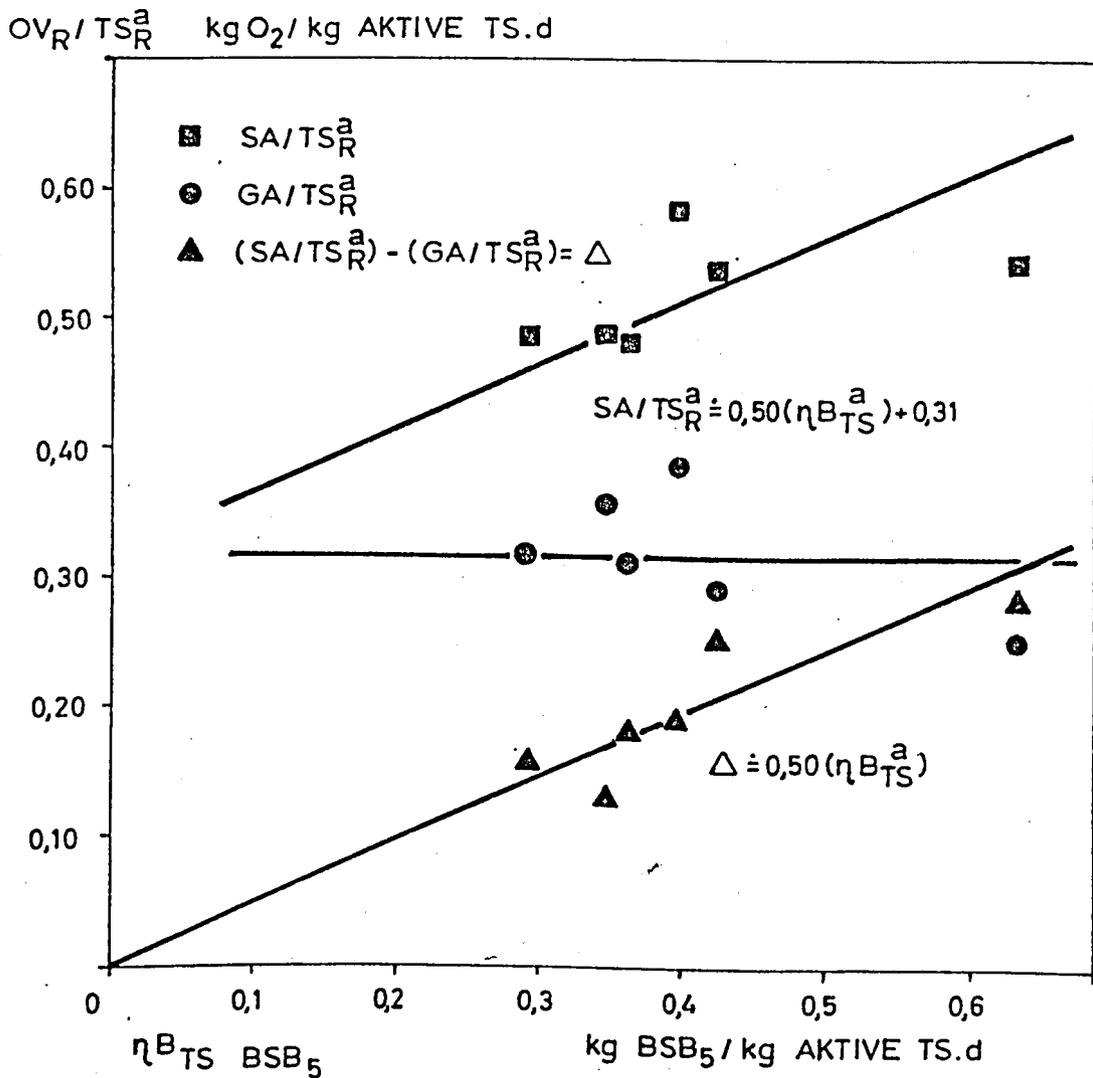


ABB.3-20 ATMUNGEN UND BSB₅-ABBAU
BEZOGEN AUF AKTIVE
TROCKENSUBSTANZ.

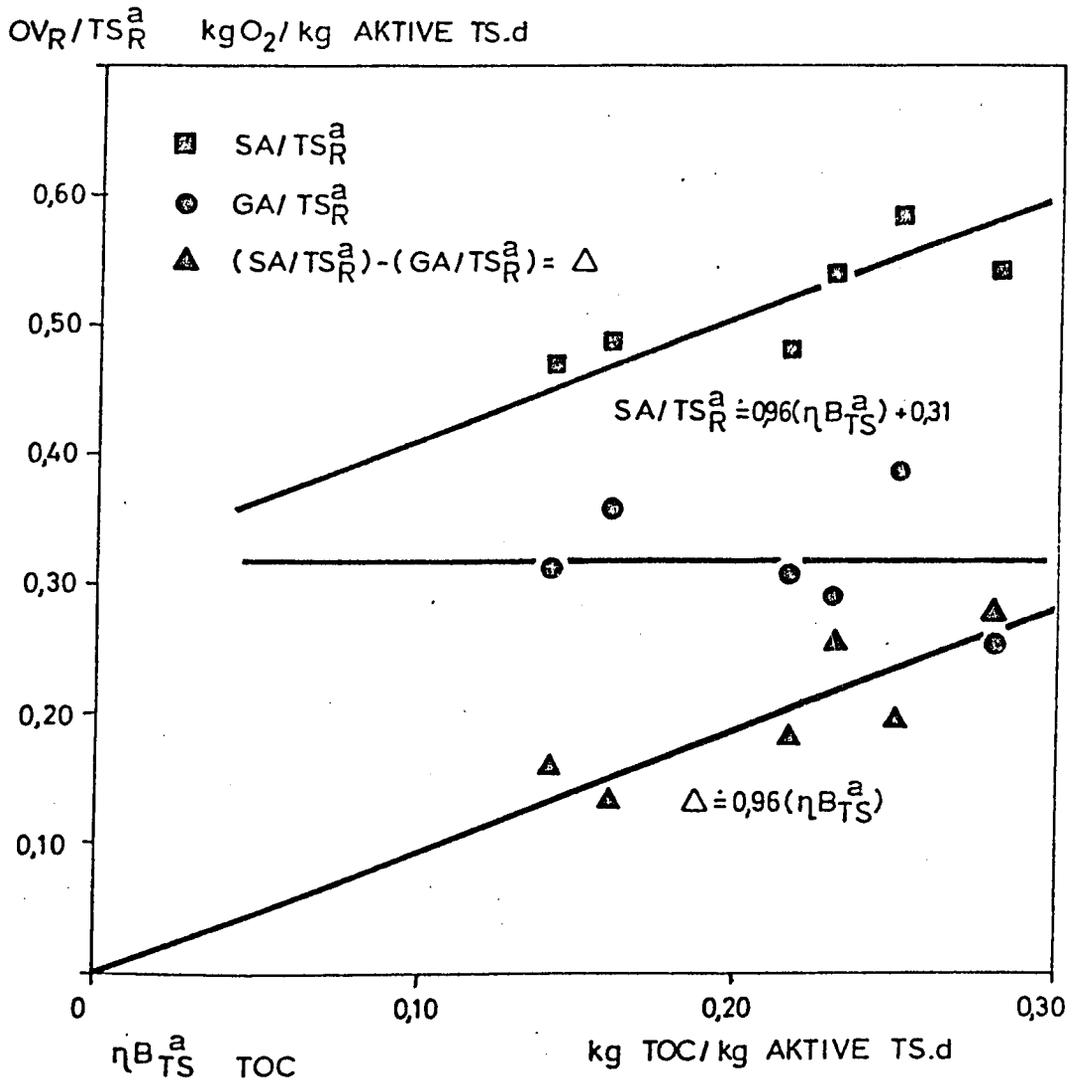


ABB.3-21 ATMUNGEN UND TOC-ABBAU
BEZOGEN AUF AKTIVE
TROCKENSUBSTANZ.

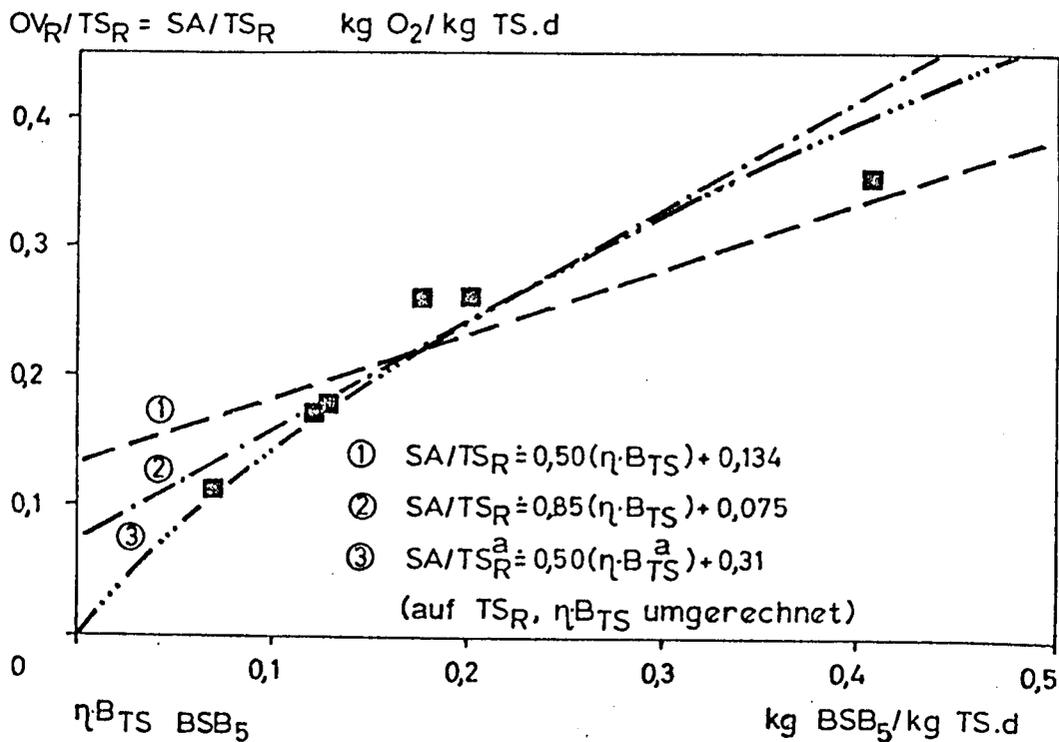


ABB. 3-22 OV_R/TS_R ÜBER $\eta \cdot B_{TS} \text{ BSB}_5$.
 MESSPUNKTE UND GLEICHUNGEN.

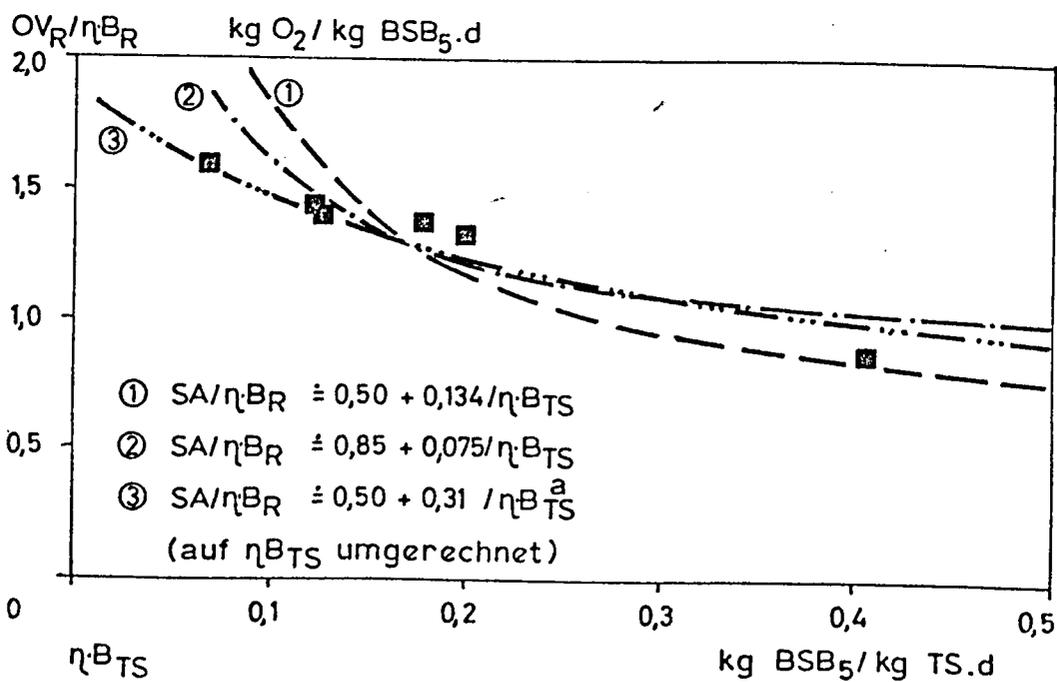


ABB. 3-23 $OV_R/\eta B_R$ ÜBER $\eta \cdot B_{TS} \text{ BSB}_5$.
 MESSPUNKTE UND GLEICHUNGEN.

η) Überschußschlamm-, Gesamtschlammfall

Wie schon erwähnt, war es aus meßtechnischen Gründen nicht möglich, den Überschußschlammfall zu ermitteln. Auf Grund der Sauerstoffverbrauchsmessungen kann jedoch auch der Überschußschlammfall abgeschätzt werden. Unter "Überschußschlamm" wird hier jene Menge an Biomasse (Zusammensetzung ungefähr $C_5H_7NO_2$, nach 54) verstanden, die durch die Tätigkeit der Mikroorganismen gebildet wird. Der Einfluß von biochemisch inerten ungelösten Stoffen muß gesondert berücksichtigt werden.

Die folgenden Gleichungen können angeschrieben werden:

$$OV_R/TS_R = a' \cdot \eta \cdot B_{TS} + b'$$

$$US_R/TS_R = a \cdot \eta \cdot B_{TS} - b$$

Wird nun sowohl die spezifische Überschußschlammproduktion als auch die spezifische Atmung in Sauerstoffeinheiten (BSB_{20} bzw. COD) ausgedrückt, und wird berücksichtigt, daß dann $b = b'$ gilt, so wird durch Addition der beiden Gleichungen folgende Beziehung erhalten:

$$OV_R/TS_R + US_R/TS_R = (a_{COD, COD} + a'_{COD}) \cdot \eta \cdot B_{TS}$$

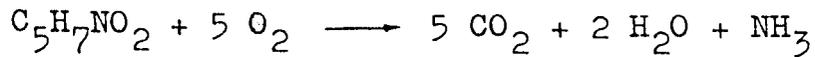
Die Basis der Überlegungen ist, daß das zufließende Substrat etwa den gleichen Gehalt an Sauerstoff hat wie die gebildete Biomasse. Unter dieser Annahme wird der gesamte im Prozeß verbrauchte Sauerstoff zu CO_2 veratmet, d.h. der von den Mikroorganismen veratmete Sauerstoff (und im Meßgefäß ermittelte Sauerstoffverbrauch) wird nicht zur Bildung von Zellmasse verwendet.

Da nun nach der Vorstellung, die für Bilanzbildungen verwendet wird, $OV_R/TS_R + US_R/TS_R = \eta \cdot B_{TS}$ ist, folgt $a_{COD, COD} + a'_{COD} = 1$.

Ist somit a'_{COD} ermittelt, so kann auch $a_{\text{COD, COD}}$ (als Sauerstoffäquivalent auf COD-Basis, mit $a_{\text{COD, COD}}$ gekennzeichnet) errechnet werden.

Ist a' für eine andere Substratgröße (BSB_5 , TOC) bekannt, so wird a' in ein äquivalentes a'_{COD} anhand der Verhältniszahlen der abgebauten Schmutzstofffrachten umgewandelt und aus a'_{COD} $a_{\text{COD, COD}}$ ermittelt.

Die Einheit des Überschussschlammes läßt sich anhand der folgenden Bilanz in ein Sauerstoffäquivalent umwandeln:



Aus den Molgewichten folgt, daß 1,00 g Überschussschlamm 1,42 g O_2 (bzw. COD) äquivalent ist.

Mit Hilfe dieses Umrechnungsfaktors lassen sich nun $a_{\text{COD, COD}}$ und b_{COD} bzw. b' als Überschussschlammäquivalente darstellen.

Es wird $b_{\text{COD}} = b' = 1,42 b_{\text{US}}$ und $a_{\text{COD, COD}} = 1,42 a_{\text{US, COD}}$.

Da sich in der Abwassertechnik das Arbeiten mit dem BSB_5 eingebürgert hat und die meisten Darstellungen sich auf diesen beziehen, ist $a_{\text{US, COD}}$ in $a_{\text{US, BSB}_5}$ umzuwandeln. Auch dies wird mittels der Verhältniszahlen der abgebauten Schmutzstofffrachten durchgeführt.

Nachdem nun alle Grundlagen zur Berechnung der Überschussschlammproduktion aus Sauerstoffverbrauchsmessungen aufgeführt sind, erfolgt die Ermittlung für das gegebene Zahlenmaterial.

a) Verhältniszahlen aus den Konzentrationen der abgegebenen Schmutzstoffe

Diese wurden durch Bildung der gewichteten Mit-

tel aus den Werten der Tabellen 3-4, 3-5 und 3-6 errechnet.

Die Ergebnisse:

$$\Delta \text{COD} / \Delta \text{TOC} = 3,31$$

$$\Delta \text{COD} / \Delta \text{BSB}_5 = 1,85$$

$$\Delta \text{BSB}_5 / \Delta \text{TOC} = 1,79$$

Nach den Überlegungen zur Umwandlung von Kohlenstoffverbindungen bei der Oxidation wird in allen jenen Fällen, in denen für jedes C-Atom ein Mol O_2 erforderlich wird, der theoretische Umwandlungsfaktor $\Delta \text{COD} / \Delta \text{TOC} = 2,67$ betragen.

Dies wurde in den folgenden Umrechnungen vorausgesetzt, da auch die Oxidation von Überschußschlamm mit der Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ dieser Bedingung unterliegt.

Der Unterschied zwischen der theoretischen Annahme und dem gemessenen Wert kann auf die Oxidation anorganischen Materials bei der COD-Kochung rückgeführt werden.

Das Verhältnis $\Delta \text{COD} / \Delta \text{BSB}_5 = 1,85$, das etwa dem Verhältnis $\Delta \text{BSB}_{20} / \Delta \text{BSB}_5$ entsprechen sollte, ist für die vorliegenden biochemisch im Belebungsverfahren umgewandelten Inhaltsstoffe ebenfalls als hoch anzusprechen.

Wird von einem Verhältnis $\Delta \text{COD} / \Delta \text{TOC} = 2,67$ ausgegangen und angenommen, daß die Messungen für den TOC richtig sind, so kann ein $\Delta \text{COD}_{\text{org}}$ errechnet werden, das kleiner als ΔCOD aus den Messungen ist. Für $\Delta \text{COD}_{\text{org}} / \Delta \text{BSB}_5$ ergibt sich der Wert 1,50; dieser entspricht einer Erfahrungsgröße und wird in den folgenden Berechnungen verwendet.

- b) Aus den Differenzatmungen und der Annahme, daß die "Grundatmung" von η B_{TS} unabhängig ist, können Zahlenwerte für a_{US, BSB_5} und b ermittelt werden:

$$a'_{COD} = 0,275$$

$$a_{COD, COD} = 0,725 \quad a_{US, BSB_5} = 0,725 \cdot \frac{1,50}{1,42} = 0,76$$

$$a'_{BSB_5} = 0,50 \quad a'_{COD} = 0,50 \cdot \frac{1}{1,50} = 0,33$$

$$a_{COD, COD} = 0,67 \quad a_{US, BSB_5} = 0,67 \cdot \frac{1,50}{1,42} = 0,71$$

$$a'_{TOC} = 0,96 \quad a'_{COD} = 0,96 \cdot \frac{1}{2,67} = 0,36$$

$$a_{COD, COD} = 0,64 \quad a_{US, BSB_5} = 0,64 \cdot \frac{1,50}{1,42} = 0,68$$

$$b' = 0,134 \quad b = \frac{0,134}{1,42} = 0,094$$

$US = 0,72 \cdot \eta \cdot B_R - 0,094 \cdot TS_R$ folgt aus dieser Ermittlung.

- c) Aus einer Geradengleichung der Form $OV/TS_R = 1,56 \eta B_{TS} TOC + 0,075$.

Diese Gerade tritt auf, wenn nur die "Substrat-atmung" in Abb. 3-18 ausgewertet wird. Die Gerade ist strichliert eingezeichnet. Die Größen folgen zu:

$$a'_{TOC} = 1,56 \quad a'_{COD} = 1,56 \cdot \frac{1}{2,67} = 0,585$$

$$a_{COD, COD} = 0,415 \quad a_{US, BSB_5} = 0,44$$

$$b' = 0,075 \quad b = \frac{0,075}{1,42} = 0,053$$

$US = 0,44 \cdot \eta \cdot B_R - 0,053 \cdot TS_R$ ist die Gleichung, die sich in diesem Falle ergibt.

- d) Bei Bezug auf die aktive Substanz ändert sich im Vergleich zu b) nur b. Dieses errechnet sich zu

$$b = \frac{0,31}{1,42} = 0,22.$$

$US = 0,72 \cdot \eta \cdot B_R - 0,22 \cdot TS_R^a$ ist die Gleichung.

Abb. 3-24 Die ermittelten Beziehungen sind in Abb. 3-24 als US_R/TS_R über $\eta \cdot B_{TS}$ aufgetragen. Für die Fälle b) und c) ergeben sich Gerade, für den Fall d) entsteht durch die Umrechnung eine gekrümmte Kurve.

Abb. 3-25 In Abb. 3-25 sind die Beziehungen als $US_R/\eta \cdot B_R$ über $\eta \cdot B_{TS}$ aufgetragen. Auch in dieser Abbildung mußte für den Fall d) eine Umrechnung von $\eta \cdot B_{TS}^a$ auf $\eta \cdot B_{TS}$ vorgenommen werden.

Die Formeln für den Überschussschlammanfall haben bisher nur den Zuwachs an Biomasse berücksichtigt, wobei angenommen worden war, daß keine Feststoffe das Nachklärbecken verlassen.

Diese Annahmen treffen in Wirklichkeit nicht zu; die angegebenen Formeln bedürfen einer Erweiterung. Folgende Punkte werden zusätzlich berücksichtigt:

- a) Das zufließende Abwasser enthält Feststoffe (X_o , mg/l). Diese sind abbauresistent.
- b) Aus dem Nachklärbecken fließen Feststoffe ab (X_e , mg/l).

Es ergibt sich dann als Formel für die Feststoffbilanz ("Gesamtschlammanfall, auf die Raumeinheit bezogen" = GS_R):

$$\begin{aligned} GS_R \cdot V &= Q \cdot (X_o - X_e) + US_R \cdot V = \\ &= Q \cdot X_o - Q \cdot X_e + V \cdot (a \cdot \eta \cdot B_R - b \cdot TS_R) \end{aligned}$$

Da die gemessenen Atmungen am besten zu der Kurve passen, die über den "aktiven Teil" von TS_R ermittelt wurden, so werden nur diese in den weiteren Formulierungen verwendet.

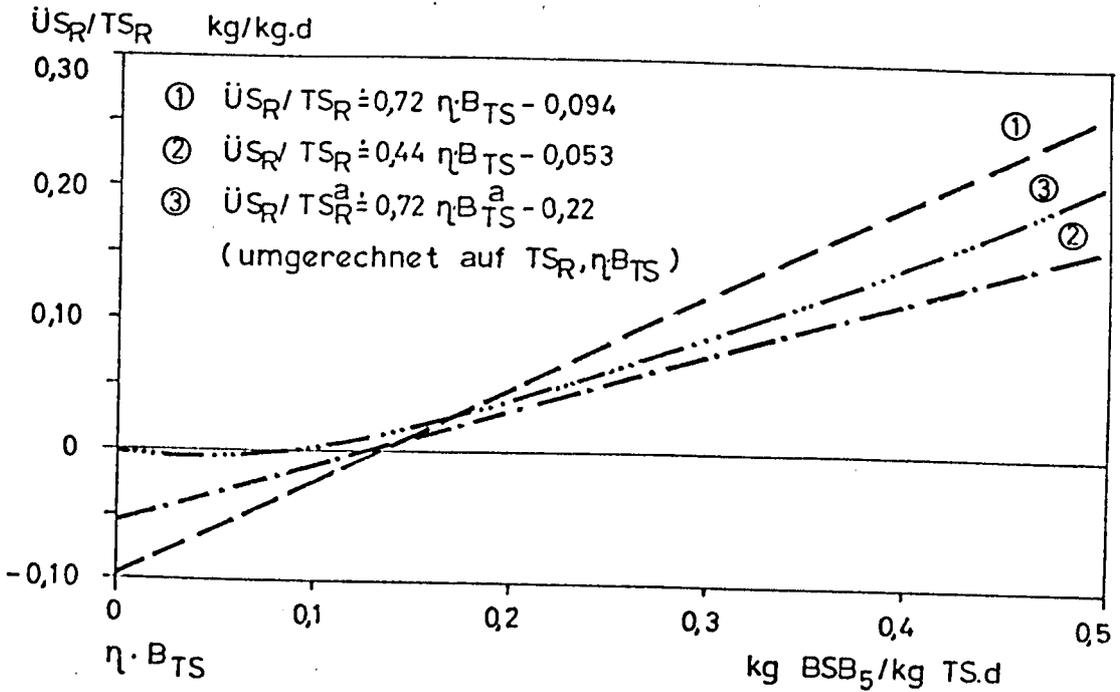


ABB.3-24 ÜBERSCHUSSSCHLAMMANFALL
AUF TS_R BEZOGEN, ÜBER $\eta \cdot B_{TS}$.

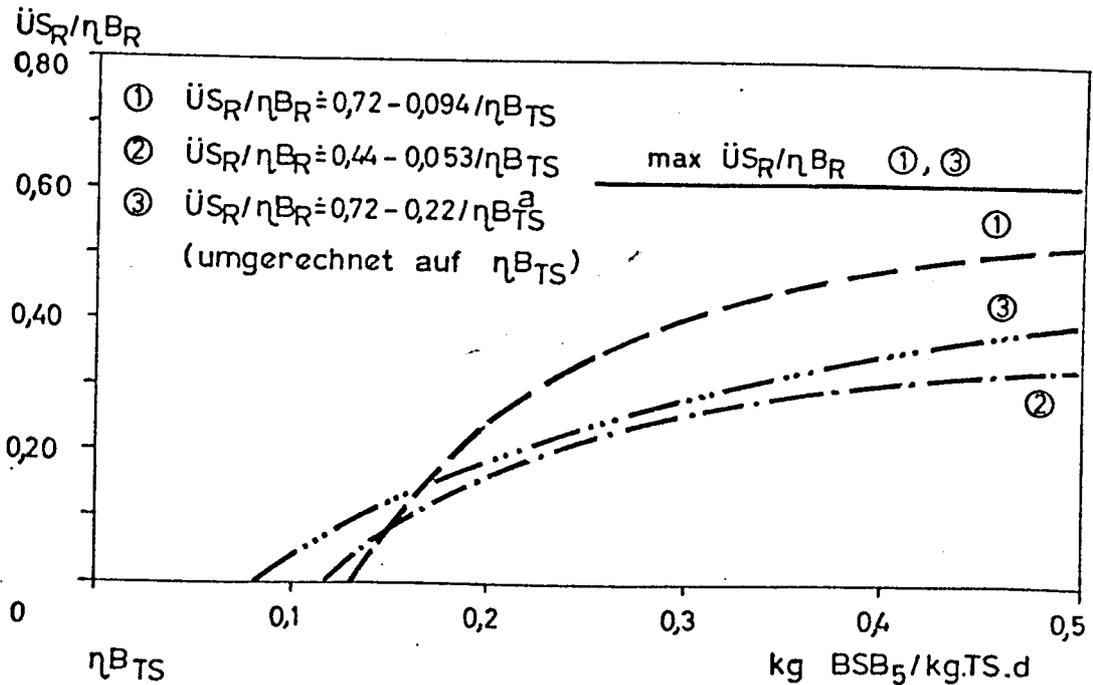


ABB.3-25 ÜBERSCHUSSSCHLAMMANFALL, AUF
BSB₅-ABBAU BEZOGEN, ÜBER $\eta \cdot B_{TS}$.

Für die Formulierung von GS_R/TS_R ergibt sich:

$$\begin{aligned} GS_R/TS_R^a &= \frac{(X_o - X_e)}{t \cdot TS_R^a} + a \cdot \eta \cdot B_{TS}^a - b \\ &= \frac{(X_o - X_e)}{t \cdot TS_R^a} + \dot{U}_{S_R}/TS_R^a \end{aligned}$$

Abb. 3-26 In Abb. 3-26 sind die auf TS_R und ηB_{TS} bezogenen und für $X_o = 140 \text{ mg/l}$, $X_e = 40 \text{ mg/l}$ errechneten Kurven aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß im Bereich der Schlammstabilisierung ($\eta \cdot B_{TS} \sim 0,1 \text{ kg/kg.d}$) sich der Gesamtschlammfall vorwiegend aus den zufließenden Feststoffen zusammensetzt, während bei $\eta \cdot B_{TS}$ von etwa $0,4 \text{ kg/kg.d}$ die zufließenden Feststoffe nur etwa ein Drittel des Gesamtschlammfalles ausmachen.

Die Umwandlung von $GS_R/\eta B_R$ folgt zu:

$$\begin{aligned} GS_R/\eta \cdot B_R &= \frac{(X_o - X_e)}{\eta \cdot S_{OMS}} + \dot{U}_{S_R}/\eta \cdot B_R = \\ &= \frac{(X_o - X_e)}{(S_{OMS} - S_{eMS})} + a - b/\eta \cdot B_{TS}^a \end{aligned}$$

Abb. 3-27 In Abb. 3-27 sind die auf ηB_{TS} bezogenen und für $X_o = 140 \text{ mg/l}$, $X_e = 40 \text{ mg/l}$ errechneten Kurven aufgetragen. Die Folgerungen sind ähnlicher Art wie die aus Abb. 3-26 gezogenen.

Zusammenfassend ist zum Überschußschlammfall zu sagen, daß die getroffenen Feststellungen Arbeitshypothesen sind. Aus meßtechnischen Gründen konnten sie in der vorliegenden Arbeit durch Messungen nicht bestätigt werden.

3) Belebter Schlamm

Die biologische Zusammensetzung des belebten Schlammes wird vom Abwasser und den Lebensbedingungen im

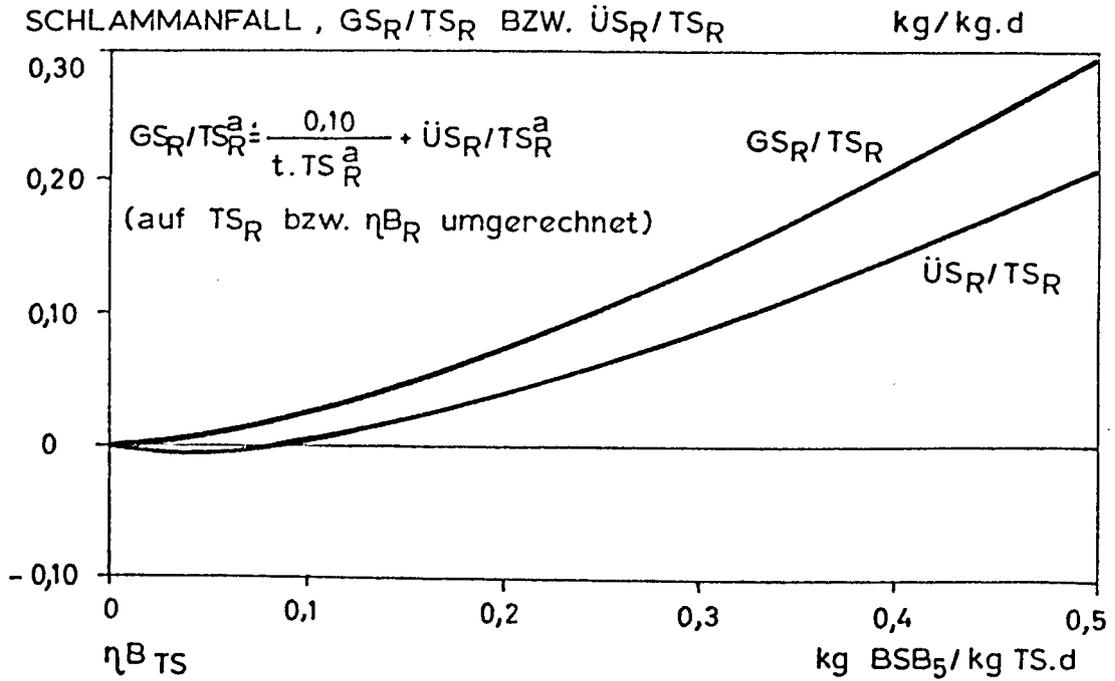


ABB. 3-26 GESAMTSCHLAMMANFALL, AUF TS_R BEZOGEN, ÜBER η^B_{TS} .

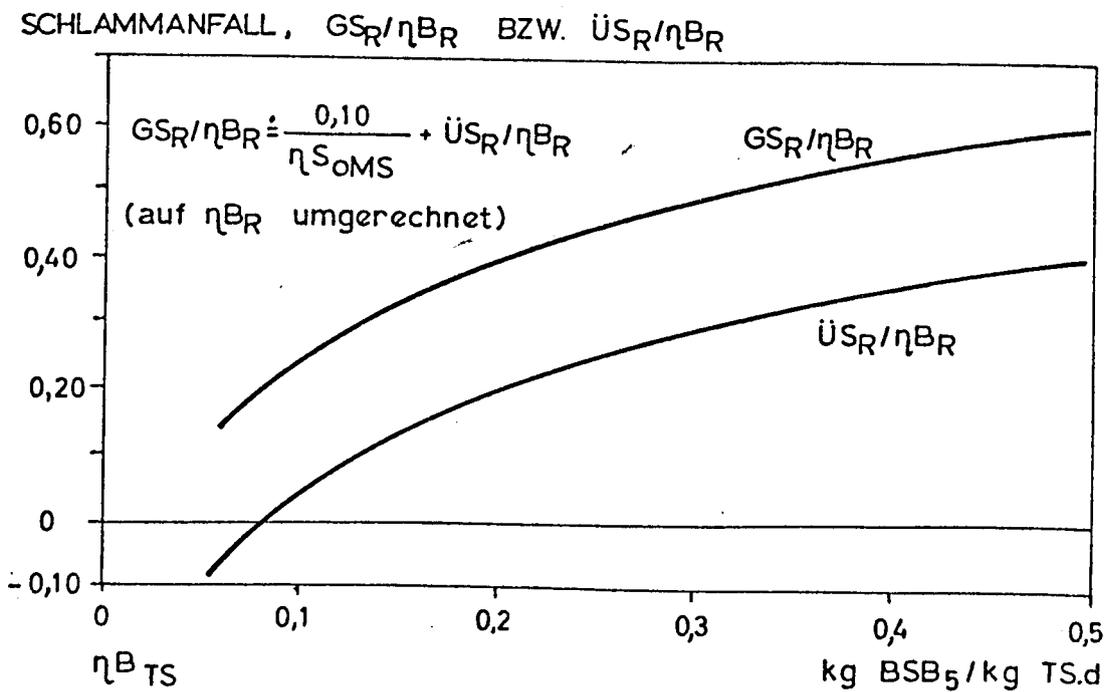


ABB. 3-27 GESAMTSCHLAMMANFALL, AUF η^B_R BEZOGEN, ÜBER η^B_{TS} .

Belebungsbecken (Belastung, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Nährstoffe, pH-Wert etc.) bestimmt.

Für jede der beiden Anlagen wurde für jeden Beschickungszeitraum eine mikroskopische Untersuchung durchgeführt.

$$t = 2 \text{ d } (B_R \text{ BSB}_5 = 0,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}, B_{TS} \text{ BSB}_5 = 0,067 \text{ kg/kg} \cdot \text{d})$$

Für die niedere Belastung typisch lockere Struktur. Der Schlamm bildete einzelne kleine Flocken, die überwiegend aus Bakterien bestanden. An Indikatororganismen waren *Aspidisca* und Borstenwürmer vertreten. Geringer Anteil an fadenförmigen Organismen.

$$t = 1 \text{ d } (B_R \text{ BSB}_5 = 0,52 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}, B_{TS} \text{ BSB}_5 = 0,12 \text{ kg/kg} \cdot \text{d})$$

Schlammstruktur wie vor. An Indikatororganismen waren zahlreiche Ciliaten der Gattung *Aspidisca*, Borstenwürmer, aber auch weitere Mikroorganismen wie *Lionotus*, *Vorticella*, Sauginfusorien und Rädertierchen vertreten. Geringer Anteil an fadenförmigen Organismen (Abb. 3-28).

Abb.
3-28

$$t = 3/4 \text{ d } (B_R \text{ BSB}_5 = 0,77 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}, B_{TS} \text{ BSB}_5 = 0,13 \text{ kg/kg} \cdot \text{d})$$

Die Flockenstruktur des Schlammes änderte sich dahingehend, daß vermehrt fadenförmige Organismen auftraten. An Indikatororganismen waren sehr zahlreich *Aspidisca*, einige Amöben und *Lionotus* und vereinzelt Rädertierchen zu erkennen.

$$t = 1/2 \text{ d } (B_R \text{ BSB}_5 = 0,98 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}, B_{TS} \text{ BSB}_5 = 0,18 \text{ kg/kg} \cdot \text{d})$$

Im Vergleich zu $t = 3/4 \text{ d}$ etwas mehr an fadenförmigen Organismen. Sehr zahlreich *Aspidisca*, aber auch Rädertierchen und Amöben ($\varnothing 50 - 100 \mu$), vereinzelt *Vorticella*.

$$t = 1/2 \text{ d } (B_R \text{ BSB}_5 = 1,12 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}, B_{TS} \text{ BSB}_5 = 0,20 \text{ kg/kg} \cdot \text{d})$$

wie vor, jedoch noch mehr an fadenförmigen Organismen.

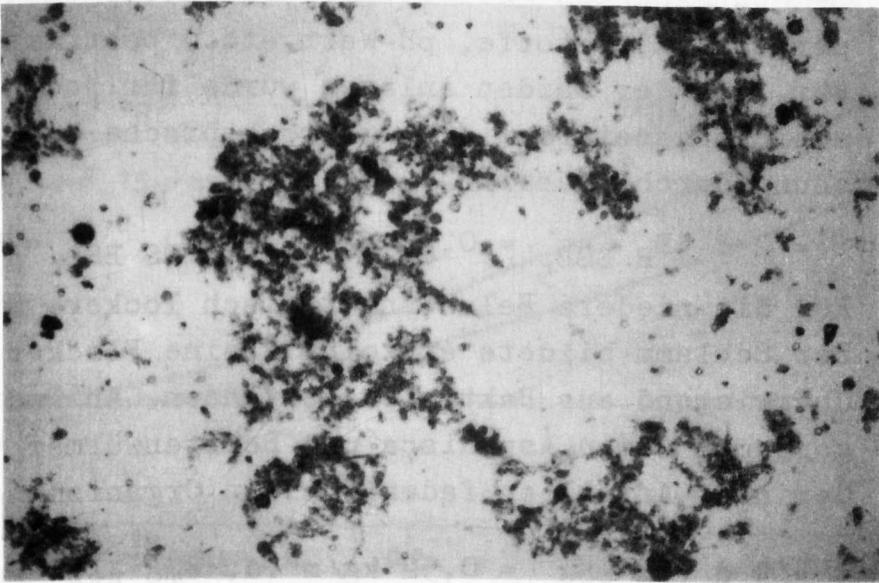


Abb. 3-28 (a) Überblick über den Belebtschlamm
Endvergrößerung 70-fach linear

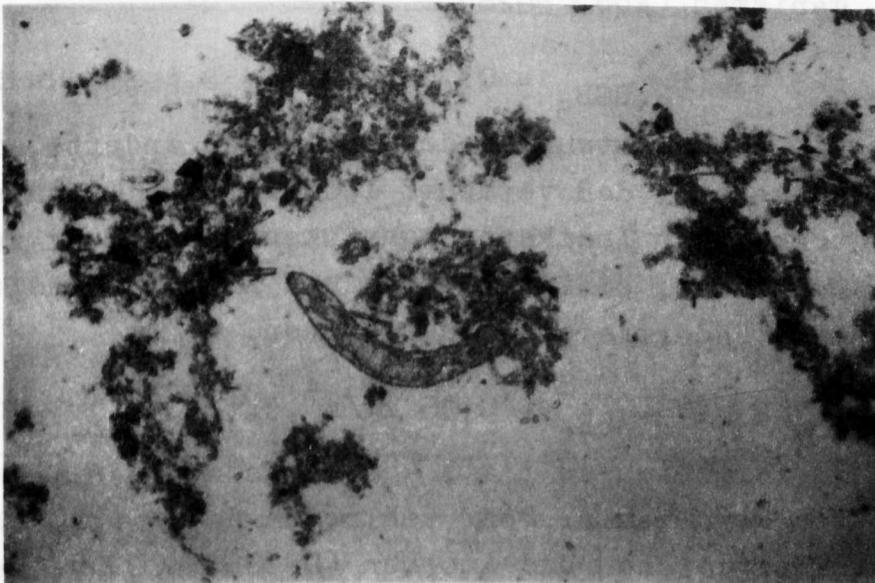


Abb. 3-28 (b) Borstenwurm
Endvergrößerung 70-fach linear

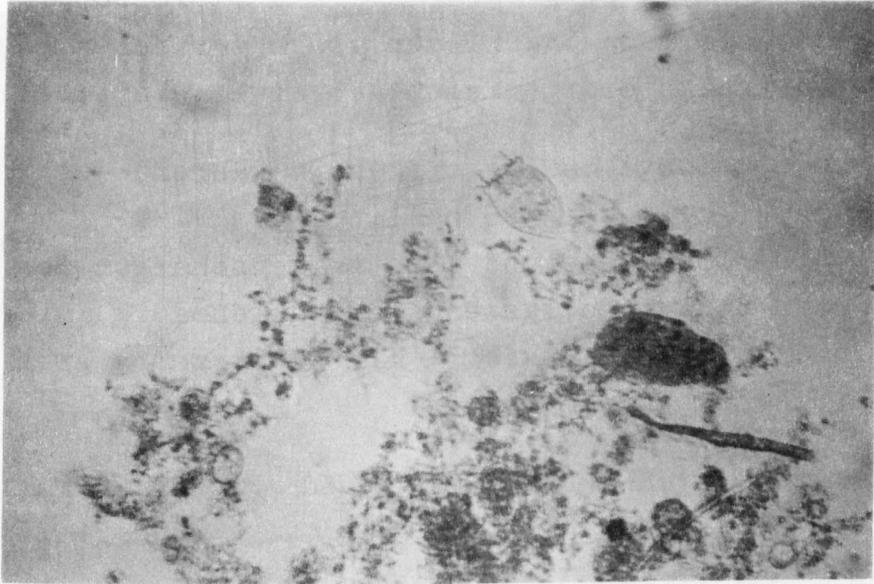


Abb. 3-28 (c) Vorticella

Endvergrößerung 280-fach linear

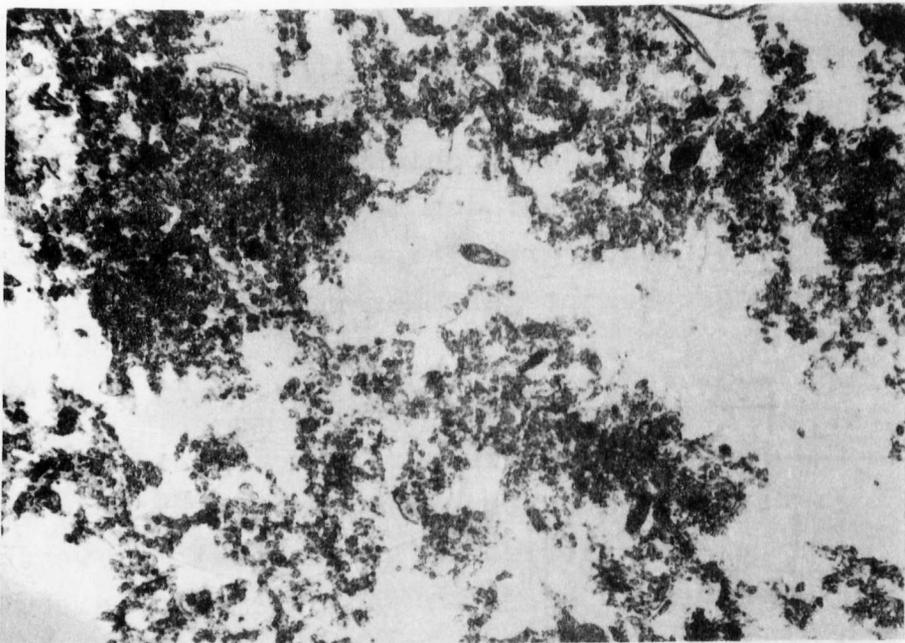


Abb. 3-29 (a) Überblick über den Belebtschlamm

Endvergrößerung 70-fach linear

Abb. 3-29 Fadenförmige Organismen stark vertreten (Abb. 3-29).
An Indikatororganismen *Aspidisca*, *Vorticella*.

Der gelöste Sauerstoffgehalt während der Versuchsdauer betrug 3 - 6 mg/l.

Die Flockungs- und Absetzeigenschaften des belebten Schlammes lassen sich zahlenmäßig im Schlammindex I_{SV} (ml/g nach 30 min Absetzzeit) grob erfassen. Die Ergebnisse lauten:

t =	2 d	1 d	3/4 d	1/2 d	1/2 d	1/4 d
$B_R BSB_5$	0,25	0,52	0,77	0,98	1,12	1,82
$B_{TS} BSB_5$	0,07	0,12	0,13	0,18	0,20	0,43
I_{SV}	81	147	131	164	158	188

Diese Werte sind charakteristisch für einen leichten belebten Schlamm, wie er sich für Zucker und organische Säuren ergibt. Das Ansteigen des Schlammindex mit steigender Belastung weist auf die Tendenz der Blähschlambildung hin. Bei häuslichem Abwasser liegt der Schlammindex meist zwischen 80 - 120 ml/g. Auf den leichten belebten Schlamm muß durch eine großzügige Bemessung der Nachklärbecken Rücksicht genommen werden (7).

τ) Sonstige Beobachtungen

Die Neigung des Abwassers zum Schäumen, die durch Ligninsulfonate hervorgerufen ist, konnte durch das Belebungsverfahren nicht beseitigt werden. Ebenso zeigte es sich, daß durch das Belebungsverfahren keine Entfärbung eintrat. Im Gegenteil, es konnte beobachtet werden, daß die Farbintensität im Vergleich zum Zulauf (= Abwasser im Sammelkanal) hie und da zunahm. Diese Erscheinung dürfte auf Reaktionen, die mit dem Anheben des pH-Wertes im Zusammenhang stehen, zurückzuführen sein.

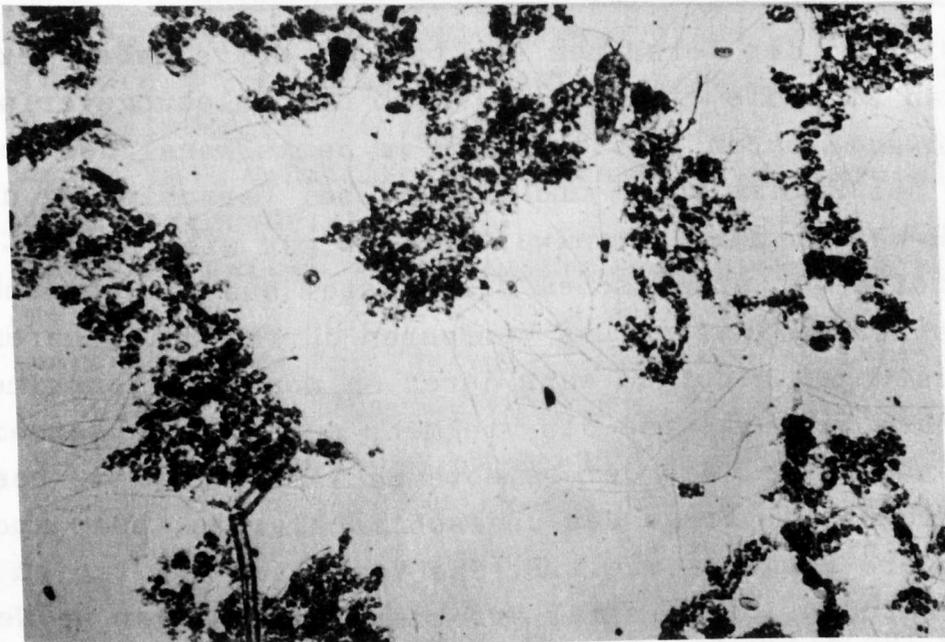


Abb. 3-29 (b) Fadenförmige Organismen
Endvergrößerung 110-fach linear



Abb. 3-29 (c) Vorticella und fadenförmige Organismen
Endvergrößerung 280-fach linear

3.53 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen

Die bei den Versuchen ermittelten Werte haben gezeigt, daß sich die biochemisch durch das Belebungsverfahren umwandelbaren Inhaltsstoffe im Sammelkanal des Werkes B bei Zugabe von N und P sowie bei Verschiebung des pH-Wertes zum Neutralwert hin so gut wie Inhaltsstoffe von städtischem Mischwasser aus dem Abwasser entfernen lassen. Das Verfahren dürfte bei höheren Belastungen nicht so sehr durch seinen reaktionskinetischen Wirkungsgrad als vielmehr durch die Absetzeigenschaften, die der belebte Schlamm aufweist, bestimmt werden. Die Frage des Überschussschlammes, aber auch andere Fragen - wie z.B. das Verhalten bei tiefen Temperaturen, die minimal erforderlichen Mengen an Neutralisationsmitteln und Nährstoffen sowie die Schlammbehandlung - konnten in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden. Diese Fragen sind jedoch für die Planung von Belebungsanlagen bei Abwässern der Zellstoffherzeugung von wesentlicher Bedeutung.

Werden die - ohne Zweifel unter guten Betriebsbedingungen - erzielten Ergebnisse mit der auf die Tonne Zellstoff bezogenen Wassermenge im Sammelkanal des Werkes B multipliziert, so beträgt die Restverschmutzung bei Berücksichtigung der Mittelwerte für

COD	BSB ₅	TOC
125 - 167 kg/t	4,5 - 10 kg/t	51 - 73 kg/t

Abgegeben wurden (Mittelwerte aus der Versuchsperiode 27.7. - 26.10.1972)

COD	BSB ₅	TOC
493 kg/t	210 kg/t	168 kg/t

Es zeigt sich durch diese Gegenüberstellung, daß das Belebungsverfahren zur Entfernung von BSB₅-pflichtigen Substanzen ein sehr leistungsfähiges Verfahren

ist, daß aber auch der COD und TOC zu beachtlichen Graden entfernt werden. Wieweit diese Erscheinung für das vorgelegene Abwasser typisch ist oder für das Belebungsverfahren bei Zellstoffabriken allgemein, kann durch die vorliegenden Ergebnisse alleine nicht beantwortet werden.

Kostenfragen werden im nachfolgenden Kapitel behandelt.

Durch Messung der "Maximalatmung" war es möglich, Meßwerte (Ablaufkonzentrationen, Sauerstoffverbrauch) auf den aktiven Anteil des Belebtschlammes zu beziehen. Das zur Verfügung stehende Zahlenmaterial (Mittelwerte über die jeweiligen Versuchsreihen) ist nicht sehr umfangreich; in den vorliegenden Fällen ergab sich jedoch bei Bezug der Messwerte auf den aktiven Anteil von TS_R , TS_R^a , eine bessere Korrelation als bei Bezug auf den gewohnten Schlammgehalt TS_R .

4. Kostenschätzungen für einen Modellfall

4.1 Allgemeines

Für die Durchführung der Gewässerschutzmaßnahmen bei Industriebetrieben ist die Kenntnis der technologischen Zusammenhänge, wie sie in den Kapiteln 2 und 3 geschildert wurden, von großer Wichtigkeit.

Die Erkenntnis aus den vorangegangenen Kapiteln war, daß die Entfernung von Feststoffen und biochemisch abbaubaren Inhaltsstoffen bei Abwässern der Sulfitzellerzeugung im allgemeinen, bis auf geringe Restgehalte, technisch durchführbar ist. Dieser Nachweis wurde bis jetzt nicht nur in Versuchen, sondern auch in Großanlagen erbracht. Auch die Entfernung von biochemisch abbauresistenten Inhaltsstoffen ist, wie Versuche zeigen (1, 2, 4, 16, 21, 24, 33, 79, 80), technisch durchführbar.

Neben der technischen Durchführbarkeit ist es jedoch der Wunsch jedes Industriebetriebes, die einzuhaltenden Einleitungsbestimmungen mit dem geringsten Aufwand an Kosten zu erzielen. Es ist deshalb bei Abwässern aus Industriebetrieben notwendig, zunächst eingehendere Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Reinigungsprozesse durchzuführen und auf diesen Unterlagen aufbauend möglichst wirklichkeitsnah die zu erwartenden Kosten abzuschätzen.

Die nachfolgend genannten Kosten sind als sehr grobe Kostenschätzungen - wie sie etwa für Vorprojekte unternommen werden - aufzufassen.

Anhand eines Modellfalles wird versucht, bestimmte angenommene Reinigungsverfahren kostenmäßig zu erfassen.

sen. Gleichzeitig wird auf das mit dem Reinigungsverfahren erzielte Ergebnis verwiesen.

Das Modell:

Sulfitzellstofffabrik, mit Kalzium als Base kochend, erzeugt 227 tato atro gebleichten Viskosezellstoff aus Buche. Eine Verwertung der Ablauge findet zur Zeit nicht statt. Trockenentrindung. Die an das Gewässer abgegebenen Schmutzstofffrachten und Abwassermengen betragen (ohne Laugenerfassung!):

COD	BSB ₅	TOC	Feststoffe	Abwasser
2070 kg/t	680 kg/t	720 kg/t	40 kg/t	600 m ³ /t
470 t/d	155 t/d	164 t/d	9,1 t/d	136.000 m ³ /d

Das Unternehmen wird aus der gegebenen Rechtslage heraus gezwungen, die Abgabe an Schmutzstoffen einschneidend zu verringern.

Die Wahl der technischen Verfahren fiel auf folgende:

- a) Einführung von Magnesium als Base. Damit verbunden Erstellung einer Laugenerfassung, Eindampfung, Verbrennung und Chemikalienrückgewinnung. Die Produktion wird auf 250 tato gesteigert.
- b) Auftrennen der Wasserkreisläufe so, daß eine möglichst weitgehende Trennung in unverschmutzte Wasser, mit Feststoffen belastete Abwässer und mit gelösten organischen Stoffen belastete Abwässer vorliegt.
- c) Entfernung der Faserstoffe durch eine Absetzanlage.
- d) Biologische Reinigung der mit gelösten organischen Stoffen belasteten Abwässer mit Hilfe des Belebungsverfahrens.
- e) Aktivkohlebehandlung nach Zweischichtfiltration der mit gelösten organischen Stoffen belasteten Abwässer, nachdem diese durch das Belebungsverfahren gereinigt wurden.

Die Unternehmensführung überprüfte die technische

Durchführbarkeit der Verfahren in einem Werk, das solche Prozesse schon eingeführt hat. Für die Aktivkohlebehandlung liegen Versuchszahlen über die Ablaufbeschaffenheit bei Beschickung der Aktivkohleadsorption mit dem Ablauf einer Belebungsanlage vor; eine Bemessung einer Aktivkohleanlage kann durchgeführt werden.

Die Fragen, die sich für das Unternehmen nach der Prüfung der Funktionstüchtigkeit der Verfahren ergeben, lauten:

- a) Welche Anlagekosten und welche laufenden Kosten ergeben sich aus der Einführung der Verfahren?
- b) Soll einer der Anlageteile - z.B. die Laugenerfassung - bei einer gewissen unterhalb der technisch durchführbaren Grenze liegenden Einstellung arbeiten und soll die weitere Reinigung in der Biologie und der Aktivkohlebehandlung durchgeführt werden?

Die genannten Fragen und die sie beantwortenden Überlegungen stammen aus der einschlägigen Literatur (23, 24, 25, 47). Eine Anwendung der Zahlenwerte sollte auf bestehende Zellstoffwerke nicht vorgenommen werden.

4.2 Kosten eines Basenwechsels von Kalzium auf Magnesium und thermischer Verwertung der Ablauge

4.21 Allgemeines

Folgende Anlageteile werden neu eingeführt (Lenzinger Verfahren, siehe Abb. 2-4):

Laugenerfassung

(bei 60% ein Doppelfilter, bei 85% zwei Doppelfilter, bei 95% drei Doppelfilter, einschließlich aller baulichen und maschinellen Maßnahmen)

Eindampfanlage

(mit Fundierungen, baulicher Hülle und maschineller Ausstattung)

Laugenverbrennungskessel

(mit Fundierungen, baulicher Hülle und maschinellen Einrichtungen, jedoch nur mit Zündbrenner und keiner Möglichkeit, einen anderen Brennstoff zu verfeuern, sowie ohne Turbine und Wasseraufbereitung)

Absorptionsanlage, komplett

Rohsäureaufbereitung, komplett

Die bestehenden Anlageteile der 227-tato Kalzium-Sulfit-Fabrik können ohne Erweiterung übernommen werden. Das vorhandene Kochervolumen von ca. 1300 m³, die Sortierung und die Bleichung werden nach dem Basenwechsel von Kalzium auf Magnesium eine Mehrproduktion von 10 % erlauben.

Die Anlagekosten beinhalten nur die unbedingt erforderlichen Anlageteile. Wird ein Basenwechsel bei einer etwa gleich großen Zellstoffabrik durchgeführt, so ergeben sich, je nach Nutzbarkeit der vorhandenen Situation, Schwankungen in den Anlagekosten. Von einer Übertragung auf bestehende Projekte sollte daher Abstand genommen werden. Die Kosten basieren auf Preisen von Ende 1972 (44).

Die laufenden Kosten setzen sich zusammen aus:

- a) dem Kapitaldienst für die Anlagekosten
- b) den laufenden Betriebskosten

zu a) Die Anlagekosten werden mit einem Kapitaldienstfaktor von 11,72 % für 50 % der Anlagekosten (3%iger Kredit des Wasserwirtschaftsfonds, Laufzeit 10 Jahre) und von 15,58 % für die verbleibenden 50 % der Anlagekosten (9%iger Bankkredit, Laufzeit 10 Jahre) in laufende Kosten umgewandelt. Diese Zinssätze dürften der österreichischen Zellstoffindustrie zur Zeit offenstehen. Der Zinssatz des Bankkredites richtet sich jedoch nach der Lage am Kapitalmarkt. Bei höheren Zins-

sätzen für den Bankkredit ergeben sich entsprechend höhere Belastungen.

zu b) Die laufenden Kosten bzw. Einsparungen fußen auf folgenden Preisen (Niveau Ende 1972):

1 t Schwefel	öS	717,--
1 t Kalkstein	öS	200,--
1 t technisches MgO, Ballaststoff- anteil 13 - 14 %	öS	1.270,--
Einsparung an Fixkosten bei der Produktionsausweitung um 10 %, pro Tonne Zellstoff	öS	1.400,--
1 Million Wärmeeinheiten, Basis Öl	öS	76,80
Kosten für Wartung und Instandhaltung:		
Baulich 0,5 % der Anlagekosten pro Jahr		
Maschinell 2,0 % der Anlagekosten pro Jahr		

4.22 Kostenschätzungen für den Basenwechsel bei verschiedenen Graden der Laugenerfassung

a) 60 % Laugenerfassung

Anlagekosten	Mio öS	Mio öS/a
Laugenerfassung	35,0	
Laugeneindampfung	36,0	
Laugenverbrennung	41,0	
Absorptionsanlage	15,0	
<u>Rohsäureaufbereitung</u>	<u>4,0</u>	
Anlagekosten	131,0	
Kapitaldienst, Faktor 13,65 % (Schnitt)		17,9
Betriebskosten		Mio öS/a
Kosten im Vergleich zum Arbeiten auf Kalzium als Base, einschließlich 10%iger Produktionserweiterung (Einsparungen)		- 38,9
Betriebsk. bei Arbeiten mit Magnesium als <u>Base, Mehraufwand durch neue Anlagenteile</u>		<u>16,5</u>

	Mio öS/a
Kosten aus Betrieb der Anlage mit Magnesium als Base (Einsparungen)	- 22,4
<u>Kapitaldienst</u>	<u>17,9</u>
Negative Kosten pro Jahr, d.h. Ein- sparungen	- 4,5

Durch die genannten Maßnahmen können etwa öS 51,-/t Zellstoff (Jahreserzeugung 87.500 Tonnen) eingespart werden.

b) 85 % Laugenerfassung

	Mio öS	Mio öS/a
Anlagekosten		
Laugenerfassung	44,0	
Laugeneindampfung	54,0	
Laugenverbrennung	55,0	
Absorptionsanlage	20,0	
<u>Rohsäureaufbereitung</u>	<u>6,0</u>	
Anlagekosten	179,0	
Kapitaldienst, Faktor 13,65 %		24,4
Betriebskosten		Mio öS/a
Kosten im Vergleich zum Arbeiten auf Kalzium als Base, einschließlich 10%iger Produktionserweiterung (Einsparungen)		- 50,0
Betriebsk. bei Arbeiten mit Magnesium als Base, Mehraufwand durch neue Anlage		<u>18,8</u>
Kosten aus Betrieb der Anlage mit Magnesium als Base (Einsparungen)		- 31,2
<u>Kapitaldienst</u>		<u>24,4</u>
Negative Kosten pro Jahr, d.h. Ein- sparungen		- 6,8

Durch die genannten Maßnahmen können etwa öS 78,-/t Zellstoff eingespart werden.

c) 95 % Laugenerfassung

Anlagekosten	Mio öS	Mio öS/a
Laugenerfassung	52,0	
Laugeneindampfung	56,0	
Laugenverbrennung	56,0	
Absorptionsanlage	20,0	
<u>Rohsäureaufbereitung</u>	<u>6,0</u>	
Anlagekosten	190,0	
Kapitaldienst, Faktor 13,65 %		26,0

Betriebskosten Mio öS/a

α) Kosten (tatsächlich Einsparungen)		
aus Senkung des Schwefelverbrauches	-	6,6
Nichtverwendung von Kalkstein	-	2,8
Steigerung der Produktion (10 %), besserer Aufschluß	-	13,1
Wärmeinhalt der Ablauge	-	31,6

β) Betriebsmehrkosten durch Arbeiten auf Magnesium als Base		
Magnesit		1,9
Ablaugenerfassung		1,5
Ablaugeneindampfung		10,6
Wartung, Instandhaltung, Regien		3,2
Versicherungen, Steuern		2,5

Kosten aus Betrieb der Anlage mit Magnesium als Base	-	34,5
<u>Kapitaldienst</u>		<u>26,0</u>
Negative Kosten pro Jahr, d.h. Ein- sparungen	-	8,5

Durch die genannten Maßnahmen können etwa öS 97,-/t Zellstoff eingespart werden.

4.23 Schlüsse in bezug auf die ergriffenen Maßnahmen

Der Verlauf der Einsparungen über dem Grad der Laugenerfassung ist in Abb. 4-1 eingetragen. Es ist zu erkennen, daß die Einsparungen aus dem Basenwechsel mit thermischer Verwertung der Ablauge im vorliegenden Modellfall bei einer Laugenerfassung von etwa 95 % am größten werden.

4.3 Kosten des Trennens der Wasserkreisläufe, Entfernens der Faserstoffe und der biochemisch abbaubaren Stoffe

4.31 Allgemeines

Abb. Das in Aussicht genommene Betriebssystem ist Abb.4-2 zu entnehmen.

Auf Grund von Untersuchungen in einem Unternehmen gleichartiger Produktion, das schon mit Magnesium als Base kocht, wird folgender Anfall an Schmutzstoffen in Abhängigkeit vom Grad der Laugenerfassung geschätzt:

a) 70 % Erfassung

In die Faserstoffabscheidung gehen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
88 kg/t	28 kg/t	31 kg/t	25 kg/t	170 m ³ /t

Nach der Faserstoffabscheidung wird dieses Abwasser der Belebungsanlage zugeleitet.

In die Belebungsanlage gelangen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
800 kg/t	350 kg/t	280 kg/t	10 kg/t	320 m ³ /t

b) 80 % Erfassung

In die Faserstoffabscheidung gehen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
59 kg/t	18 kg/t	21 kg/t	25 kg/t	170 m ³ /t

SPEZIFISCHE KOSTEN
ÖS/ TONNE ZELLSTOFF

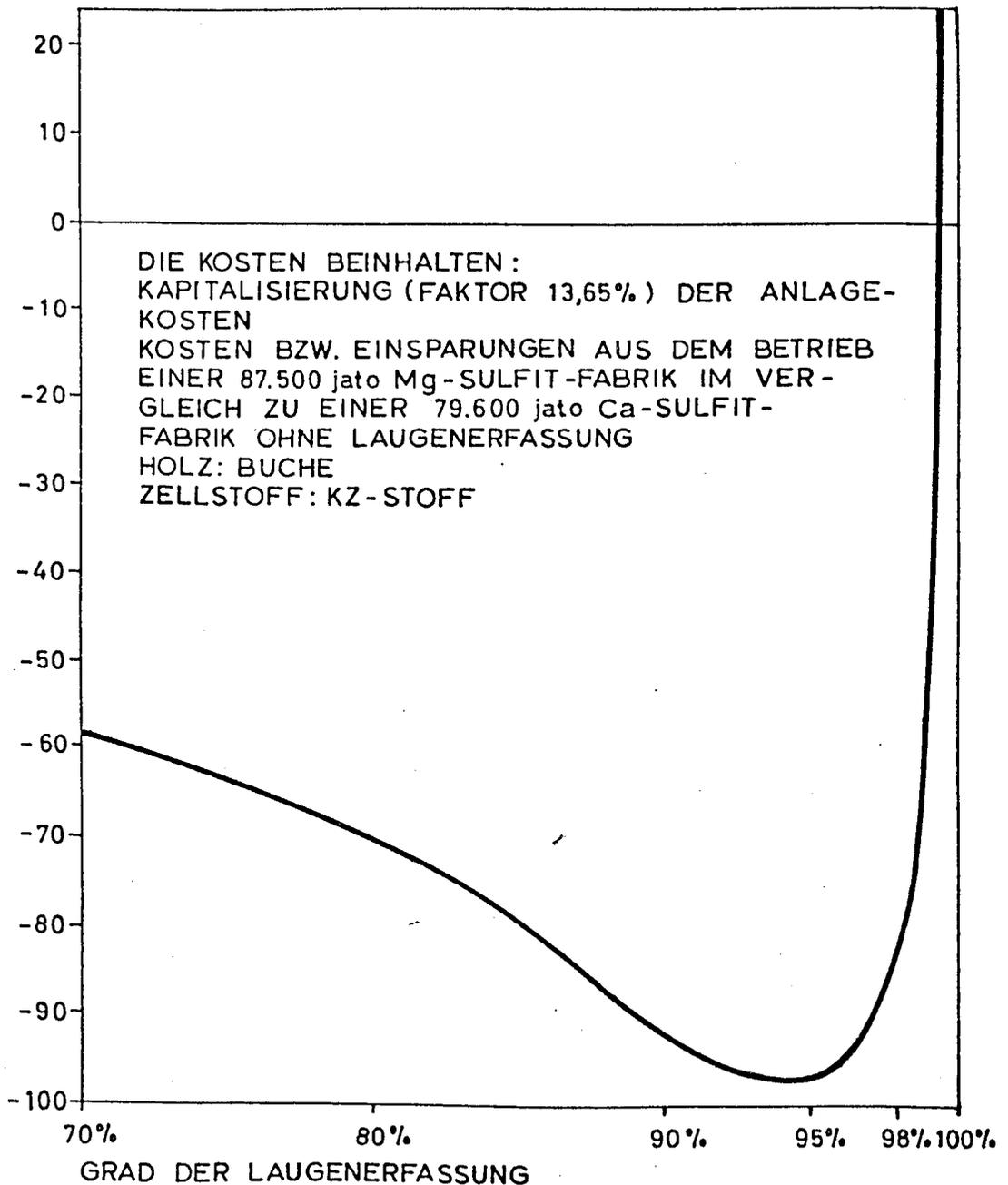


ABB.4-1 KOSTEN FÜR DEN BASENWECHSEL VON Ca AUF Mg MIT THERMISCHER VERWERTUNG DER AB-LAUGE ÜBER DEM GRAD DER LAUGENERFASSUNG

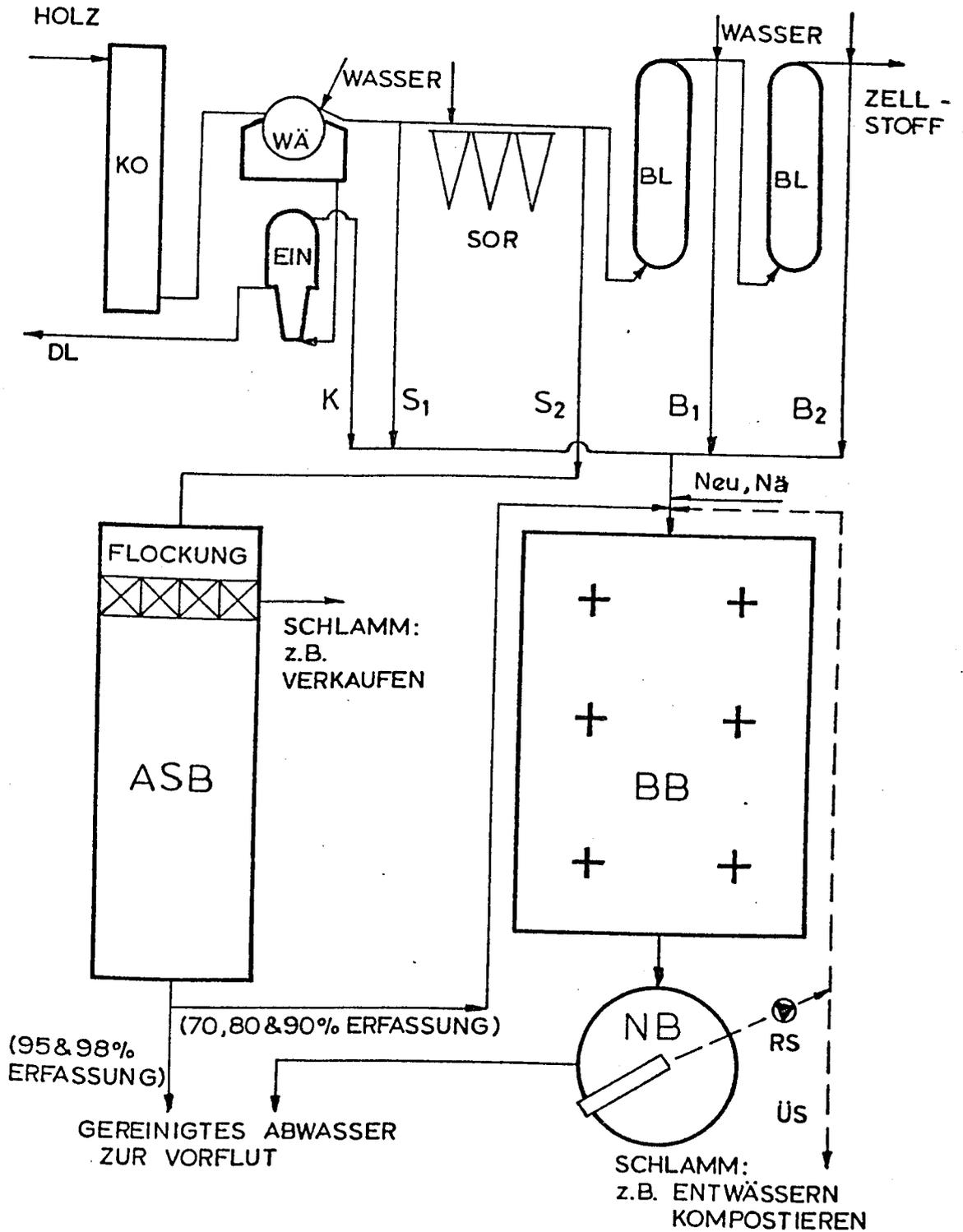


ABB.4-2 SCHEMA ZUR ENTFERNUNG DER FESTSTOFFE UND BIOCHEMISCH ABBAUBAREN STOFFE.

Nach der Faserstoffabscheidung wird dieses Abwasser der Belebungsanlage zugeleitet.

In die Belebungsanlage gelangen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
640 kg/t	300 kg/t	225 kg/t	20 kg/t	320 m ³ /t

c) 90 % Erfassung

In die Faserstoffabscheidung gehen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
30 kg/t	9 kg/t	21 kg/t	25 kg/t	170 m ³ /t

Nach der Faserstoffabscheidung wird dieses Abwasser der Belebungsanlage zugeleitet.

In die Belebungsanlage gelangen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
445 kg/t	225 kg/t	170 kg/t	10 kg/t	320 m ³ /t

d) 95 % Erfassung

In die Faserstoffabscheidung gehen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
16 kg/t	5 kg/t	6 kg/t	25 kg/t	170 m ³ /t

Nach der Faserstoffabscheidung wird dieses Abwasser dem Vorfluter zugeleitet.

In die Belebungsanlage gelangen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
340 kg/t	230 kg/t	120 kg/t	10 kg/t	153 m ³ /t

e) 98 % Erfassung

In die Faserstoffabscheidung gehen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
12 kg/t	4 kg/t	4 kg/t	25 kg/t	170 m ³ /t

Nach der Faserstoffabscheidung wird dieses Abwasser dem Vorfluter zugeleitet.

In die Belebungsanlage gelangen:

COD	BSB ₅	TOC	Faserstoffe	Q
285 kg/t	215 kg/t	105 kg/t	10 kg/t	154 m ³ /t

Vorstehende Zusammensetzung wurde aus den Verhältnissen COD : BSB₅ : TOC der einzelnen Anfallstellen der bestehenden Vergleichs-Anlage geschätzt.

Die laufenden Kosten der nachfolgend genannten Anlagen setzen sich zusammen aus:

- a) dem Kapitaleinsatz für die Anlagekosten
- b) den laufenden Kosten für den Betrieb

zu a) Die Anlagekosten werden nach baulichen Maßnahmen und maschinellen Einrichtungen getrennt geschätzt. Erstere werden mit einem Kapitaleinsatzfaktor von 8 % (bei 6%iger Verzinsung entspricht dies einer Rückzahlungsdauer von 23 Jahren), letztere mit einem Faktor von 12 % (bei 6%iger Verzinsung ist dies eine Rückzahlungsdauer von etwa 12 Jahren), in laufende Kosten umgewandelt. Die Verzinsung wurde in Anlehnung an die Lebensdauer, die von den ins Auge gefaßten Maßnahmen erwartet werden kann, als auch an die Finanzierung durch den Wasserwirtschaftsfonds (3 % der Zinsen für 50 % der Investitionen) und einen Bankkredit (8 % Zinsen für die restlichen 50 %) festgelegt. Die angegebenen Kosten basieren auf Preisen des Jahres 1972 und sind Schätzungen. Als Quellen werden (25, 47) verwendet.

zu b) Die laufenden Betriebskosten basieren auf folgenden Annahmen:

1 t	aktiviertes Bentonit	öS	1.300,--
1 kg	Polyelektrolyt	öS	100,--
1 t	Ca (OH) ₂	öS	650,--
1 t	Nitramoncal, 26 % N	öS	1.590,--
	(d.h. 1 t N	öS	6.100,--)
1 t	Superphosphat, 18 % P	öS	920,--
	(d.h. 1 t P	öS	5.100,--)
1	kWh	öS	0,40
	Personalkosten pro Mann und Jahr	öS	140.000,--

Kosten für Wartung und Instandhaltung:

Baulich 0,5 % der Anlagekosten pro Jahr

Maschinell 2,0 % der Anlagekosten pro Jahr

Auch diese Angaben beruhen auf dem Preisniveau des Jahres 1972.

In allen aufgeführten Angaben sind die Kosten für Land-erwerb sowie die Schlammverwertung (z.B. Kompostieren oder Verkaufen) nicht enthalten.

4.32 Kostenschätzung für die Trennung der Wasserkreisläufe

Diese Kostenschätzung kann nur sehr grob vorgenommen werden.

Annahmen:

	Mio öS	Mio öS/a
Anlagekosten		
Baulich	10,0	
Kapitaldienst		0,80
Maschinell	10,0	
<u>Kapitaldienst</u>		<u>1,20</u>
Kapitaldienst		2,00
Betriebskosten:		
Personal 3 Mann	0,42	
<u>Instandhaltung</u>	<u>0,58</u>	
Laufende Betriebskosten	1,00	1,00
Gesamte laufende Kosten		3,00

Auf die Tonne Zellstoff umgelegt sind dies öS 35,--.

4.33 Kostenschätzung für eine Anlage zur Faserstoffabscheidung

a) Bemessung:

$Q = 170 \text{ m}^3/\text{t} = 1770 \text{ m}^3/\text{h}$. Faserstoffanfall 6,25 t/d.
Bei einer Oberflächenbeschickung von $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ wird die erforderliche Oberfläche 885 m^2 . Bei

$t = 1,25 \text{ h}$ wird $V = 2 \times 1100 \text{ m}^3$ (Absetzteil),
 $V = 2 \times 75 \text{ m}^3$ (Durchmischung Abwasser/Bentonit),
 $V = 2 \times 45 \text{ m}^3$ (Durchmischung Abwasser/Polyelektrolyt) u.
 $V = 2 \times 150 \text{ m}^3$ (Flockung). Gesamt sind dies
 $V_{\text{ges}} = 2 \times 1370 \text{ m}^3$.

Der Schlamm aus der Absetzanlage gelangt in die Schlamm-
 aufbereitung. Bei einer Abscheiderate von 90 % werden dort,
 einschließlich Bentonit, 8,0 t Schlamm pro Tag anfallen.
 Dieser wird mit einem Feststoffgehalt von 1 % den Schlamm-
 trichtern der Absetzanlage entnommen (Q_s ist dann $800 \text{ m}^3/\text{d}$)
 und einem Eindicker zugeführt. Bei einer Beschickung von
 $50 \text{ kg TS}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ wird eine Fläche von 160 m^2 benötigt.
 Mit einer Wassertiefe von 3,50 m beträgt das Volumen
 560 m^3 . Aus dem Eindicker wird der Schlamm mit
 einem Feststoffgehalt von 4 % abgezogen und einem
 Vakuumfilter zugeführt. Filterfläche 24 m^2 bei
 24h-Betrieb und einer Beschickung von $14 \text{ kg TS}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.
 Der Schlamm wird auf dem Filter auf 25 % Trocken-
 gehalt entwässert.

Auf das Filter folgt eine Schneckenpresse, die den
 Trockengehalt auf 50 - 60 % bringt.

b) Kostenschätzung:

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich		
Absetzbecken, 1 m^3 à öS 1400,--	3,9	
Eindicker, 1 m^3 à öS 1600,--	0,9	
Fundamente für Filter, Pressen, Stoffsilo	1,5	
Dosierung	1,0	
Rohrleitungen, Sonstiges	3,7	
<hr/> Bauliche Kosten	<hr/> 11,0	
Kapitaldienst, Faktor 8 %		0,88

Maschinell	Mio öS	Mio öS/a
4 Schnellrührer, 2 Flockungsrührer	1,5	
2 Räumer	1,0	
Krählwerk	0,5	
2 Vakuumfilter	2,5	
2 Schneckenpressen	2,5	
Dosierung	1,0	
Verbindende Leitungen	1,0	
Elektrische Steuerungen, Sonstiges	1,5	
<u>Maschinelle Kosten</u>	<u>11,5</u>	
Kapitaldienst, Faktor 12 %		1,38
Aufwendungen für Anlagen, gesamt	22,5	
Kapitaldienst		2,26
Betriebskosten	Mio öS/a	Mio öS/a
Elektrische Energie 100 kW, ständig laufend	0,36	
Polyelektrolyt, 0,2 g/m ³ , 8,5 kg/d	0,31	
Bentonit 60 g/m ³ , 2,55 t/d	1,20	
Instandhaltung	0,25	
Personal 3 Mann	0,42	
<u>Laufende Betriebskosten</u>	<u>2,54</u>	<u>2,54</u>
Gesamte laufende Kosten		4,80

Bei einer Erzeugung von 250 tato (87.500 jato) sind dies ca. öS 55,--/t Zellstoff.

Bezogen auf 1 t verwertbarer Faserstoffe (einschließlich Bentonit) betragen die Unkosten ca. öS 1.700,--.

4.34 Kostenschätzungen für Belebungsanlagen bei verschiedenen Graden der Laugenerfassung

a) 70 % Laugenerfassung BSB₅-Facht 94,5 t/d.

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich	45,0	
Kapitaldienst, Faktor 8 %		3,60
Maschinell	43,0	
<u>Kapitaldienst, Faktor 12 %</u>		<u>5,16</u>
Gesamte Anlagekosten	88,0	
Gesamter Kapitaldienst		8,76
<u>Laufende Betriebskosten</u>		<u>35,2</u>
Gesamte laufende Kosten		44,0

Auf die Tonne Zellstoff bezogen sind dies öS 500,-.

b) 80 % Laugenerfassung BSB₅-Fracht 79,5 t/d.

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich	42,0	
Kapitaldienst, Faktor 8 %		3,36
Maschinell	39,0	
<u>Kapitaldienst, Faktor 12 %</u>		<u>4,68</u>
Gesamte Anlagekosten	81,0	
Gesamter Kapitaldienst		8,04
<u>Laufende Betriebskosten</u>		<u>32,0</u>
Gesamte laufende Kosten		40,0

Auf die Tonne Zellstoff bezogen sind dies öS 455,-.

c) 90 % Laugenerfassung BSB₅-Fracht 66,0 t/d.

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich	39,0	
Kapitaldienst, Faktor 8 %		3,12
Maschinell	36,0	
<u>Kapitaldienst, Faktor 12 %</u>		<u>4,32</u>
Gesamte Anlagekosten	75,0	
Gesamter Kapitaldienst		7,44
<u>Laufende Betriebskosten</u>		<u>28,0</u>
Gesamte laufende Kosten		35,4

Auf die Tonne Zellstoff bezogen sind dies öS 405,-.

- d) 95 % Laugenerfassung BSB₅-Fracht 57,6 t/d.
Für diesen Fall wird die Kostenschätzung ausführlicher angegeben.

Allgemeines:

$B_{TS} = 0,4 \text{ kg/kg.d}$, $B_R = 1,0 \text{ kg/m}^3\text{.d}$, $TS_R = 2,5 \text{ kg/m}^3$.
ÜS-Zuwachs 0,6 kg TS/kg BSB₅-Abbau. Aufenthaltszeit in den Nachklärbecken 4h. Eindickung des Überschussschlammes ($t = 1 \text{ d}$), anschließend Entwässerung in Zentrifugen. Der Schlamm soll, mit Rinden- und Feinabfällen, kompostiert werden. Die allfällig auftretenden echten Belastungen aus dem Kompostieren verbleiben außerhalb der Kostenschätzung.

Bemessung:

$$V_{BB} = 8 \times 7200 \text{ m}^3 \quad V_{NB} = 2 \times 3200 \text{ m}^3$$

RS-Hebewerk für $1,0 \text{ m}^3/\text{s}$.

Schlamm (34 t/d) aus den Nachklärbecken in Eindicker ($V = 2 \times 1700 \text{ m}^3$) und mit 3 % TS auf Zentrifugen (110 kW, ständig laufend). Zugabe von Polyelektrolyt zur besseren Entwässerung. Energiebedarf der Belüftung $1,2 \text{ kg O}_2/\text{kg BSB}_5\text{-Abbau}$. Das sind 68.000 kg O_2/d . Bei einem Sauerstofftrag von $1,5 \text{ kg O}_2/\text{kWh}$ sind 45.000 kWh/d erforderlich. Dies entspricht, mit 126 kWh/m.d bzw. $5,25 \text{ kW}$ pro m Stabwalzenlänge, 360 m an Mammutrotoren.

Kostenschätzung:

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich		
Belebungsbecken in Bitumenbauw. 57600 m^3 à öS 150,-	8,6	
Nachklärbecken, 6400 m^3 , 1 m^3 à öS 1100,--	7,0	
Eindicker, 3400 m^3 , 1 m^3 à öS 1400,--	4,8	
Rohrleitungen	4,0	
RS-Pumpwerk	1,0	
Baulich für Zentrifugen	2,5	
Sonstiges	2,1	
	<hr/>	
	30,0	

Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Kapitaldienst, Faktor 8 %		2,4

Maschinell

Mammutrotore, 360 m à öS 36.000,-/m	13,0	
Räumer im Nachklärbecken	3,5	
Krählwerke	2,0	
RS-Pumpwerk	1,5	
Verbindende elektr. Leitungen	2,0	
3 Zentrifugen + Zubehör	8,0	
Sonstiges	2,0	
	<hr/>	
	32,0	

Kapitaldienst, Faktor 12 %		3,84
----------------------------	--	------

Gesamte Anlagekosten	62,0	
Gesamter Kapitaldienst		6,24

Betriebskosten	Mio öS/a	Mio öS/a
----------------	----------	----------

Elektrische Energie		
Belüftung	6,3	
Sonstiges	0,8	
Neutralisation 15 t Ca(OH) ₂ /d	3,4	
Nährsalze		
N	6,0	
P	1,0	
Personal 7 Mann	1,0	
Kosten f. Polyelektrolyt (136 kg/d)	4,8	
Instandhaltung	0,8	
Schlammabfuhr zur Kompostierung,	1,4	
Sonstiges		
	<hr/>	
Betriebskosten	25,5	25,5
Kapitaldienst		6,2
	<hr/>	

Gesamte laufende Kosten		31,7
-------------------------	--	------

Auf die Tonne Zellstoff bezogen sind dies öS 365,-.

e) 98 % Laugenerfassung	BSB ₅ -Fracht 54,0 t/d.	
Aufwendungen für Anlagen	Mio öS	Mio öS/a
Baulich	29,0	
Kapitaldienst, Faktor 8 %		2,32
Maschinell	31,0	
<u>Kapitaldienst, Faktor 12 %</u>		<u>3,72</u>
Gesamte Anlagekosten	60,0	
Gesamter Kapitaldienst		6,04
<u>Laufende Betriebskosten</u>		<u>24,60</u>
Gesamte laufende Kosten		30,6

Auf die Tonne Zellstoff bezogen sind dies öS 350,-.

4.35 Schlüsse in bezug auf die Entfernung der Faserstoffe und der biochemisch abbaubaren gelösten Stoffe

Der Verlauf der Kosten über dem Grade der Laugenerfassung ist in Abb. 4-3 aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Kosten bei Hoherfassung in verhältnismäßig geringem Ausmaße zurückgehen. Dies hängt damit zusammen, daß der Großteil der biochemisch abbaubaren Verschmutzung nicht direkt aus der Ablauge kommt, sondern aus dem Kondensat und der Bleiche. Für Papierzellstoffwerke - und dies muß unbedingt beachtet werden - ergeben sich geänderte Verhältnisse. Des weiteren ist nochmals zu betonen, daß die Kosten für die Belebungsanlage z.B. durch eine Verringerung des Anfalles der Verschmutzung aus dem Kondensat und aus der Bleiche bei Funktionsfähigkeit des intern angewendeten Verfahrens durchaus niedriger gehalten werden können.

Bei Anwendung der beschriebenen Verfahren beträgt der Restgehalt an Feststoffen ca. 4 kg/t Zellstoff, der Restgehalt an BSB₅ ca. 5-10 kg/t Zellstoff. Damit ist sichergestellt, daß auch in kleinen Vorflutern keine Massenentwicklung von "sphaerotilus natans" und "fusarium" vorkommen kann.

SPEZIFISCHE KOSTEN
ÖS/TONNE ZELLSTOFF

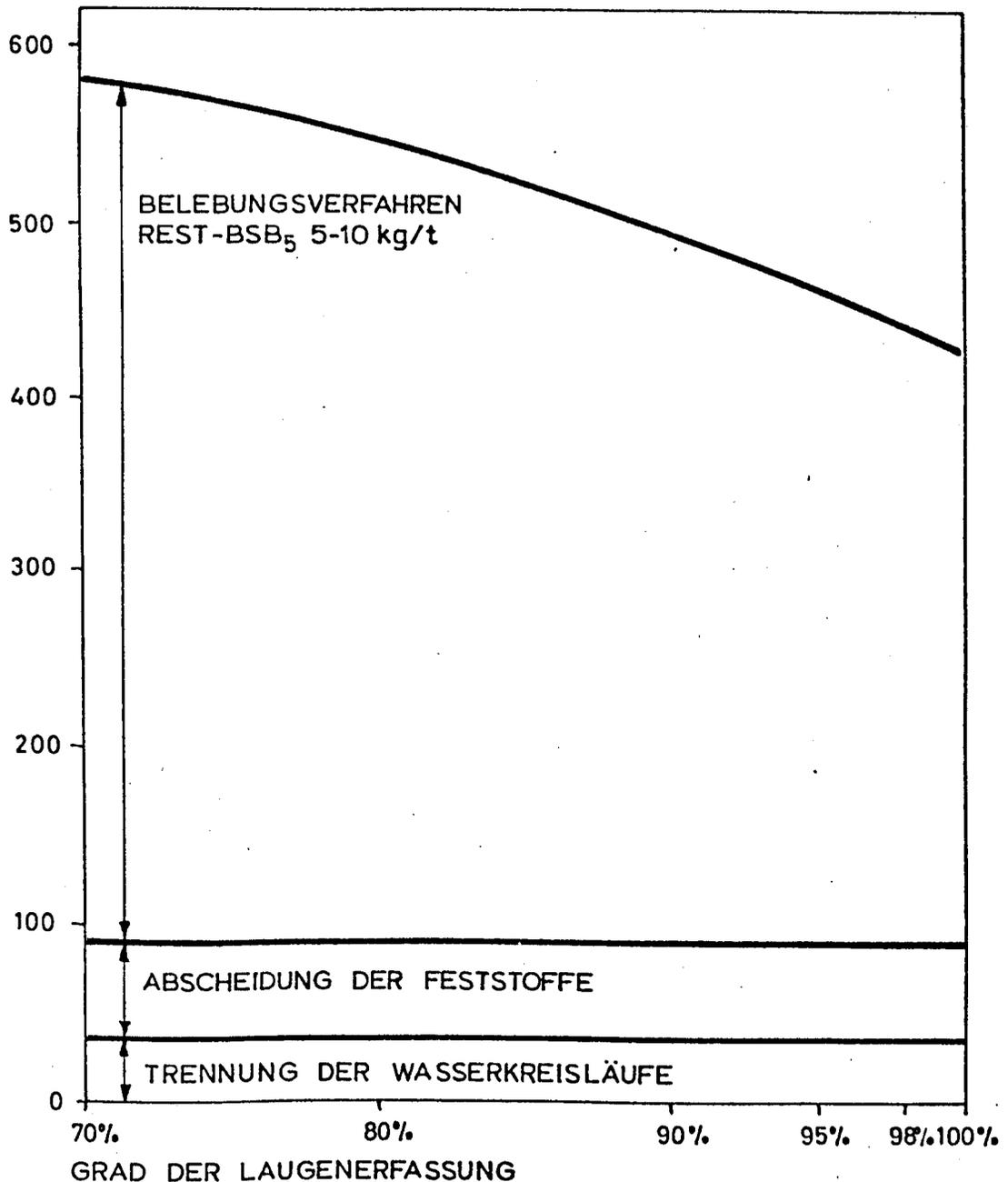


ABB.4-3 KOSTEN FÜR DIE ENTFERNUNG DER FESTSTOFFE UND DER BIOCHEMISCH ABBAUBAREN STOFFE ÜBER DEM GRAD DER LAUGENERFASSUNG.

Die biochemisch nur sehr langsam abbaubaren Stoffe beeinträchtigen jedoch nach wie vor das Erscheinungsbild des Vorfluters (Schäumen, Verfärbung).

Abb. In Abbildung 4-4 sind die laufenden Kosten aus Basenwechsel, Feststoffabscheidung und Belebungsanlage über dem Grad der Laugenerfassung aufgetragen. Es läßt sich aus dieser Abbildung ablesen, daß die Kosten aus Abwasserreinigung (Trennung der Wasserkreisläufe, Feststoffabscheidung und Belebungsanlage) bei etwa 96 - 97 % Laugenerfassung am geringsten werden.

4.4 Kostenschätzung für die Entfernung von biochemisch langsam abbaubaren gelösten Abwasserinhaltsstoffen

4.41 Allgemeines

Die Kostenschätzungen für eine Zweischichtfiltration, gefolgt von einer Aktivkohlebehandlung in Druckfiltern, können nur grob überschläglich angegeben werden. Diese Kostenschätzungen basieren auf amerikanischen Veröffentlichungen (22, 30). Da es nicht das Ziel ist, verlässliche spezifische Kosten für die Entfernung von biochemisch langsam abbaubaren gelösten Stoffen anzugeben, so werden nicht spezifische Kosten, sondern relative Kosten errechnet. Eine verlässliche Kostenermittlung kann nur nach sehr eingehenden Studien über den Prozeß durchgeführt werden.

4.42 Kostenschätzung

70 % Erfassung

Relative Kosten pro Tonne Zellstoff 1,03

80 % Erfassung

Relative Kosten pro Tonne Zellstoff 0,83

SPEZIFISCHE KOSTEN
ÖS/TONNE ZELLSTOFF

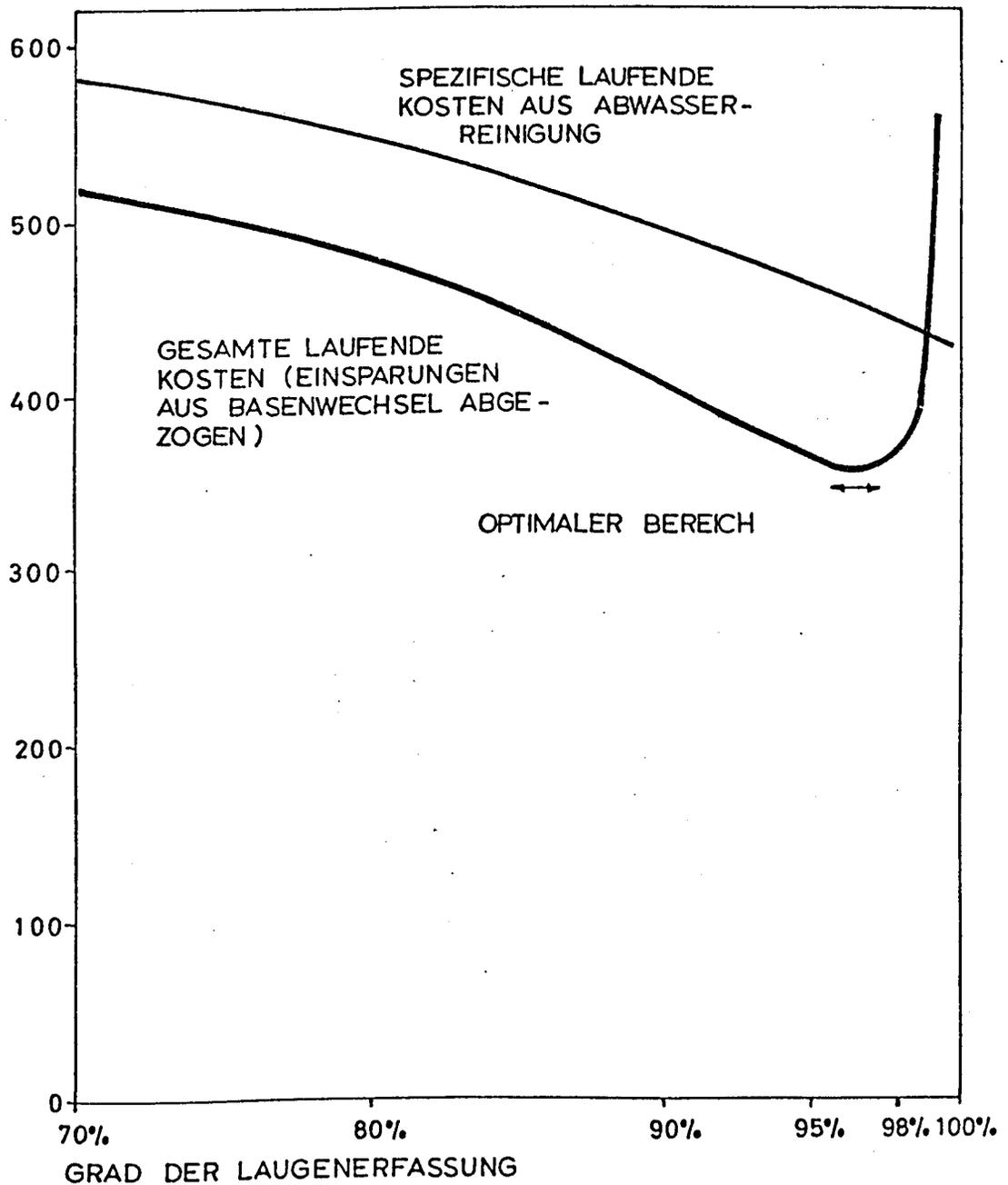


ABB.4-4 GESAMTE LAUFENDE KOSTEN AUS BASENWECHSEL, FESTSTOFFENTFERNUNG UND BELEBUNGSANLAGE ÜBER DEM GRAD DER LAUGENERFASSUNG.

90 % Erfassung	
Relative Kosten pro Tonne Zellstoff	0,63
95 % Erfassung	
Relative Kosten pro Tonne Zellstoff	0,49
98 % Erfassung	
Relative Kosten pro Tonne Zellstoff	0,41

Abb. In Abb. 4-5 sind die relativen laufenden Kosten pro 4-5 Tonne Zellstoff für die Entfernung der biochemisch langsam abbaubaren Stoffe über dem Grad der Laugenerfassung aufgetragen. Aus dem Verlauf der Kurve ist zu erkennen, daß die genannten Kosten stark vom Grade der Laugenerfassung abhängen. Dies läßt sich durch den schon erfolgten Abbau an biochemisch verwertbaren Stoffen in Kondensat und Abwasser aus der Bleiche in der Belebungsanlage erklären. Der Restgehalt an COD und TOC nach der Belebungsanlage stammt vorwiegend aus der Ur-lauge und zum Teil aus dem Kondensat und Bleichereiabwasser.

Die Abgabe an Schmutzstoffen nach der Aktivkohlebehandlung wird wie folgt grob geschätzt:

COD	10 - 30 kg/t Zellstoff
BSB ₅	1 - 3 kg/t Zellstoff
TOC	4 - 12 kg/t Zellstoff

4.5 Gesamte relative laufende Kosten über dem Grad der Laugenerfassung

Abb. In Abb. 4-6 sind die gesamten relativen laufenden Kosten für den vorliegenden Modellfall über dem Grad der Laugenerfassung aufgetragen. Es ist aus dieser Abbildung zu erkennen, daß die Gesamtkosten bei 97 - 98 % Laugenerfassung am geringsten werden.

LAUFENDE
RELATIVE KOSTEN

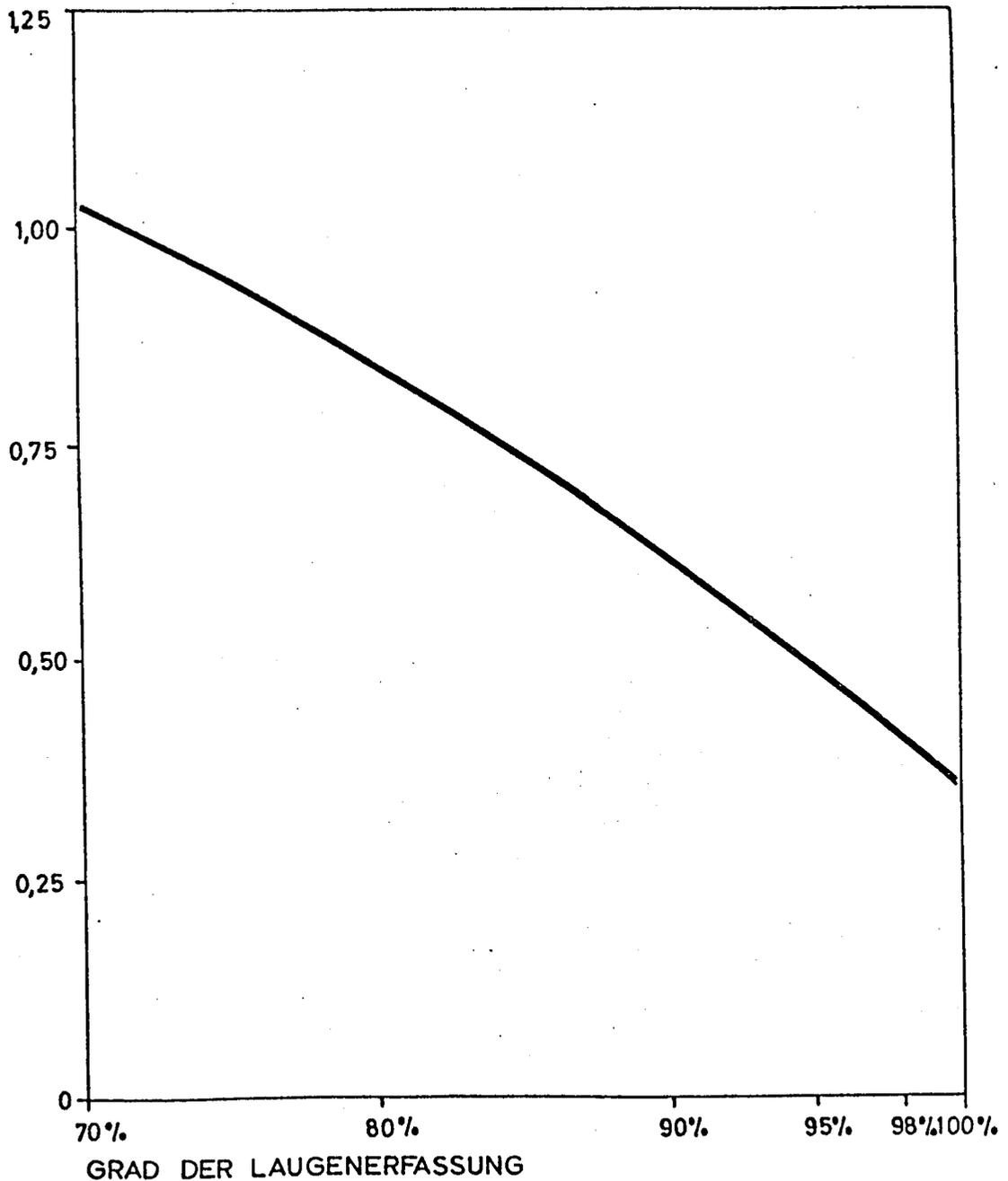


ABB.4-5 KOSTEN FÜR DIE ENTFERNUNG
DER BIOCHEMISCH ABBAURESIS -
TENTEN STOFFE ÜBER DEM GRAD
DER LAUGENERFASSUNG.

GESAMTE LAUFENDE
RELATIVE KOSTEN

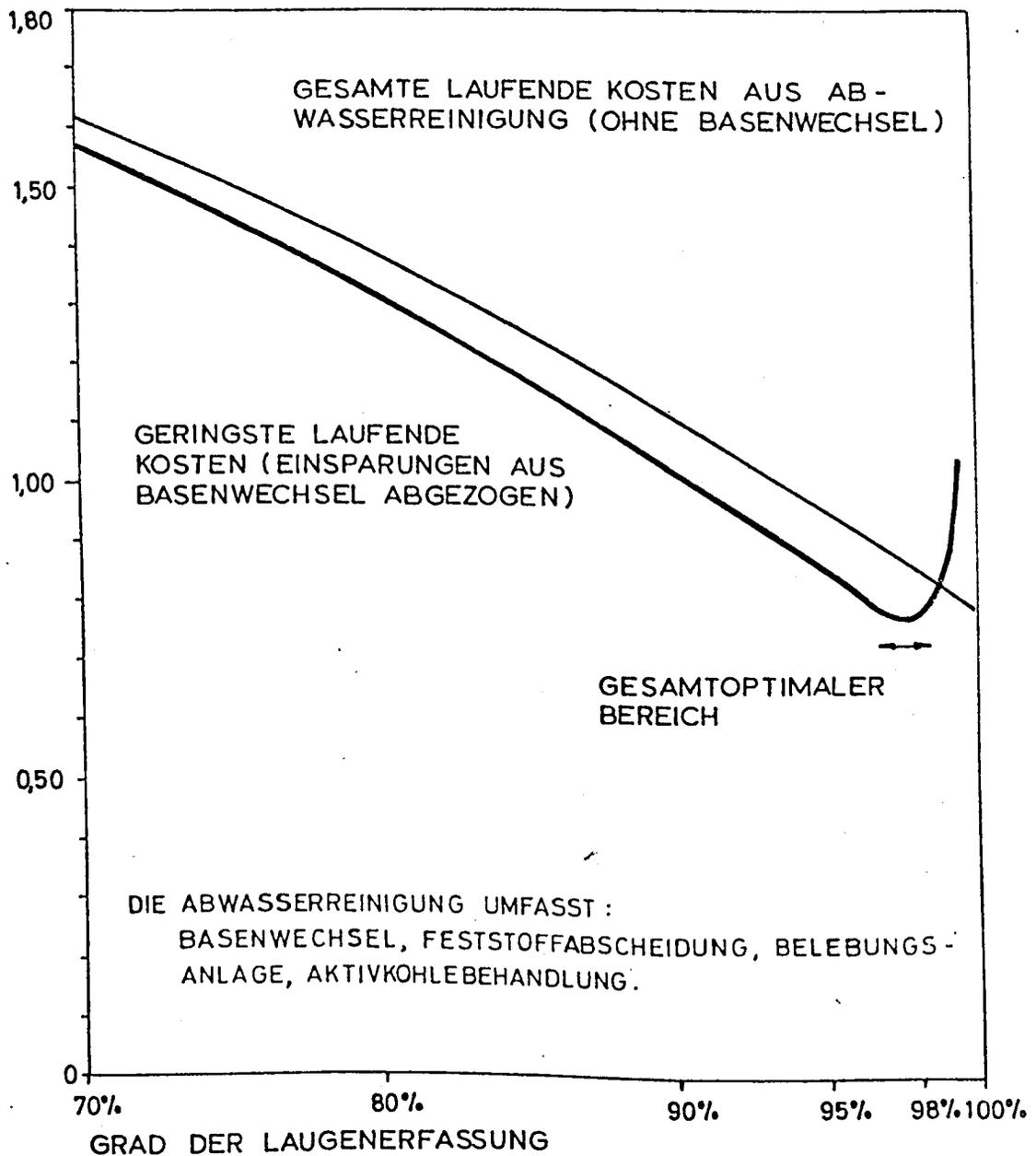


ABB.4-6 VERLAUF DER GESAMTEN LAUFEN-
DEN KOSTEN AUS ABWASSERREI-
NIGUNG UND EINSPARUNGEN AUS
BASENWECHSEL ÜBER DEM GRAD
DER LAUGENERFASSUNG

5. Zusammenfassung und Folgerungen

Die vorangegangenen Überlegungen haben gezeigt, daß das Problem der Reinigung der Abwässer aus der Sulfitzellstofferzeugung technisch lösbar ist. Anhand eines Modellfalles wird zu ermitteln versucht, welche grob geschätzten Kosten bei der Lösung des Problems auftreten.

Es ist ohne Zweifel das Ziel, möglichst alle Abwasserinhaltsstoffe von der Vorflut fernzuhalten. Dieses Ziel kann in drei großen Stufen erreicht werden.

- a) Die erste Stufe ist der Basenwechsel von Kalzium auf Magnesium, verbunden mit einer Hocherfassung (95 % und mehr) der Ablauge und der thermischen Ablaugenverwertung mit Chemikalienrückgewinnung, sowie die Ausnützung aller jener prozeßbedingter Verfahren, die günstigere laufende Belastungen zu erzielen gestatten als sie durch externe Maßnahmen hervorgerufen werden.
- b) Die zweite Stufe stellt die Schaffung von möglichst nach Abwasserinhaltsstoffen getrennten Rückwasserkreisläufen, die Erstellung von Absetzanlagen zur Entfernung der Feststoffe und die Errichtung einer Belebungsanlage oder anderen adäquaten (Rest-BSB₅ 5 - 10 kg/t Zellstoff) Reinigungsstufe dar.
- c) Die dritte Stufe umfaßt die möglichst weitgehende Entfernung der biochemisch abbauresistenteren Inhaltsstoffe.

Das Literaturstudium ergab folgenden Aufschluß:

- a) Verschmutzungskennwerte für Abwässer der Sulfitzellstoffindustrie sind als kg BSB₅/t bzw. kg Feststoffe/t Zellstoff bekannt. Kennwerte, die die biochemisch abbauresistenteren, jedoch chemisch oxidier-

baren Inhaltsstoffe kennzeichnen, werden kaum angegeben.

- b) Die Abwässer der auf Mg-Base kochenden Sulfitzellstoffwerke sind im Belebungsverfahren biochemisch abbaubar. Es verbleiben jedoch noch organische Stoffe, die biochemisch im Belebungsverfahren nicht abbaubar sind.
- c) Die Kosten des Belebungsverfahrens liegen bei Papierzellstoff in der Größenordnung von 5 % des Zellstoffpreises.

Aus den eigenen Erhebungen, Versuchen und Überlegungen kann gesagt werden:

- a) Die Abwässer eines auf Mg-Base mit Chemikalienrückgewinnung arbeitenden Sulfitzellstoffwerkes, das vorwiegend aus Buche zum großen Teil Viskosezellstoff erzeugt, sind gut biologisch abbaubar. Bei $B_{TS} < 0,1$ kg BSB_5 /kg TS.d liegt der Abbau des BSB_5 bei 97,5 %, bei $0,1$ kg BSB_5 /kg TS.d $< B_{TS} < 0,2$ kg BSB_5 /kg TS.d liegt er bei 96 - 97 %, und selbst bei etwa $0,4$ kg BSB_5 /kg TS.d ist ein Abbau von mehr als 95 % erzielbar.
- b) Die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes sind bei niedrigerer Belastung besser als bei höherer Belastung. Fadenförmige Organismen sind bei höherer Belastung stärker vertreten.
- c) Eine Zugabe von Neutralisationsmitteln und Stickstoff- sowie Phosphorsalzen ist unbedingt erforderlich. Es war in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich, die erforderlichen Minimalgaben zu ermitteln.
- d) Der Sauerstoffverbrauch gehorcht etwa der für städtisches Mischwasser angenommenen Beziehung, der An-

teil aus der Grundatmung ist jedoch mit etwa $0,15 \text{ kg O}_2/\text{kg TS.d}$ höher als er sonst für die Grundatmung angenommen wird.

- e) Aus meßtechnischen Gründen können für die vorliegenden Versuche keine verlässlichen Angaben über den Überschußschlammanfall gemacht werden.
- f) Nach der Entfernung der biochemisch abbaubaren Stoffe verbleiben noch biochemisch abbauresistentere Stoffe, die im groben Schnitt etwa 30 % des Zufluß-COD und 35 % des Zufluß-TOC ausmachen. Das Schäumen und die Verfärbung des Abwassers werden durch das Belebungsverfahren nicht verringert.
- g) Sollen die biochemisch abbauresistentere Stoffe aus dem Abwasser herausgeholt werden, so müssen Verfahren der fortgeschrittenen Abwasserreinigung angewendet werden. Ein experimentelles Studium solcher Verfahren war nicht Gegenstand dieser Untersuchungen.
- h) Durch Messungen der "Maximalatmung" nach Kayser (48) kann die Aktivität des belebten Schlammes in der Auswertung mitberücksichtigt werden.
Es bleibt noch zu klären, ob andere Zellstoffabwässer bei denselben BSB_5 -Schlammbelastungen ähnliche Werte für die Aktivität aufweisen. Weisen sie sie auf, so kann die Bemessung von Belebungsanlagen für Zellstoffabwässer nach der auf die aktive Trockensubstanz bezogenen Schlammbelastung erfolgen.
- i) Kostenschätzungen für einen speziellen Modellfall ergeben, daß die auf die Einheit des Produktes entfallenden Kosten für das Trennen der Wasserkreisläufe, die Entfernung von Faserstoffen und die Reduktion von biochemisch abbaubaren Stoffen etwa 9 % des Marktpreises von Viskosezellstoff (1 t etwa

öS 5.000,--) ausmachen. Diese Kosten gelten unter der Annahme, daß keine weiteren internen Verfahren zur Verringerung von BSB₅-hältigen Abwasserinhaltsstoffen zur Verfügung stehen. Schätzungen für den Basenwechsel von Kalzium auf Magnesium mit thermischer Verwertung der Ablauge ergeben Einsparungen in der Größenordnung von 2 % des Zellstoffpreises.

j) Werden die Kosten über dem Grad der Laugenerfassung aufgetragen, so ergibt sich als zweckmäßigste Lösung in bezug auf die Kosten der Abwasserreinigung eine möglichst hohe Laugenerfassung - etwas weniger als die Grenze der wirtschaftlichen Durchführbarkeit, die bei 98 - 99 % liegen dürfte. Aus diesem Grunde ist die Ablaughocherfassung bei jedem Sulfitzellstoffwerk zu fordern. Als erstes sollten alle jene prozeßtechnischen Maßnahmen ausgeschöpft werden, deren Betrieb im Vergleich zu externen Maßnahmen der Abwasserreinigung geringere laufende Kosten verursacht.

Zur Entfernung der noch in den Abwässern verbleibenden biochemisch leichter abbaubaren Inhaltsstoffe wird das Belebungsverfahren eingesetzt, zur Entfernung der biochemisch abbauresistenteren Stoffe könnte die Adsorption mittels Aktivkohle zur Anwendung gelangen.

k) In bezug auf den Vorfluter war der Standpunkt bezogen worden, daß kein Einleiter von Abwasser das Recht hat, die in der Vorflut bei Einleitung von biologisch abbaubarem Abwasser auftretende Selbstreinigungskraft zu nutzen. Wie gezeigt stehen Verfahren zur Fernhaltung von Abwasserinhaltsstoffen zur Verfügung. Werden sie angewendet, so ist die unbeschränkte öffentliche Nutzung der Vorfluter fast wieder vollständig gewährleistet.

Literaturverzeichnis

- 1 Amerlaan, A.C.F., et al.: Membrane Processing of Dilute Pulping Wastes by Reverse Osmosis. Tappi, (52), p. 118, (1969).
- 2 Amerlaan, A.C.F. und Wiley, A.J.: The Engineering Evaluation of Reverse Osmosis as a Method of Processing Spent Liquors of the Pulp and Paper Industry. Chemical Engineering Progress Symposium Series, (65), No. 97, (1969).
- 3 v. Ammon, F.: Flocken, Neutralisieren, Fällen. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- 4 Anonymus: "Advanced Technology Report" der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Papier- und Zellstoffindustrie. Im Druck.
- 5 Anonymus: Arbeitspapiere der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Papier- und Zellstoffindustrie. Unveröffentlicht.
- 6 Anonymus: "Draft Final Report" der Ad-hoc-Gruppe der OECD zu Fragen der Umweltverschmutzung durch die Papier- und Zellstoffindustrie. Unveröffentlicht.
- 7 Anonymus: ATV-Berichte zur Abwasser- und Abfalltechnik. "Die Biologische Reinigung von Industrieabwässern nach dem Belebungsverfahren". (1970).
- 8 Anonymus: Deutsche Einheitsverfahren für Wasser- und Abwasseruntersuchungen. Verlag Chemie, Weinheim.
- 9 Anonymus: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Band II. W. Ernst und Sohn, 1969.

- 10 Anonymus: Österreichische Gewässergütekarten. Herausgegeben von der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung. Enthalten in: "Wasser und Abwasser", verschiedene Jahrgänge.
- 11 Anonymus: Technical Bulletins. US National Council of the Pulp and Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc..
- 12 Anonymus: The Cost of Clean Water. Industrial Waste Profiles, Vol. 3, The Pulp and Paper Industry. US Department of the Interior, FWPCA, 1967.
- 13 Anonymus: The Pulp and Paper Industry, 1969-70. Statistische Zahlen für die Zellstoffindustrie der OECD-Länder. OECD, Paris 1971.
- 14 Anonymus: Verzeichnis der Betriebe und Erzeugungsorten der österreichischen Papier-, Zellstoff-, Holzschliff- und Pappenindustrie, Ausgabe 1969. Herausgegeben von der ÖPA Wien.
- 15 Auer-Welsbach, C.: Elektrolyse-Elektrochemie. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- 16 Bansal, et al.: Development of Design Factors for Reverse Osmosis Concentration of Pulping Process Effluents. Vortrag gehalten am National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, September 14-18, 1970.
- 17 Barclay, H.G., und Prahacs, S.: A New Process for the Production of Activated Carbon from Spent Pulping Liquors. Pulp and Paper Magazine of Canada, (72), p.51, (1971).
- 18 Bleier, H.: Ein Analysenautomat zur Bestimmung der organischen Belastung von Wasser und Abwasser. Dissertation, TH Wien, (1971).
- 19 Brandt, Siegmund: Statistische Methoden der Datenanalyse. Hochschulskripten des Bibliographischen Institutes, Band 816/816a, 1968.

- 20 Bruneau, L.: Survey of Costs of Wastewater Treatment at Some European Pulp and Paper Mills. In: Economic Aspects of Treatment and Disposal of Certain Industrial Effluents. Uno, New York, 1967.
- 21 Copeland, G.G. und Smithson, G.R.Jr.: The Clarification of Paper Mill Effluents by Activated Carbon Produced from Waste Sulfite Liquor and Other Refuse. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA.
- 22 Eckenfelder, W.W. Jr.: Water Quality for Practicing Engineers. Barnes and Noble, 1970.
- 23 Edde, H.: Paper Pulp Wastewater Treatment. Vortrag gehalten an der 6th International Conference on Water Pollution Research, Jerusalem (1972). Im Druck bei Pergamon Press.
- 24 EKONO: Study of Pulp and Paper Industry's Effluent Treatment. Ein Bericht, der für die FAO, Komitee für Papier- und Zellstofffragen, verfaßt wurde. 1972.
- 25 v.d. Emde, W.: Die Kosten der Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen Band 4, 1969.
- 26 v.d. Emde, W.: Abwasserteiche, Belebungsverfahren, Faulverfahren. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- 27 v.d. Emde, W.: Vortrag gehalten an der Tagung "A Consolidated Approach to the Activated Sludge Process". Atlanta, Georgia, USA, Oktober 1972, unveröffentlicht.
- 28 v.d. Emde, W., Huber, L., und Viehl, K.: Gutachten über die Abwässer der Zellstoffindustrie, erstattet im Auftrage des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft der Republik Österreich. Wien, 1972.

- 29 v.d. Emde W.: Bemessung und Parameter des Belebungsverfahrens. Vortrag gehalten am Herbstkurs der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt 1972.
- 30 Ford, D.L., und Buercklin, M.A.: The Interrelationships of Biological-Carbon Adsorption Systems for the Treatment of Refinery and Petrochemical Wastewaters. Vortrag gehalten an der 6th International Conference on Water Pollution Research, Jerusalem (1972). Im Druck bei Pergamon Press.
- 31 Ganczarzyk, J.: Performance Studies of the Unbleached Kraft Pulp Mill Effluent Treatment Plant at Ostrolenka. Water Research (3), p.519, (1969).
- 32 Ganczarzyk, J.: Persönliche Mitteilungen über die Versuche in Klucze, Polen.
- 33 Gehm, H.W.: Colour Reduction of Wastewater from Kraft Pulp Mills. International Congress on Industrial Waste Water, Stockholm 1970, Preprint.
- 34 Gehm, H.W.: Control of Sulfite Pulping Wastes in the United States. Enthalten in: B. Göransson, ed., Industrial Waste Water, Butterworths, London, 1972.
- 35 Gellmann, J., und Berger, F.: Lagoons in Pulp Mill Effluent Treatment, enthalten in: Advances in Water Quality Improvement I, Herausgeber Eckenfelder, W.W.Jr., und Gloyna, E.F., University of Texas Press, 1968.
- 36 Gillespie, E.: Recent Paper Industry Waste Treatment Systems. Journal, ASCE, (96), No. SA 2, p.467, (1970).
- 37 Heinrich, W.: Umweltfragen - Nationalökonomisch betrachtet. Umweltschutz/Städtereinigung, (9), Heft 9, (1972).

- 38 Hiidenheimo, H.: Investigation of the Biological Treatment of Pulp Mill Effluents by the Use of Extended Aeration. Teil 1, Heft 13, Boden- und Wassertechnische Untersuchungen, Helsinki 1969. Teil 2, Heft 16, Boden- und Wassertechnische Untersuchungen, Helsinki 1970.
- 39 Hiidenheimo, H.: Persönliche Mitteilungen über die Versuche in den Jahren 1970, 1971 und 1972.
- 40 Himmelblau, D.M., und Bischoff, K.B.: Process Analysis and Simulation - Deterministic Systems. Kapitel 3. John Wiley and Sons, 1968.
- 41 Himmelblau, D.M.: Process Analysis by Statistical Methods. John Wiley and Sons, 1970.
- 42 Hörler, A.: Absetzen, Aufschwimmen, Flotieren. Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- 43 Hornke, R.: Die Entwicklung der Beseitigung der Kochereiabwässer und Abgase von Sulfitzellstoffabriken technologisch und wirtschaftlich betrachtet. Umweltschutz/Städtereinigung, (9), p. 294, (1972).
- 44 Hornke, R.: Persönliche Mitteilung über die Kosten des Basenwechsels.
- 45 Huber, L.: Biologische Abwasserreinigung mittels der Fermentertechnik. Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung (5), p. 172, (1972).
- 46 Huber, L.: Austreiben, Adsorbieren, Wiener Mitteilungen Band 6, 1971.
- 47 James, D.L., und Lee, R.R.: Economics of Water Resources Planning. Mc Graw-Hill, 1971.
- 48 Kayser, R.: Ermittlung der Sauerstoffzufuhr von Abwasserbelüftern unter Betriebsbedingungen. Veröffentlichungen des Institutes für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, 1967.
- 49 Kayser, R., und v.d.Emde, W.: Schlammaktivität und Reaktionszeit als bestimmende Faktoren der biologischen Abwasserreinigung. Enthalten in: Berichte der ATV Heft 23, (1970).

- 50 Klemm, K.H.: Faserrückgewinnung und Wasserhaushalt in Papierfabriken. Papiertechnische Bibliothek Band 3, Dr. Sändig Verlag Wiesbaden, 1961.
- 51 Kratzl, K., und Hruschka, A.: Die Bleiche mit gasförmigem Sauerstoff. Vortrag gehalten an der ÖZEPA-Haupttagung 14./15.9.1972 in Krems, NÖ.
- 52 Lekander, K.E.: Environmental Care at Pulp Mills, Results and Expectations. Svensk Papperstidning. (75), p.5, (1972).
- 53 McDonald, R.G., und Franklin, J.N., Herausgeber: Pulp and Paper Manufacture. Band 1, McGraw-Hill, 1969.
- 54 McKinney, R.: Microbiology for Sanitary Engineers. McGraw-Hill, 1962.
- 55 Melms, F., und Schwenzon, K.: Verwertungsgebiete für Sulfitablauge. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.
- 56 Middlebrooks, E.J., et al.: Chemical Coagulation of Kraft Mill Waste Water. Water and Sewage Works, p.IW 7-9, Heft 3, (1969).
- 57 Middlebrooks, E.J., und Coogan, F.J.: Treatment of Kraft Mill Wastes with a Plastic Media Trickling Filter. Water Research, (3), p.203, (1969).
- 58 Morris, D.C. et al.: The Use of Reverse Osmosis in the Treatment of Weak Semichemical Wastewater. Water and Sewage Works, Heft 9, (1971).
- 59 Moreau, P.H.: Mathematical Models for Industrial Waste Disposal Systems. Harvard Water Resources Group. Dissertation an der Harvard University, Cambridge, Massa., USA. 1967.
- 60 Palenius, J., und Hiisvarta, L.: Oxygen Bleaching of High Yield Soda Pulp. Pulp and Paper Magazine of Canada, (71), p. 63, (1970).

- 61 Rauen, H.M., Herausgeber: Biochemisches Taschenbuch, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964.
- 62 Rennerfelt, J.: Bio-Oxidation of Pulp Mill Wastes in Sweden. In: Advances in Biological Waste Treatment, edited by W.W. Eckenfelder/J.McCabe. Pergamon Press 1963.
- 63 Rexfelt, J., und Samuelson, O.: The Composition of Condensates from the Evaporation of Sulfite Spent Liquor. Svensk Papperstidning, (73), p. 689, (1970).
- 64 Rincke, G.: Entwurf Tropfkörper. Wiener Mitteilungen Band 4, 1969.
- 65 Rowlandson, G.: Continuous Oxygen Bleaching in Commercial Production. Tappi, (54), p.962 (1971).
- 66 Rutishauser, M.: Möglichkeiten und Grenzen bei der Reinigung von Cellulosefabriksabwässern. Wochenblatt für Papierfabrikation, p. 689, (1971).
- 67 Rutishauser, M.: Persönliche Mitteilung über den Betrieb der Kläranlage.
- 68 Rydholm, S.A.: Pulping Processes, John Wiley and Sons, 1967.
- 69 Sapotnitzki, S.A.: Verwertung der Sulfitablauge. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1963.
- 70 Scherler, A.: Die Abwassersanierung einer Sulfitzellstofffabrik am Beispiel der Cellulose Attisholz AG. Chimia, (26), Heft 3, (1972).
- 71 Scherler, A.: Abwassertechnische Charakterisierung von Sulfitzellstoff-Bleichereiabwässern und deren Verhalten beim biologischen Abbau. Wochenblatt für Papierfabrikation, p.523, (1972).
- 72 Spiegel, M.R.: Theory and Problems of Statistics. McGraw-Hill, 1961.

- 73 Töttermann, H.: Innerbetriebliche Wasserwirtschaft in der Zellstoffindustrie. In: Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers. Oldenburg-Verlag 1963.
- 74 Ullmann, F.: Planning a New Inland Kraft Mill. International Congress on Industrial Waste Water, Stockholm, 1970. Preprint.
- 75 Vogel, H.: Sulfitzellstoff-Ablaugen. Verlag Wepf und Co., Basel, 1948.
- 76 Weber, W.J.Jr.: Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, 1972.
- 77 Westerberg, E.N. et al.: System for Evaluating Spent Cooking Liquor Recovery Installations. Pulp and Paper Magazine of Canada. (71), T 527 - T 534, (1971).
- 78 Weston, R.V., and Rice, W.D.: Contact Stabilization Activated Sludge Treatment for Pulp and Paper Mill Waste. Proceedings, Industrial Waste Conference 1961, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA.
- 79 Wiley, A.J. et al.: Application of Reverse Osmosis to Processing of Spent Liquors from the Pulp and Paper Industry. Tappi, (50), p. 455, (1967).
- 80 Wiley, A.J. et al.: Concentration of Dilute Pulping Wastes by Reverse Osmosis and Ultra Filtration. Journal, WPCF, p. R 279, (1970).
- 81 Wuhrmann, K.: Reinigungsgrad und Gewässerschutz. Wiener Mitteilungen Band 4, 1969.

W I E N E R M I T T E I L U N G E N
WASSER - ABWASSER - GEWÄSSER

- Band 1: Kresser, W.:
Das Wasser (1968)
- Band 2: Breiner, H.:
Die Gesetzmäßigkeiten der stationären
Flüssigkeitsströmung durch gleichförmig
rotierende zylindrische Rohre (1968)
- Band 3: von der Emde, W.:
Abwasserreinigung - Grundkurs (1969)
- Band 4: 4. Seminar ÖWWV, Raach 1969
Abwasserreinigungsanlagen
Entwurf - Bau - Betrieb (1969)
- Band 5: 5. Seminar ÖWWV, Raach 1970
Zukunftsprobleme der Trinkwasserver-
sorgung (1970)
- Band 6: 6. Seminar ÖWWV, Raach 1971
Industrieabwässer (1971)
- Band 7: 7. Seminar ÖWWV, Raach 1972
Wasser- und Abfallwirtschaft (1972)
- Band 8: Schmidt, F.:
Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik
der Grundwasserbeobachtung) (1972)
- Band 9: Doleisch, M.:
Über die Auswertung von Abflußmessungen
auf elektronischen Rechenanlagen
Pruzsinsky, W.:
Über die Anwendung von radioaktiven
Tracern in der Hydrologie (1972)

- Band 10: 1. Hydrologie-Fortbildungskurs
Hochschule für Bodenkultur (1972)
- Band 11: Gutknecht, D.:
Vergleichende Untersuchungen zur
Berechnung von Hochwasserabflüssen aus
kleinen Einzugsgebieten (1972)
- Band 12: 8. Seminar ÖWWV, Raach 1973
Uferfiltrat und Grundwasseranrei-
cherung (1973)

Zu beziehen durch:

Band 1, 2, 8, 9 und 11:

Institut für Hydraulik, Gewässerkunde
und Wasserwirtschaft, TH Wien

Band 3, 4, 5, 6 und 12:

Institut für Wasserversorgung, Abwasser-
reinigung und Gewässerschutz, TH Wien

Band 7: Institut für Gewässerregulierung, land-
wirtschaftlichen Wasserbau und Abfall-
wirtschaft, TH Wien

Band 10: Institut für Wasserwirtschaft; Lehr-
kancel für Wasserwirtschaft, Hydrologie
und allgemeinen Wasserbau, Hochschule
für Bodenkultur