

# **Zellstoffabwasser und Umwelt**

Herausgegeben von  
K. Aurand und H. Irmer



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1983



Der 1902 gegründete gemeinnützige Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. fördert das gleichnamige Institut des Bundesgesundheitsamtes.

Außerdem tritt er über das Institut mit wissenschaftlichen Veranstaltungen auf den einschlägigen Gebieten der Umwelthygiene und der Gesundheitstechnik an die Öffentlichkeit.

Er gibt für seine Mitglieder die Schriftenreihe und die Literaturberichte für Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe (Gustav Fischer Verlag, Stuttgart) heraus.

**Geschäftsführender Vorstand:**

Oberstadtdirektor Hans-Diether Imhoff, Dortmund

Direktor Dr.-Ing. Annen, Essen

Direktor Dr.-Ing. Heinz Tessendorff, Berlin

**Geschäftsleitung:**

Dipl.-Ing. Helmut Schönberg, Postfach, 1000 Berlin 33

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten

© Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,  
Berlin-Dahlem

Printed in Germany

ISBN 3-437-30447-X

Herstellung: Westkreuz-Druckerei Berlin/Bonn, 1000 Berlin 49

# **Zellstoffabwasser und Umwelt**

Herausgegeben von  
**K. Aurand und H. Irmer**



**Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1983**



## V O R W O R T

Die Herstellung von Zellstoff gehört immer noch zu den abwasserintensiven Industriezweigen. In 11 Werken werden in der Bundesrepublik Deutschland rund 0,8 Mio t Zellstoff pro Jahr produziert, der ausschließlich am deutschen Markt verbraucht wird. Damit kann allerdings der einheimische Bedarf an Papierzellstoff nur zu 22 % und der an Kunstfaser- und Edelzellstoff zu etwa 70 % gedeckt werden. Der verbleibende Bedarf wird importiert.

Die Zellstoffherstellung belastet die Umwelt sowohl durch Abwasser als auch durch Abluft. Der vorliegende Bericht befaßt sich mit den Problemen der Abwasserbeseitigung. Hier sind in den vergangenen Jahren große Anstrengungen zur Verbesserung der innerbetrieblichen und externen aeroben oder anaeroben Abwasserbehandlung unternommen worden. Es wurden verschiedene Anlagen im halbtechnischen und großtechnischen Maßstab gebaut. Deren gewässerentlastende Wirkung gilt es nun zu quantifizieren.

Seit 1982 wird daher beim Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes ein Forschungsvorhaben mit Unterstützung des Bundesministerium des Innern/Umweltbundesamt durchgeführt, in dem der Stand um die Entwicklung der abwasserentlastenden Maßnahmen bei der Zellstoffindustrie ermittelt werden sollen. Hintergrund dafür sind einerseits die neuen Techniken, andererseits spielen aber auch neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Schadstoffbewertung und neue Analysenmethoden eine Rolle.

Ein solches praxisbezogenes Forschungsvorhaben kann nur dann zum Erfolg führen, wenn Industrie und Forschung eng und fair zusammenarbeiten. Deshalb wurden zu Beginn in einer gemeinsamen Sitzung am 22. Juni 1982 in Baden-Baden mit allen 11 Zellstoffwerken die Meßprogramme abgestimmt. Dabei stand insbesondere die Frage im Vordergrund, inwieweit chlorierte Kohlenwasserstoffe ins Abwasser gelangen und zu einer Belastung und eventuellen Gefährdung der Umwelt führen können.

In enger Zusammenarbeit mit den Zellstoffwerken war es dem Institut möglich, sehr rasch zu einer Orientierung über die tatsächlichen unterschiedlichen Belastungen des Wassers zu kommen.

Zur Fortsetzung dieser guten Kooperation fand am 17. und 18. Mai 1983 ein Arbeitsgespräch zur "Abwassersituation bei der Zellstoffindustrie" in Langen bei Frankfurt/Main statt. Der Ort war gewählt worden, weil das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene dort den Neubau seiner Außenstelle errichtet und auch schon zu dieser Zeit Arbeitsgruppen der Außenstelle von Langen aus die Untersuchungen intensiv mit der Zellstoffindustrie bearbeiteten.

Der vorliegende Berichtsbund enthält die Beiträge zu diesem Arbeitsgespräch und weitere aktuelle Forschungsberichte und neues Datenmaterial des behandelten Themas.

Es ist zu hoffen, daß die von der Arbeitstagung ausgehenden Anregungen zu weiteren Fortschritten des Gewässerschutzes in diesem Industriebereich beitragen, und daß die gute Zusammenarbeit zwischen Industrie, Wissenschaft und Behörden, die in diesem Berichtsbund zum Ausdruck kommt, auch in anderen Bereichen positive Resonanz findet, damit das Ziel einer möglichst geringen Umweltbelastung bei der Zellstoffherstellung rasch erreicht werden kann. Darüber hinaus soll mit dieser Veröffentlichung auch außenstehenden Interessenten die Möglichkeit gegeben werden, die vielfältigen Probleme der Abwasserbeseitigung bei der Zellstoffverarbeitung kennenzulernen. Wir hoffen außerdem, hierdurch auch von nicht direkt an dem Projekt Beteiligten Anregungen für die Erfüllung der gestellten Aufgaben zu erhalten.

Allen Vortragenden und Diskussionsteilnehmern und meinen Mitarbeitern sei für ihre Mitarbeit herzlich gedankt.

K. Aurand  
Leiter des Institutes für  
Wasser-, Boden- und Luft-  
hygiene des Bundesgesund-  
heitsamtes

## Inhaltsverzeichnis

K. Aurand

Vorwort

Seite

H. Irmer

1

Zellstoffherstellung und Gewässerbelastung

### Alternativen der Chlorbleiche

E. Drasen

15

Erfahrungen mit der Sauerstoffbleiche im  
Werk Kelheim

J.P. Franzreb und H. Klein

27

Anwendung der Sauerstoff-Extraktionsstufe  
bei der Schwäbischen Zellstoff AG

R. Patt

37

Zellstoffbleiche mit Ozon und NO<sub>x</sub>

### Externe Abwasserbehandlungsverfahren

H.A. Dörper und W. Massopust

57

Anaerobe Behandlung der Brüdenkondensate

W. v.d. Emde und H. Kroiß

67

Erfahrungen mit der anaeroben Behandlung der  
Brüdenkondensate

Seite

D. Bock	75
Aerobe Behandlung der Brüdenkondensate	
A. Geller und L. Götsching	83
Biologische Reinigung von Zellstoffabwässern	
A. Haars und A. Hüttermann	119
Entfernung von Chlorlignin und Chlorphenol aus Zellstoffabwasser	
L. Huber	133
Anforderungen an Abwassereinleitungen der Zell- stoffindustrie aus der Sicht des Freistaates Bayern	
D. Streichfuss	137
Anforderungen an Abwassereinleitungen der Zell- stoffindustrie aus der Sicht des Landes Baden-Württemberg	
D. Kollatsch	145
Anforderungen an Abwassereinleitungen der Zell- stoffindustrie aus der Sicht des Landes Niedersachsen	
W. Doraу	151
Anforderungen an Abwassereinleitungen der Zell- stoffindustrie aus der Sicht des Bundes und supranationaler Regelungen	

Analytische Probleme und Monitoring

Th. Krause und J. Böttger	159
Analyse organischer Verbindungen in Abwässern der Zellstoffbleiche	
M. Schnitzler	185
Anwendung der AOX-Methode zur Erfassung orga- nischer Halogenverbindungen in Abwässern	
W. Christmann und M. Erzmann	191
Erfahrungen mit AOX und EOX bei Zellstoff- abwässern	
H.P. Hansen	203
Wirkungsbezogene biologische Test- und Über- wachungssysteme	
Anschriften der Autoren	213



## ZELLSTOFFHERSTELLUNG UND GEWÄSSERBELASTUNG

H.Irmer

### 1. Einleitung

Es soll im folgenden dargestellt werden, welchen Rahmen die neuen gesetzlichen Bestimmungen und die daraus entwickelten Vorschriften für den Gewässerschutz im Bereich der Zellstoff-industrie abstecken und welche Ziele für die Gewässersanierung ins Auge zu fassen sind. Darüber hinaus wird gezeigt, welche Folgerungen für das weitere Vorgehen auf Grund der bisherigen orientierenden Untersuchungen bei der Zellstoff-industrie zu ziehen sind.

### 2. Abwassergrenzwerte

Die Mindestanforderungen an Abwassereinleitungen für die Zellstofferzeugung gemäß § 7a Wasserhaushaltsgesetz sind in der 19. Verwaltungsvorschrift vom 15. Januar 1982 geregelt. Mindestanforderungen bezeichnen unabhängig von der Gewässergüte des aufnehmenden Gewässers Grenzwerte auf der Basis der sogenannten allgemeinen anerkannten Regeln der Technik. Sie entstehen meist im Konsens aller beteiligten Fachleute, wobei Gewässergütebetrachtungen definitionsgemäß nicht unbedingt im Vordergrund der Überlegungen stehen müssen.

Im Rahmen des WaBoLu-Forschungsvorhabens konnte in einer 1982 durchgeföürten und alle 11 Werke umfassenden Untersuchung recht schnell eine Übersicht gewonnen werden, wie groß die Differenz zwischen den Werten der Mindestanforderungen und den tatsächlichen Abwasserfrachten ist. Aus den Abbildungen 1 und 2 wird aber auch deutlich, daß große Unterschiede zwischen den Werken gleicher Produktgruppen bestehen.

Als Grundlage für Diskussionen zur Fortschreibung der Zellstoffabwasser-Mindestanforderungen sind noch weitere Untersuchungen im Gange, so daß schließlich 1984 als Ergebnis für

möglichst jedes Werke eine Übersicht zu den Vermeidungsmaßnahmen und die zugehörige repräsentative Datenreihe zur Abwassereinleitung vorliegt.

In den vorliegenden Mindestanforderungen für die Zellstoffherstellung werden Grenzwerte für

- absetzbare und abfiltrierbare Stoffe
  - chemischen Sauerstoffbedarf (CSB)
  - biochemischen Sauerstoffbedarf ( $BSB_5$ ) und die
  - Fischgiftigkeit ( $G_F$ )
- genannt.

Im Rahmen der laufenden Untersuchungen war aber auch zu fragen, inwieweit diese Parameterliste Zellstoffabwasser und dessen Schädlichkeit vollständig charakterisiert. Da bekannterweise Organohalogenverbindungen im Zellstoffabwasser vorkommen, lag es nahe, dieser Stoffgruppe an Hand der Summenparameter EOX und AOX sowie weiteren GC-MS Untersuchungen nachzugehen. Die in Tabelle 1 aufgeführten halbquantitativen Ergebnisse zeigen, daß uns eine Isolierung und Identifizierung von einigen interessanten Einzelsubstanzen gelungen ist. In längeren Untersuchungsreihen konnte aber mit GC-ECD aus den Stoffen der Tabelle 1 im Zellstoffabwasser stets nur Chloroform in größeren Konzentrationen nachgewiesen werden, das offensichtlich aus dem Bleichprozeß herröhrt.

Tabelle 1

Verbindung	Menge
Chloroform	+++
Tetrachlorethylen	++
Dichlorbrommethan	+
Trichloracetaldehyd	+
1,1,3,3-Tetrachloracetton	++
Pentachloracetton	+
Dichlorphenol	+
Dichlormethylisopropylbenzol	+

$$\begin{aligned}
 + &= 0,5 - 5 \mu\text{g/l} \\
 ++ &= 5 - 25 \mu\text{g/l} \\
 +++ &= >50 \mu\text{g/l}
 \end{aligned}$$

Wegen der ausgesprochenen Leichtflüchtigkeit der meisten der nachgewiesenen Einzelsubstanzen ist anzunehmen, daß sie aus dem Abwasser bzw. dem Vorfluter ausgasen. Insofern erfolgt hier eine Verlagerung des Problems auf die Luftseite, wo allerdings in der Troposphäre ein photochemischer Abbau stattfindet (1). Inwieweit dies aber zu schließlich umweltneutralen Reaktionsprodukten führt, ist noch ungeklärt.

Aus Abbildung 3 ist für ein untersuchtes Zellstoffabwasser erkennbar, daß zur Zeit von der Summe der Organohalogenverbindungen nur ein verschwindend kleiner Anteil als Einzelverbindungen analysierbar ist.

Im Laufe unserer Untersuchung konnte für die Organohalogenverbindungen zum Beispiel auch nachgewiesen werden, daß mit der innerbetrieblichen Umstellung auf eine "weiche" Zellstoffkochung und der daraus folgenden Reduktion des Chloreinsatzes in der Bleiche diese Stoffgruppe im Abwasser sich erheblich reduzieren läßt. Auch die teilweise oder völlige Substitution der Anwendung von elementarem Chlor mit anderen Bleichmitteln wirkt sich positiv aus. Die Quantifizierung der abwasserentlastenden Effekte von innerbetrieblichen Maßnahmen auf Einzel- und Summenparameter ist Teil der noch anstehenden Aufgaben im Rahmen des Forschungsvorhabens.

Zum jetzigen Zeitpunkt läßt sich aber schon feststellen, daß ein Summenparameter für die Organohalogenverbindungen eine charakteristische Kenngröße für Zellstoffabwasser ist. Inwieweit auch Einzelverbindungen zusätzlich in die Mindestanforderungen aufgenommen werden müssen, bleibt abzuwarten.

Abbildung 4 ist als Beispiel für eine Untersuchungsreihe über 6 Tage zu verstehen. Deutlich ist erkennbar, daß bei den Organohalogenverbindungen der Summenparameter EOX nur 1/40 des AOX erfaßt und daß die bei dieser Probenahme gefundenen

Chloroformwerte kaum Schwankungen unterworfen sind. Die weitere Interpretation der Meßreihe soll zu einem späteren Zeitpunkt in Zusammenhang mit den bei anderen Werken gewonnenen Daten vorgenommen werden.

### 3. Umwelthygienische Bewertung

Allein mit Summenparametern, wie z.B. CSB und BSB<sub>5</sub>, aber auch AOX und EOX, ist eine umwelthygienische Bewertung nicht möglich. Lediglich in Kombination von CSB- und BSB<sub>5</sub>-Werten kann teilweise der Anteil schwer abbaubarer Substanzen abgeschätzt werden. Diese sind umwelthygienisch von großer Bedeutung, weil sie entlang der Fließstrecke eines Gewässers durch die Selbstreinigung nur unwesentlich abgebaut werden.

Von den im Zellstoffabwasser enthaltenen schwer abbaubaren Substanzen ist die Gruppe der Ligninsulfonsäuren vor allem für die Trinkwassergewinnung von besonderem Interesse, weil sie Teile der Aktivkohlefilteranlagen in den Wasserwerken belastet und darüber hinaus die Wirkung von Flockungsanlagen ungünstig beeinflussen kann.

Mit der deutlichen Verbesserung des Erfassungsgrads der bei der Zellstoffherstellung verbrauchten Kochsäure auf 97 bis 99 % ist aber z.B. der Anteil der Ligninverbindungen im Rhein insgesamt in den vergangenen Jahren zurückgegangen.

Eine Bewertung von Organohalogenverbindungen ist nur über die tatsächlich identifizierten Einzelsubstanzen möglich. Von einiger in Zellstoffabwasser gefundenen Verbindungen (s. Tabelle 1) ist bekannt, daß sie karzinogene, karzinogen suspekte oder mutagene Wirkungen bei der Einzelstoffprüfung gezeigt haben (2). Hier sollen im Zuge der Bearbeitung des Forschungsprojektes sowohl die Bestimmungs- und Identifizierungsmethoden als auch die notwendigen Bewertungen noch ver-

bessert werden. Ihre Wirkungen als Einzelstoff in Kombination mit noch unzähligen anderen im Zellstoffabwasser werfen noch sehr viele Fragen auf. Sicherlich ist aber die frachtbezogene Emissionsbeschränkung, wie sie bereits in den schon erlassenen Mindestanforderungen festgelegt ist, für Dosis-Wirkungsbetrachtung bei der Bewertung ein erster Schritt in eine richtige Richtung.

Ergänzende Erkenntnisse werden von einem Programm zur Untersuchung der Wirkung von Zellstoffabwasser auf biologische Testorganismen erwartet. In dem noch 1983 anlaufenden Projekt sollen die subletalen Effekte von Zellstoffabwasser aus zwei sehr unterschiedlichen Werken auf biologische Testsysteme mit Muscheln und Fischen quantifiziert werden (s. auch S. 201). Derartige Systeme müssen aber in ihrer technischen Konzeption und im Besatz noch weiterentwickelt werden, so daß sicherlich bis zur Entwicklungsreife noch Jahre benötigt werden. Andere Toxizitäts- und Mutagenitätstests an niederen Organismen stehen ebenfalls in der Erprobung.

Insgesamt ist zu erwarten, daß in einer Kombination biologischer Testsysteme zusätzliche und wichtige Informationen für eine umwelthygienische Bewertung von Abwassereinleitungen gewonnen werden können.

#### 4. Messungen zur Gewässergüte

Zur Abschätzung der Auswirkung von Zellstoffabwassereinleitungen auf die Gewässergüte wurde im Juni 1983 mit Unterstützung der Hessischen Landesanstalt für Umwelt (HELPU) eine Rheinbefahrung von Mannheim bis Mainz durchgeführt. Der Pegel in Worms befand sich bei 3,80 m, der Rhein-Abfluß betrug demnach etwa  $2300 \text{ m}^3/\text{s}$ . Die Probenahmen konnten nicht korrespondierend zur "fließenden Welle" vorgenommen werden, somit verdeutlichen die Ergebnisse zunächst nur Größenordnungen. Es ist geplant, die Befahrung bei Niedrigwasserverhältnissen im Herbst 1983 zu wiederholen.

Die parallel durchgeföhrten Einleiteruntersuchungen zeigten, daß im Werk Mannheim konstante Produktions- und Abwasserverhältnisse vorlagen. An dieser Stelle sollen zunächst nur die Ergebnisse der summarischen Bestimmung der Organohalogenverbindungen (AOX) und von Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) diskutiert werden. Die Abbildungen 5 und 6 verdeutlichen, daß gegenüber der Vorbelastung des Rheins oberhalb des Werkes die Konzentration 55  $\mu\text{g/l}$  AOX und 2  $\mu\text{g/l}$   $\text{CHCl}_3$  an der Einleitungsstelle sprunghaft auf 3040 bzw. 180  $\mu\text{g/l}$  erwartungsgemäß ansteigen und dann aufgrund der Verdünnung und des Ausgaseffektes relativ schnell abfallen. Für Chloroform ist der Vorbelastungswert etwa bei km 456 (Biblis) wieder erreicht, während der AOX deutlich auf eine längere Strecke erhöhte Werte aufweist.

Zieht man die Ergebnisse der HELFU-Bestimmung an leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen nach der Battelle-Methode für die Beurteilung hinzu, so besteht erwartungsgemäß qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den für Chloroform gemessenen Konzentrationen.

In weiteren Untersuchungen sollen auch Schadstofffrachten im Rhein bestimmt werden; überdies ist ebenfalls geplant, mit geeigneten Untersuchungsmethoden den unter den Bedingungen im Vorfluter ausgasbaren AOX-Anteil zu quantifizieren.

Mit diesem Teil des Forschungsvorhabens soll gezeigt werden, in welcher Größe nicht nur rein rechnerisch, sondern tatsächlich ein großes Zellstoffwerk zur Belastung einer flußabwärts gelegenen Trinkwassergewinnung beiträgt.

##### 5. Ausblick

Neben den Erhebungsmessungen bei den Zellstoffwerken wird in der weiteren Durchführung des Forschungsvorhabens die umwelt-hygienische Bewertung von Zellstoffabwasser ein besonderer

Schwerpunkt sein. Hierfür soll die Bestimmung von Einzelsubstanzen nach den in den Abbildungen 7 und 8 vorgestellten Schemata vorgenommen werden.

Darauf aufbauend werden die den Einzelsubstanzen zuzuordnenden Umwelteffekte vertieft, um so zu einer umfassenderen Bewertung des Abwassers und der zugehörigen Vermeidungsmaßnahmen zu gelangen.

#### Literatur

1. Gäb, S.: Zum Umweltverhalten der leichtflüchtigen Chlor-kohlenwasserstoffe. WaBoLu-Berichte 3/1981, Dietrich Reimer Verlag Berlin, S. 55-61
2. Koch, R. und Strobel, K.: Organohalogene als Karzinogene im Trinkwasser. Acta hydrochim. hydrobiol. 8 1980

Abb. 1

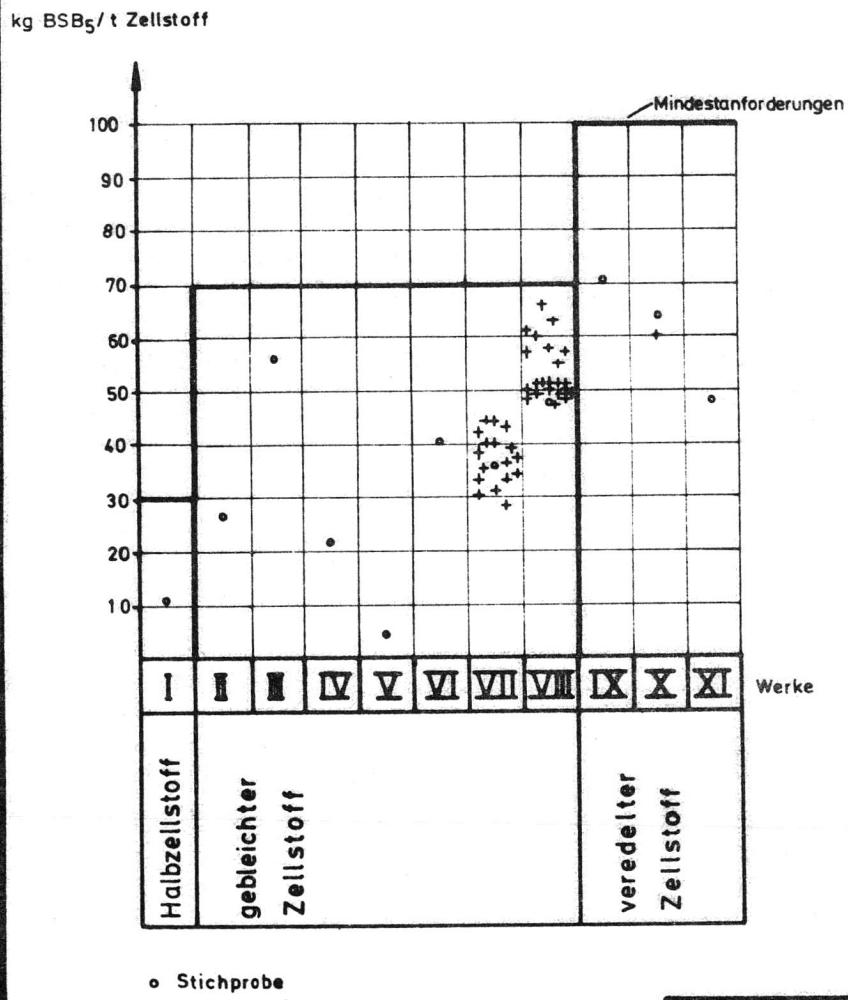
Gemessene BSB<sub>5</sub>-Frachten und Mindestanforderungen

Abb. 2

## Gemessene CSB - Frachten und Mindestanforderungen

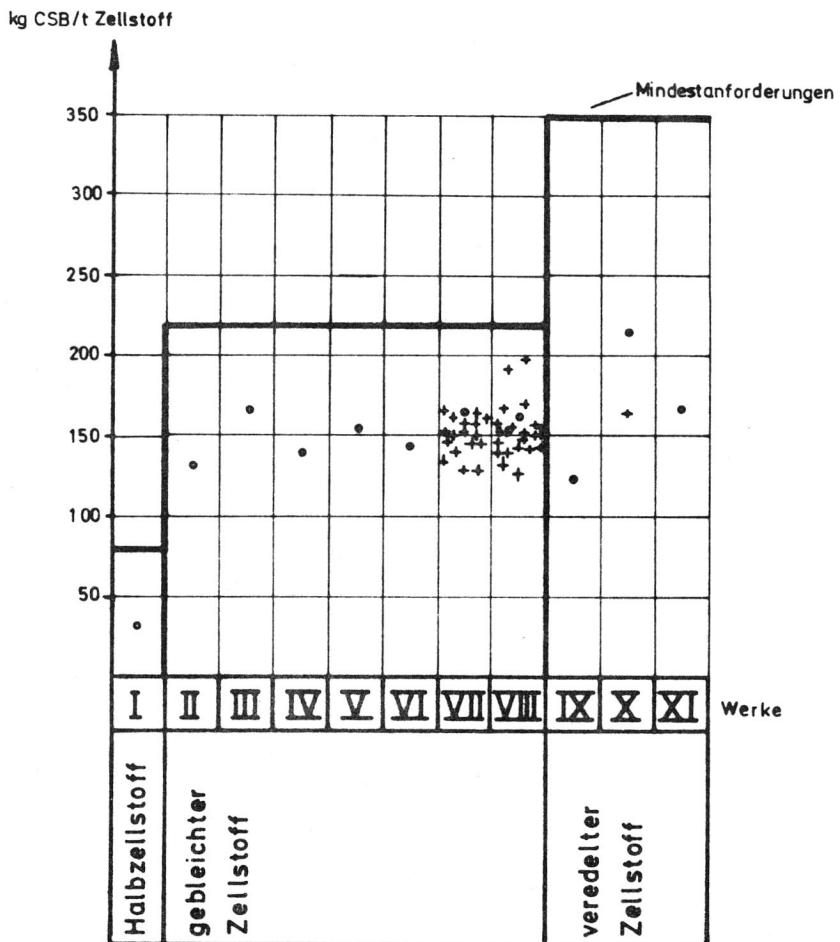


Abb. 3

Beispiel für AOX/EOX und analysierter Einzel-  
substanzen Organohalogenverbindungen

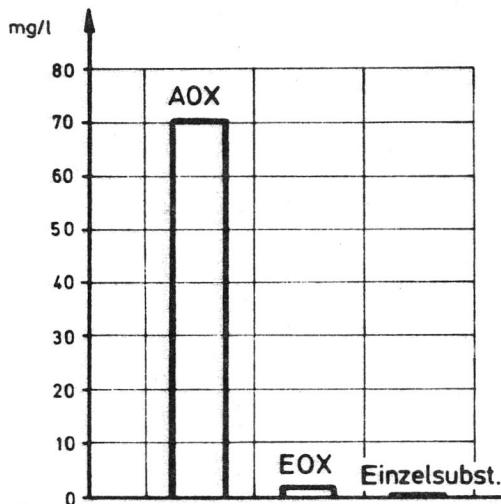
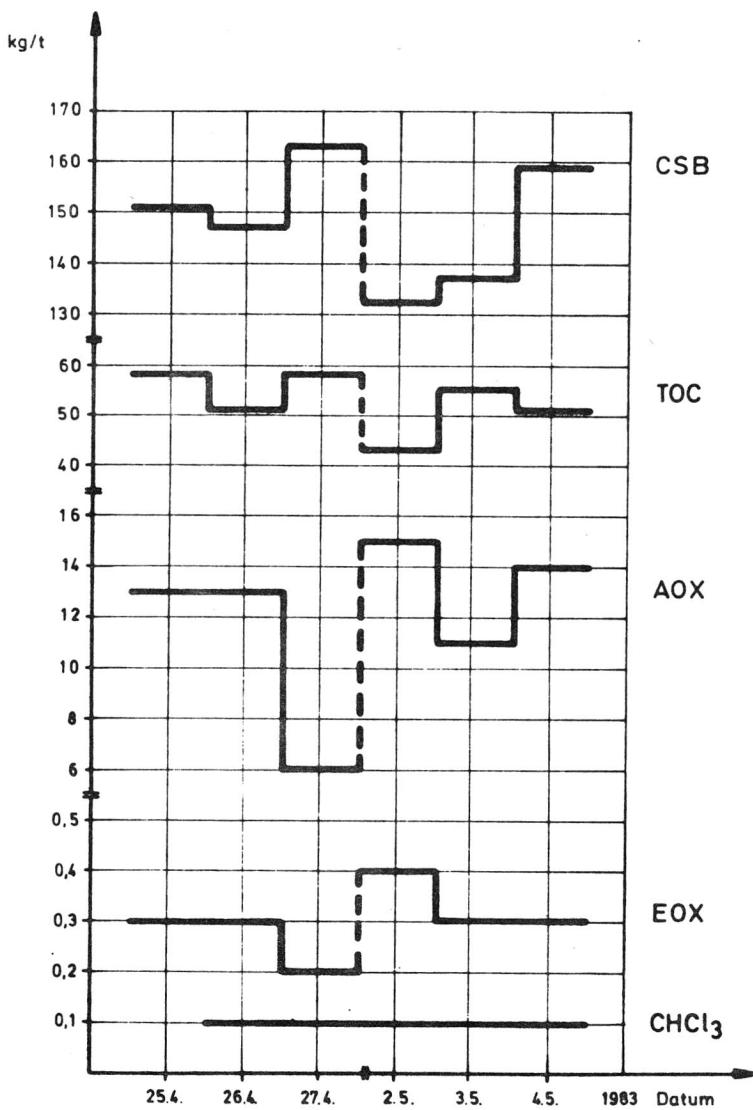
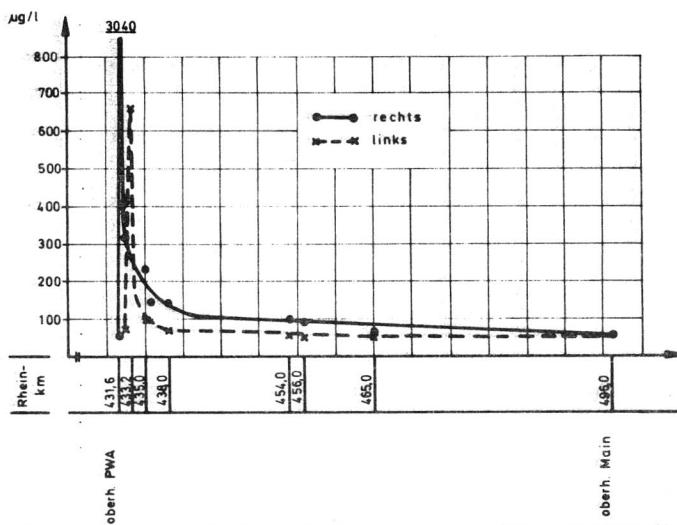


Abb. 4 Produktionsspezifische Frachten von  
CSB, TOC, AOX, EOX und  $\text{CHCl}_3$  eines  
Zellstoffwerkes



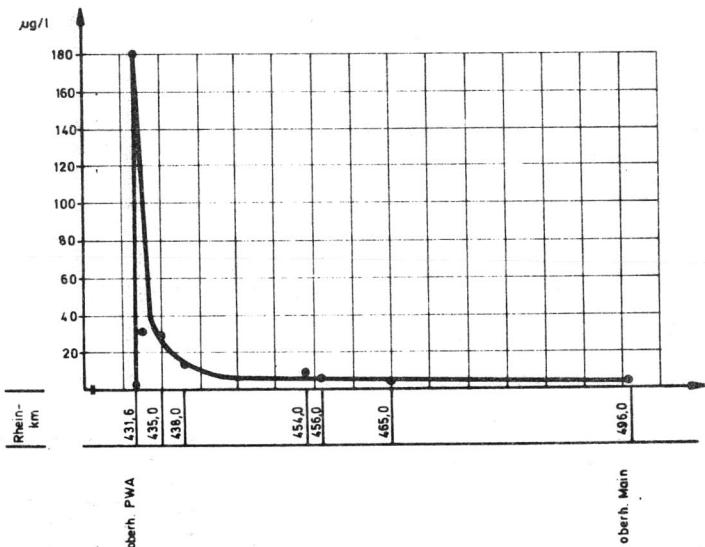
WaBoLu Langen 2/95

**Abb. 5** Rheinbefahrung vom 08.06.1983  
Längsprofil AOX



WaBoLu Langen 2/95

**Abb. 6** Rheinbefahrung vom 08.06.1983  
Längsprofil Chloroform, rechte Rheinseite



WaBdL/BGA Langen  
21/8/16

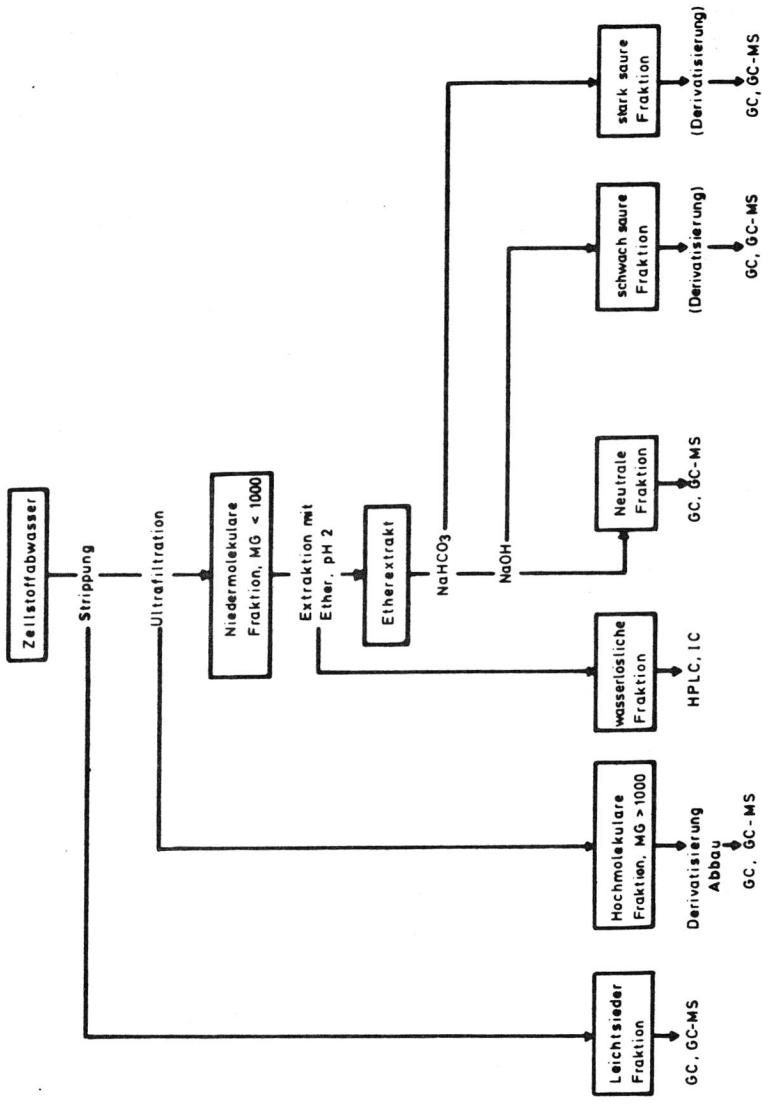
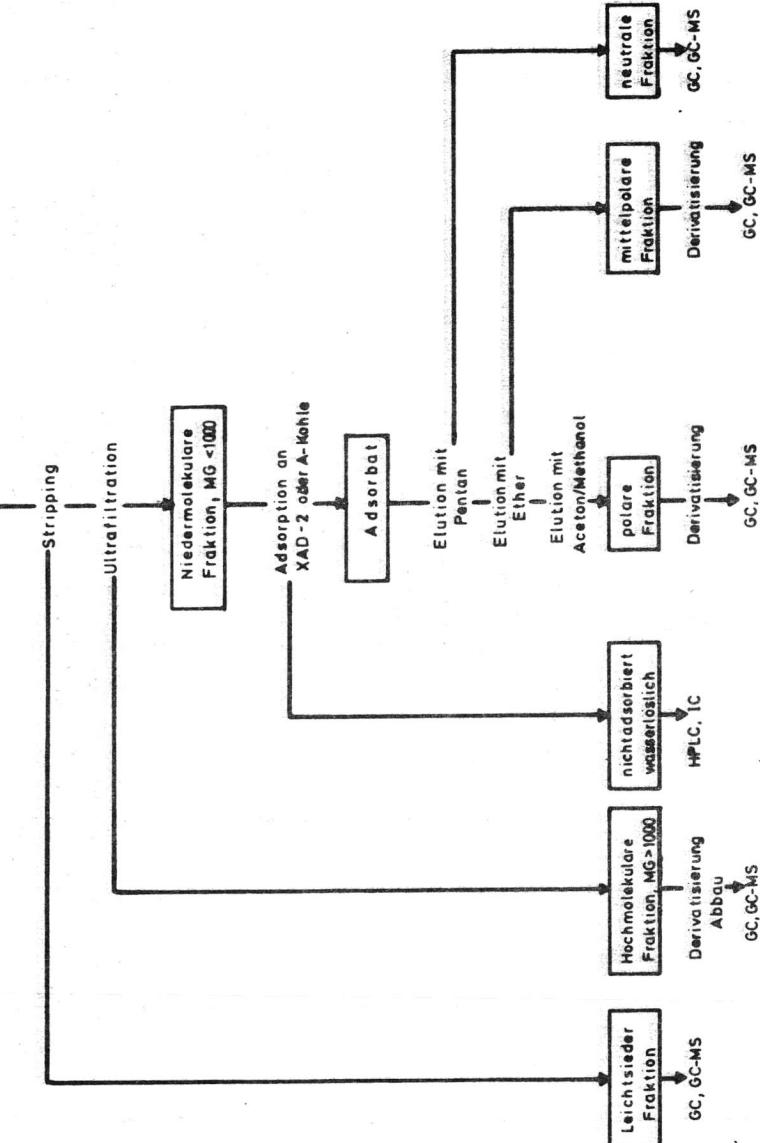


Abb. 8

WaBoLu/BGAG Langen



## ERFAHRUNGEN MIT DER SAUERSTOFFBLEICHE IM WERK KELHEIM

E. Drasen

1. Einleitung

Die zur Gewinnung von Zellstoff aus Holz erforderliche Delignifizierung ist beim Kochprozeß leider nicht in vollem Umfang möglich, da sonst die Qualität des Zellstoffs und eine wirtschaftliche Ausbeute nicht gewährleistet sind.

Für die Restdelignifizierung vor der eigentlichen Bleiche des Zellstoffs ist aus der Sicht des Zellstoffmachers die Chlorierung optimal, da das Lignin relativ selektiv entfernt werden kann und der apparative Aufwand nicht hoch ist.

Eine Beseitigung der organischen Reaktionsprodukte aus der Chlorierung mit Wärmeerzeugung und evtl. sogar Chemikalienrückgewinn ist wegen des Chloridgehaltes des Abwassers nicht möglich, wenn man vom - man muß wohl sagen, noch nicht befriedigenden - "Rapson-Reeve"-Verfahren in Great-Lake/Canada absieht.

Vor allem in Schweden hat sich inzwischen in den Sulfatzellstofffabriken zur Verringerung der Abwasserbelastung die Sauerstoff-Delignifizierung durchgesetzt, wobei für den Schutz der Zellstofffaser bei der Oxidation die gleiche Base, nämlich NaOH, verwendet wird wie im Kochprozeß und somit keine Probleme bei der gemeinsamen Verbrennung des oxidierten Lignins mit dem Kochereiabwasser bestehen.

Eine direkte Anwendung beim Sulfitverfahren ist möglich und wird in einer kleinen norwegischen Fabrik - allerdings ohne Eindampfung und Verbrennung - praktiziert, weil man organische Chlorverbindungen im Abwasser vermeiden will und die Reaktionsprodukte der Sauerstoffbleiche offenbar für harmlos oder harmloser hält.

Da Sulfitfabriken fast ausschließlich das Calcium- oder Magnesiumverfahren anwenden, ist die gemeinsame Verbrennung des Kochereiabwassers mit natriumhaltigen Bleichereiabwässern wegen der damit verbundenen Verschmutzung der Verbrennungskessel nach Ansicht der meisten Fachleute nicht möglich.

Der Einsatz von Magnesiumoxid als Schutzbasis bei der Oxidation schien wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich zu sein, bis Professor Christensen/Trondheim experimentell bewies, daß trotz dieses Nachteils die Sauerstoffbleiche mit MgO und sogar mit CaO durchführbar sei, allerdings mit höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als bei Verwendung von NaOH.

Kelheim hat mit der 1981 in Betrieb genommenen Anlage auch den großtechnischen Beweis dafür erbracht.

## 2. Beschreibung der Anlage

Für die eigentliche Sauerstoffstufe wurde gemäß Abb. 1 als Reaktor die sogenannte "Tisch"-Ausführung gewählt, die durch Regelung der Drehzahl der senkrechten Welle eine genau definierte Verweilzeit des Stoffes im Reaktor ermöglicht. Die hohe Stoffdichte vor dem Reaktor wird mit einer Waschpresse erreicht. Die Wäsche nach der Sauerstoffstufe erfolgt auf einem 2-stufigen Druckfilter.

Der Sauerstoff wird gasförmig in den Reaktor eingeführt, das entstehende Kohlenmonoxid geregelt abgeleitet. Für den Fall einer Entzündung steht eine Löschwassermenge von 250 m<sup>3</sup>/h unter Druck ständig zur Verfügung. Der Reaktor aus säurefest plattiertem Stahl hat einen max. zulässigen Druck von 12 bar. Dazu vier Bilder von der Baustelle während der Montage und nach der Fertigstellung (Abb. 2 - 5).

Für die erhöhte Chlordioxiderzeugung aus gekauftem Chlorat wurden ein Reaktionsturm und zwei Trennkolonnen aufgestellt.

Da die Delignifizierungs- und Bleichversuche die Vorteile einer möglichst hohen Gleichmäßigkeit des Kochaufschlusses für die Erhaltung der Endviskosität aufzeigten, wurde für die 4 diskontinuierlichen Kocher mit je 300 m<sup>3</sup> Inhalt ein Prozeßleitsystem beschafft.

### 3. Betriebsergebnisse

Die Anlage ist inzwischen 2 Jahre in Betrieb und erfreulicherweise sicherheitstechnisch ohne Probleme. Z.B. führt ein Stromausfall auch mit mehrstündigem Stillstand weder zu unerwünschten Reaktionen durch den im Reaktor vorgesehenen Sauerstoff, noch wird der eingeschlossene Stoff unbrauchbar.

Auch die Befürchtungen, daß die Zudosierung des MgO bei der hohen Stoffdichte nach der Waschpresse zu Ungleichmäßigkeiten bei der Delignifizierung führen könnte, erwiesen sich als gegenstandslos.

Die Entaschung des Stoffes vom eingebrachten MgO durch Zugebung von Schwefelsäure und Rückzuführung des anschließend ausgewaschenen MgSO<sub>4</sub> macht ebenfalls keine Schwierigkeiten.

Im Jahre 1982 wurden 64 % der Gesamtproduktion mit Sauerstoff delignifiziert. Angestrebt wird durch weitere Optimierungsmaßnahmen ein Produktionsanteil der O<sub>2</sub>-gebleichten Zellstoffe von 80 %.

Der Delignifizierungsgrad lag (über Kappazahl berechnet) bei 55 % nach der O-Stufe und bei 70 % nach der E-Stufe. Auf die Kappazahlen werde ich später noch genauer eingehen.

Die Abwasserentlastung ist im erwarteten Ausmaß von 60 bis 70 kg CSB/t Zellstoff eingetreten, wozu auch die teilweise Oxidation der nicht erfaßten Substanzen aus dem Kochprozeß in der O<sub>2</sub>-Stufe beiträgt.

Die Erzielung hoher Weißgrade ist, wie schon aus den Versuchsergebnissen bekannt, schwierig. Der Weißgrad liegt generell etwa 2 Punkte niedriger als bei der bisherigen Bleichfolge C-E-D-H, aber noch im Bereich von 90 - 94 % RG.

Positiv sind eine merkliche Steigerung der Saugfähigkeit der fertiggebleichten Stoffe und eine Verbesserung des Entwässerungsverhaltens.

Die Betriebskosten der Restdelignifizierung mit Sauerstoff und Chlordioxid sind nach den Zahlen des Jahres 1982 etwas höher als bei der Chlordelignifizierung. Während der Wegfall des Chlors die Kosten für die zusätzlichen Mengen an Sauerstoff, MgO, Schwefelsäure und Natronlauge kompensiert reichen die Dampfeinsparung und der Wärmegegewinn aus der Verbrennung der Reaktionsprodukte nicht ganz zum Ausgleich des erhöhten Kraftbedarfs und der erheblich erhöhten Chlordioxidmengen aus, die zur Entfernung des Restlignins aus der O-Stufe nunmehr in der Nachbleiche benötigt werden.

Die Notwendigkeit, erhöhte Mengen an Chlordioxid einzusetzen, möchte ich, wie anfangs erwähnt, mit der Kappa-Entwicklung bei der Chlor- und Sauerstoffdelignifizierung erläutern.

Die Kappa-Zahl wird inzwischen wohl in der ganzen Welt als Maß für den Ligningehalt des Zellstoffs verwendet.

In der Abb. 6 wird die Entwicklung der Kappazahl von in Kelheim produziertem veredeltem Zellstoff im Kappabereich von 10 bis 20 nach der Kochung gezeigt. Es handelt sich also um relativ weiche Zellstoffe.

Der als Vergleichsstoff betrachtete chlorgebleichte Zellstoff mit 20 Ausgangskappa wird in der C-Stufe bereits auf Kappa 5 delignifiziert, nach der E-Stufe, also der Alkalisierung, sinkt der Kappawert auf 2,2 (= 11 % der Ausgangskappa).

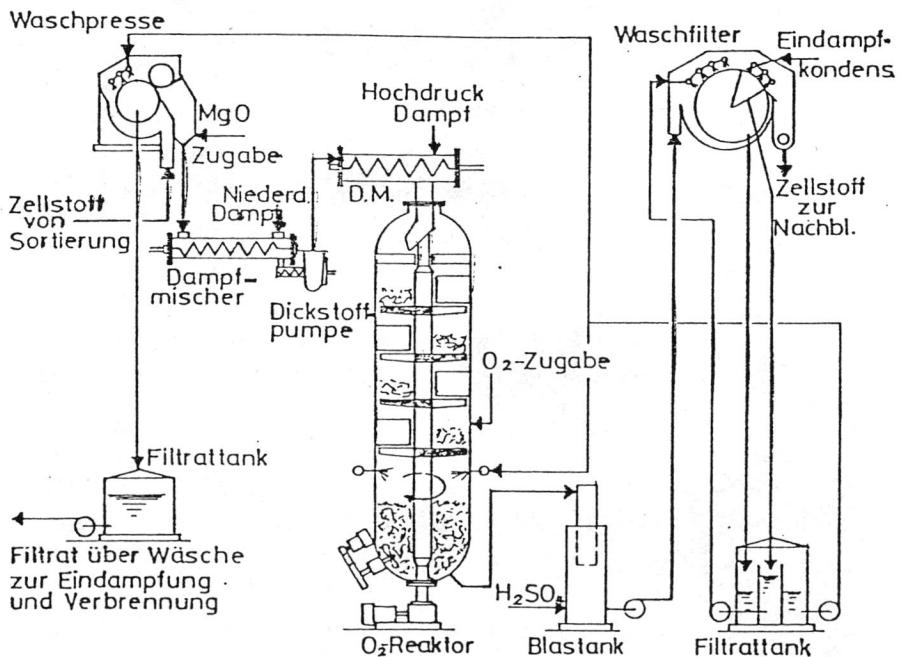
Bei allen sauerstoffgebleichten Zellstoffen mit Kappazahlen nach der Kochung von 10,7 bis 18,6 wird die Kappazahl in der O-Stufe um rund 55 % reduziert, und zwar unabhängig von der Ausgangskappazahl.

Bemerkenswert ist die Gesamtreduzierung um 70 % nach der E-Stufe. Dabei muß allerdings die starke Veredelung in Kelheim bei 98 % mit hohem Natronlaugeangebot berücksichtigt werden.

Wenn man nun die Kappazahlen nach E bei Chlorierung und Sauerstoffdelignifizierung vergleicht, beträgt das Verhältnis fast 3:1. Somit ist in Kelheim ein Teil der Restlignifizierung in die Nachbleiche mit entsprechend höherem Chlordioxidverbrauch verlagert.

4. Ausblick

Die Sauerstoffbleiche ist betriebstechnisch problemlos, qualitativ besonders bei hochweißen Zellstoffen etwas ungünstiger als die Chlorierung und bei den reinen Betriebskosten (also ohne Kapitalkosten) wenig teurer, löst aber das Problem der organischen Halogenverbindungen nur teilweise. Immerhin wird bei den sauerstoffgebleichten Kelheimer Zellstoffen der Chloreinsatz insgesamt um 70 % gesenkt. Was dies bezüglich der organischen Halogenverbindungen (EOX und AOX) bzw. der "gefährlichen" Substanzen im Bleichereiabwasser bedeutet, wird sich bei dem inzwischen begonnenen Meßprogramm der deutschen Zellstoffindustrie herausstellen, wobei allerdings nur ein Bruchteil der Einzelsubstanzen feststellbar ist und reine Konzentrationswerte wohl kaum ausreichende Schlüsse auf die Gefährdung der Natur zu lassen. Auch die große Forschungsarbeit der schwedischen Zellstoffindustrie über die Bleichereiabwässer der Sulfatfabriken hat neben wertvollen Erkenntnissen zahlreiche neue Fragezeichen gesetzt, z.B. auch im Bereich der Sauerstoffbleiche. Um zu vernünftigen Entscheidungen bei den immer sehr kostspieligen Investitionen der Zellstoffindustrie zu kommen, müssen wir mehr wissen als bisher. Das Forschungsvorhaben von WaBoLu hat neue Richtungen aufgezeigt. Der VDP hat sofort reagiert, das bereits erwähnte EOX/AOX-Meßprogramm begonnen und untersucht als Alternative zu Prozeßänderungen auch die Möglichkeiten moderner biologischer Klärverfahren.

Abb. : Schematische Darstellung der O<sub>2</sub>-StufeAbb. 1: Schematische Darstellung der O<sub>2</sub>-Stufe

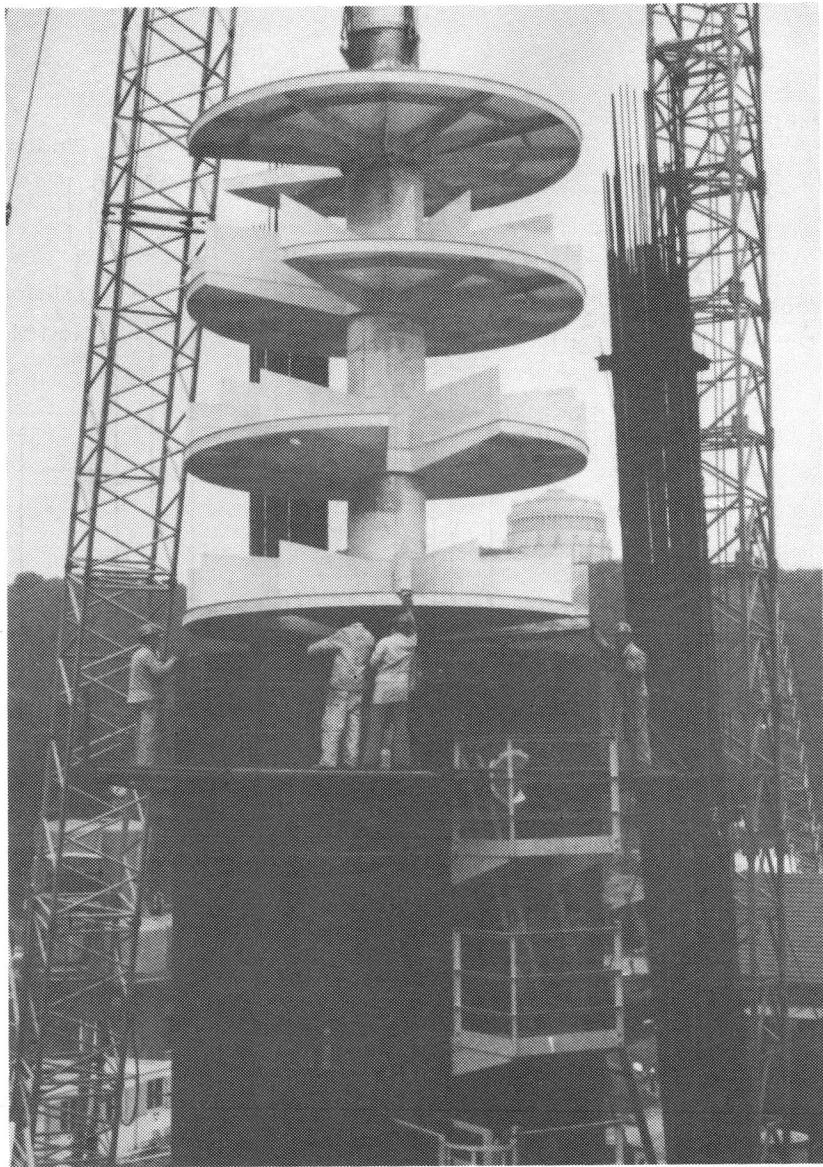


Abb. 2 : Montage des  $O_2$ -Reaktors

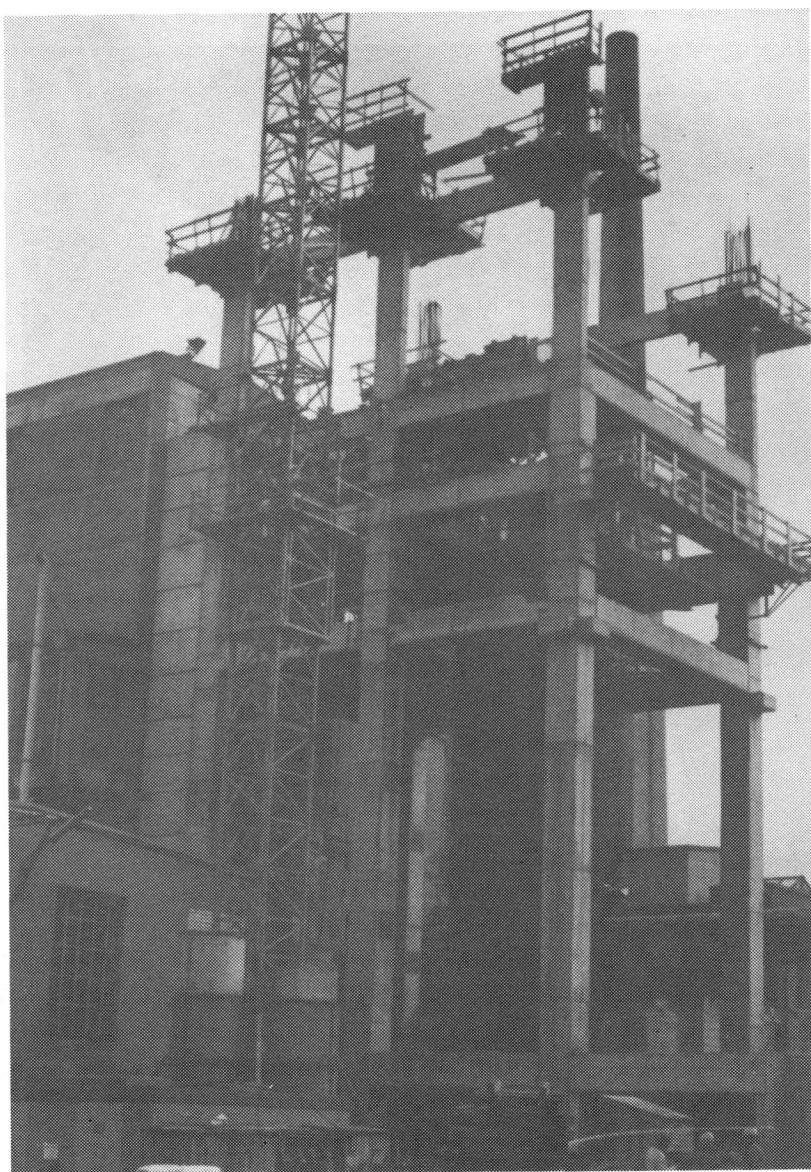


Abb. 3: Errichtung des Gebäudes

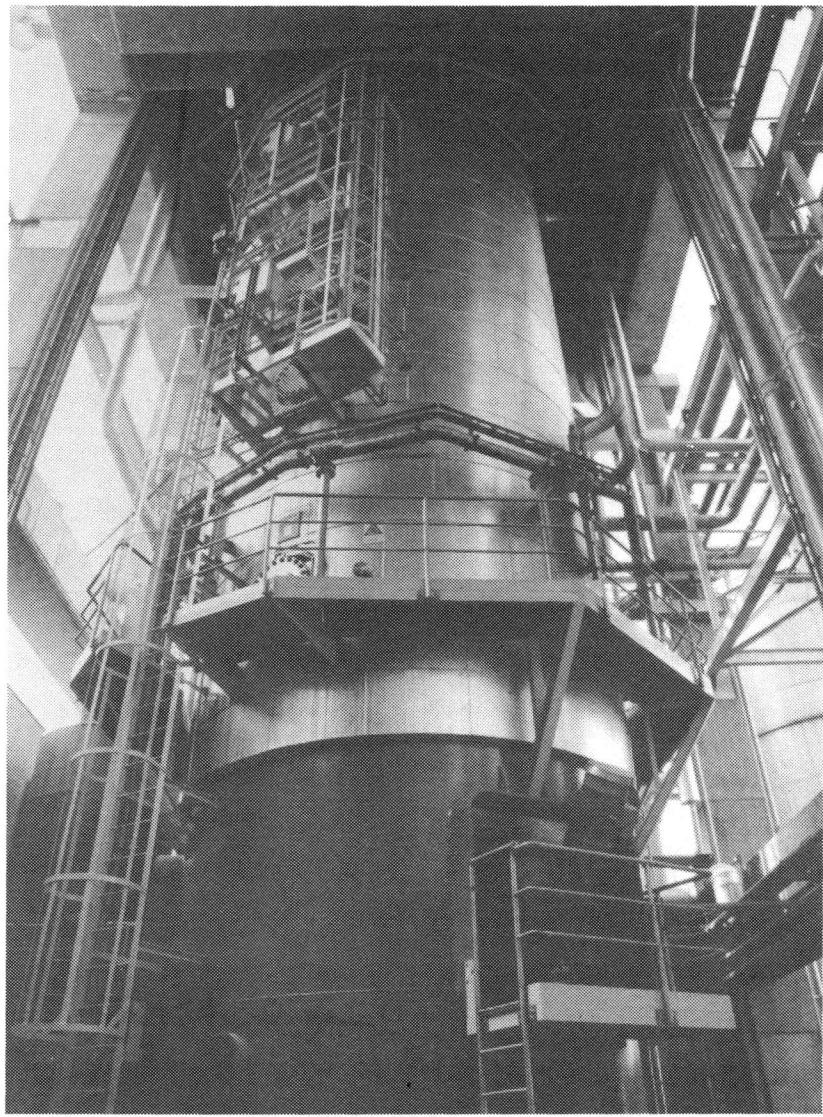


Abb. 4: Ansicht des Reaktors

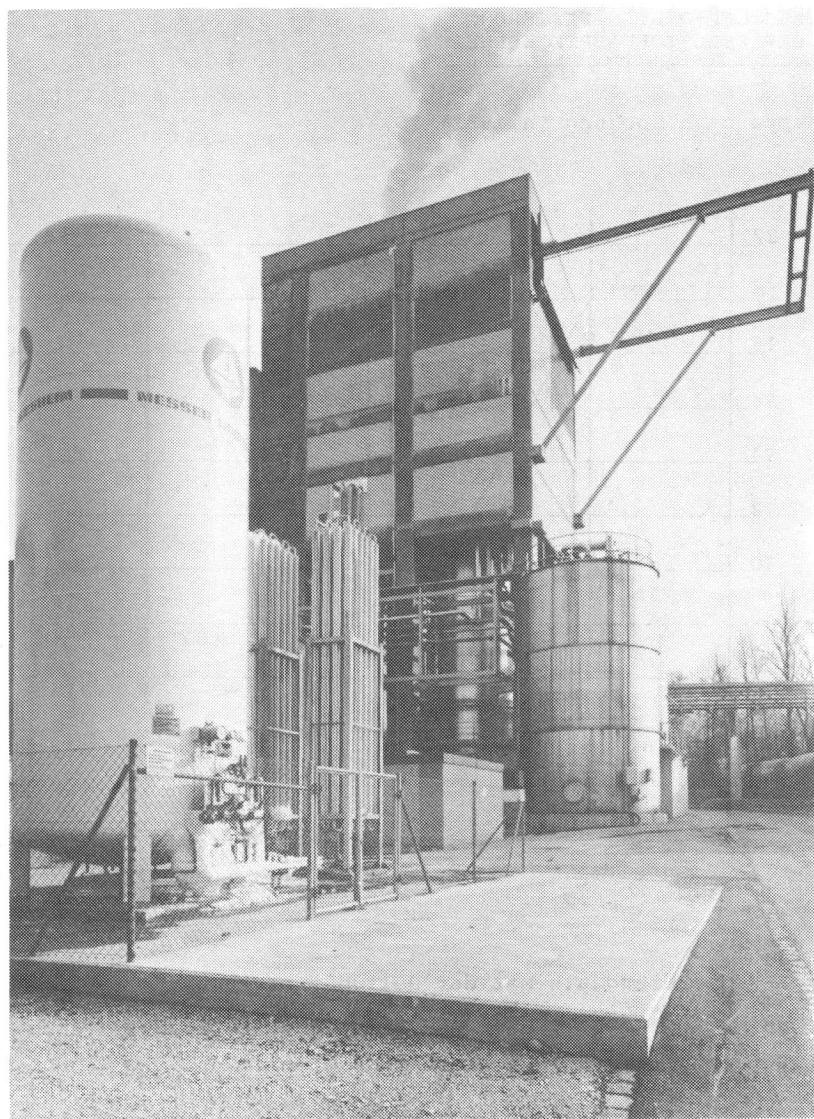
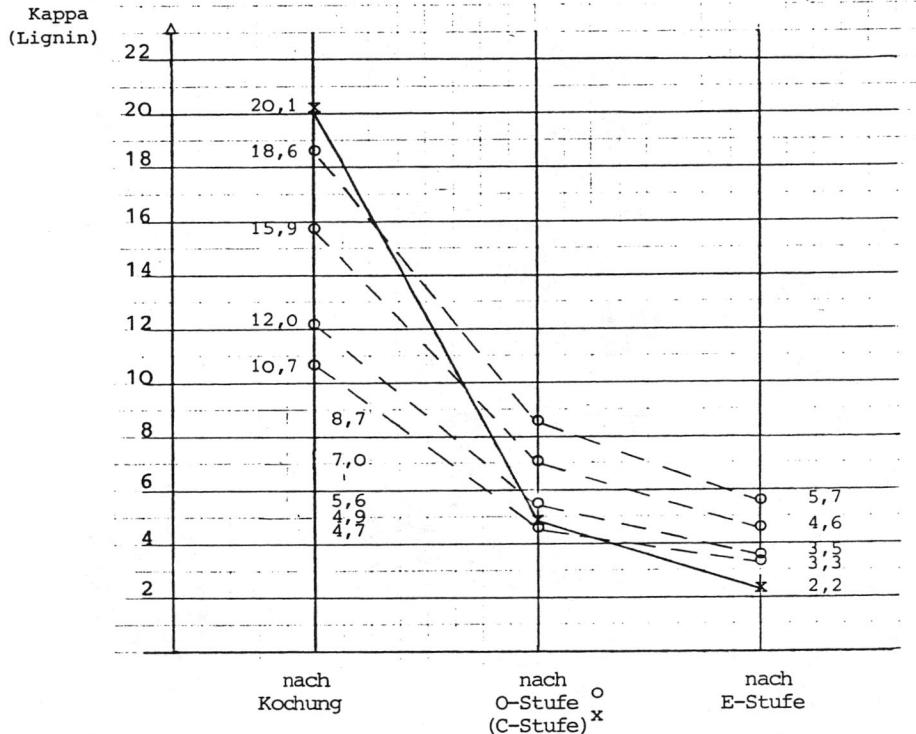


Abb. 5 : Gesamtansicht O<sub>2</sub>-Stufe

SAUERSTOFF-DELIGNIFIZIERUNG  
IN DER ZELLSTOFFFABRIK KELHEIM

$\varnothing$  Kappa nach Kochung in 1982: 15,3



Kappa-Reduzierung als Maß der Delignifizierung:

mit Chlor : 75 % gemessen nach C-Stufe, rd. 90 % nach E  
mit Sauerstoff: 55 % gemessen nach O-Stufe, rd. 70 % nach E

Abb. 6: Entwicklung der Kappazahl in Kelheim

ANWENDUNG DER SAUERSTOFF-EXTRAKTIONSSTUFE BEI DER  
SCHWÄBISCHE ZELLSTOFF AG

J.P. Franzreb und H. Klein

Die Schwäbische Zellstoff AG ist eine reine Marktzellstoff-fabrik und produziert ca. 80.000 t Zellstoff im Jahr. Die Zellstoffherstellung erfolgt nach dem Ca-Bisulfit-Verfahren und es werden sowohl Buchenholz als auch Fichtenholz eingesetzt. Die Produktpalette umfaßt nahezu alle bekannten Sulfit-Zellstoffqualitäten, vom Papierzellstoff über Zellstoffe für Hygieneartikel bis hin zu Stoffen für die chemische Weiterverarbeitung, die Viskoseherstellung und die Herstellung von Cellulosepulvern.

Im vorangegangenen Beitrag wurde über Erfahrungen mit der Sauerstoffbleiche in Kelheim berichtet, wir wollen über die "Anwendung der Sauerstoff-Extraktionsstufe" referieren, und es scheint uns angebracht, die Unterschiede zwischen diesen beiden Sauerstoffbleichmethoden einmal aufzuzeigen.

Bei der in Kelheim angewandten Sauerstoffbleiche handelt es sich um eine "klassische" Sauerstoffbleiche, wie sie zuerst bei der Sulfatzellstoffherstellung zur Anwendung gelangte. Typisch für diese Sauerstoffbleiche ist, daß die zur Erzielung der erforderlichen Aktivität der Delignifizierung notwendige Base (Alkali oder Erdalkali) mit der Base der Kochung verträglich, wenn nicht sogar identisch ist. Dadurch ist es möglich, das bei der O-Bleichtufe anfallende Abwasser in die Zellstoffwäsche zu führen und gemeinsam mit der Kocher-ablauge zu entsorgen. Die "klassische" Sauerstoffbleiche kann man somit als eine gezielte Fortsetzung der Kochung bezeichnen.

Schwankungen des Aufschlußgrades im Rohstoff ausgleichen, wobei selbst hohe Chlormengen nicht faserschädigend wirken. Bei der O/P-Bleiche ist dies nicht möglich, weil damit eine erhebliche Celluloseschädigung verbunden wäre.

Aus diesen Erfahrungen ergeben sich für die Anwendung von delignifizierenden sauerstoffhaltigen Bleichmitteln folgende Forderungen:

- Der ungebleichte Zellstoff (gleich ob Buche oder Fichte) muß in der Kocherei auf den für eine bestimmte Qualität geringst zulässigen Restligningehalt erkocht werden. Er muß ferner so gleichmäßig als nur möglich anfallen, d.h. der Einsatz von Prozeßrechnern in der Kocherei ist eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung sauerstoffhaltiger Bleichmittel.

Dadurch kann wenigstens ein Teil der verloren gegangenen Flexibilität der Chlorbleiche ausgeglichen werden!

- Die Restdelignifizierung nach der Sauerstoffextraktionsstufe muß - um Faserschädigungen zu vermeiden - mit  $\text{ClO}_2$  oder anderen Bleichmitteln erfolgen. Dadurch geht u.U. ein Teil des Effektes wieder verloren, insbesondere dann - und das muß nochmals betont werden -, wenn sehr ungleichmäßig aufgeschlossene Zellstoffe zu bleichen sind.
- Wir halten daher eine möglichst große Kocherkapazität für eine der wirksamsten Entlastungsmaßnahmen im Rahmen der Sauerstoffbleiche. Ein reichlich bemessenes Kochervolumen erlaubt eine schonende Kochung bei relativ niedrigen Temperaturen und führt damit bei vorgegebener Rohstoffviskosität zu einer möglichst niedrigen Kappa-Zahl und wesentlich besserer Gleichmäßigkeit der einzelnen Kocherchargen.

Die in Ehingen praktizierte Sauerstoffextraktionsstufe ist dagegen als Teil der Bleicherei anzusehen. Da man hier die Bedingungen der Alkali-Extraktionsstufe (E-Stufe) gleichzeitig zur Sauerstoff-Delignifizierung heranzieht, ist die eingesetzte Base somit - entsprechend der Extraktionsstufe - Natrium.

Ein weiterer Unterschied zur "klassischen" Sauerstoffbleiche besteht darin, daß in Ehingen als Sauerstoffträger sowohl Elementarsauerstoff als auch Wasserstoffperoxid zur Anwendung gelangen können. Dies ist in der Entwicklung der Ehinger Technologie begründet.

Die herkömmliche Bleichfolge für Sulfitzellstoff ist:

C - E - D - Nachbleiche.

Sie ist heute bei uns geändert in die Folge

C/D<sub>red.</sub> - (E-O/P) - D - Nachbleiche.

Daraus ist zu ersehen, daß zunächst die Reaktionsbedingungen für die Sauerstoffextraktionsstufe durch die E-Stufe vorgegeben sind: nämlich 14 - 16 % Stoffdichte und ca. 80 - 90°C als Reaktionstemperatur in natriumalkalischem Medium.

Ehingen begann im Jahre 1975 mit der Reduzierung von chlorhaltigen Bleichmitteln in der Vorbleichstufe durch Einsatz von sauerstoffhaltigen Bleichmitteln, und zwar zunächst durch Wasserstoffperoxid. Dieses als Degussa-Ehingen-Verfahren bekanntgewordene Verfahren ermöglichte es, Sauerstoff in gelöster Form (durch Wasserstoffperoxid als Sauerstoffträger) an das Lignin heranzubringen und damit delignifizierend zu bleichen und Elementarchlor in der Vorbleiche - je nach Stoffart und Stoffqualität - mehr oder weniger zu ersetzen.

Als es dann gelang, mit Hilfe einer neuen Mischtechnologie reinen Sauerstoff (als  $O_2$ -Gas) unter den Bedingungen der E-Stufe so fein zu verteilen, daß der Sauerstoff wirksam das Lignin angreifen konnte, begann Ehingen Anfang 1982 mit dem Einsatz von elementarem Sauerstoff in der Zellstoffbleiche in Kombination mit  $H_2O_2$ , um auf diese Weise den Einsatz von Elementarchlor weiter reduzieren zu können, was bei Peroxid allein aus Qualitätsgründen uns unmöglich erschien.

Wir glauben, daß der Grund für die nach unserer Erfahrung unterschiedliche Reaktionsweise von Sauerstoff und Peroxid in den verschiedenen Reaktionsmechanismen beider Bleichmittel zu suchen ist.

So stimmen wir hier eher der Auffassung von Gierer zu, die besagt, daß der Sauerstoff ausschließlich radikalisch mit dem Ligninkern reagiert, während Wasserstoffperoxid überwiegend ionisch reagiert und bevorzugt mit den Seitenketten in Reaktion tritt und nur bei einem  $H_2O_2$ -Überschuß auch - als eine Art Nebenreaktion - radikalisch den Kern angreift. Durch einen solchen  $H_2O_2$ -Überschuß werden aber Faserschädigungen hervorgerufen.

Die in Ehingen gemachten Betriebserfahrungen führten zu der Erkenntnis, daß die Bedingungen für eine optimale Extraktion und diejenigen einer optimalen Sauerstoffdelignifizierung nicht gleich sind. Daher wurden beide Reaktionsstufen auseinandergezogen und in eine E-Stufe und eine O/P-Stufe aufgetrennt, die jedoch abwasserseitig als eine Einheit, und zwar als -(E-O/P)-Stufe zusammengefaßt sind. Daher kommt die Bezeichnung Sauerstoff-Extraktionsstufe (siehe Abb. 1).

Die Ziele der Ehinger Sauerstoffbleiche waren folgende:

- einmal das in der Vorbleiche eingesetzte Elementarchlor soweit als möglich durch sauerstoffhaltige Bleichmittel zu ersetzen und
- zum anderen die in den E- und O/P-Stufen anfallenden hochbelasteten Abwässer gemeinsam zu erfassen und aufzuarbeiten.

Stellen wir anschließend gleich die Fragen "was wurde in Ehingen bis heute erreicht" und "wo liegen nach unserer Auffassung die Grenzen dieses Verfahrens"?

Die Herstellung von pergamentierfähigen (bzw. hochfesten) Zellstoffen ist mit dem Sauerstoffextraktionsverfahren, bedingt durch das heißalkalische Medium, sicher nicht möglich.

Eine Entfernung des Restligningehaltes ausschließlich durch sauerstoffhaltige Bleichmittel auf nahe Null ist ohne erhebliche Schädigung des Cellulosemakromoleküls (und damit des Zellstoffes) ebenfalls unmöglich. Die Grenzen der Restligninentfernung liegen nach unserer Erfahrung im großen und ganzen bei ca. 60 % (gemessen in Kappa-Zahlen).

Ein weiteres, u.E. sehr schwer wiegendes Problem ist es, ungleichmäßig aufgeschlossenen Zellstoff (d.h. Kochungen mit sehr variierendem Aufschlußgrad) durch die nachfolgende Sauerstoffbleiche auf eine gleichmäßige Endqualität zu bringen. Sie ist selbst bei hoher Chemikalienüberdosierung nicht zu erreichen. Diese Aussage kennzeichnet einen der wichtigsten Unterschiede zwischen Chlor- und Sauerstoffbleiche. Elementarchlor ist ein sehr selektives Bleichmittel, d.h. über eine Redoxpotentialmessung kann man alle

Ehingen kann nun auf über 7 Jahre Einsatz von sauerstoffhaltigen Bleichmitteln zurückblicken; dazu die Abbildungen 2, 3 und 4.

Aber es gibt immer noch große Probleme, die uns zu schaffen machen. Diese sind:

- Die Bildung von organischen Säuren (u.U. aus dem Lignin) führt zu Verkrustungen durch Calciumsalze, die regelmäßige Reinigungsstillstände erforderlich machen.
- Dann scheint der Einbau von Schwachstellen in den Celluloseketten eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen, so daß für mit sauerstoffhaltigen Bleichmitteln hergestellte Zellstoffe bei bestimmten Einsatzgebieten Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auftreten. Das bedeutet, daß sauerstoffgebleichte Zellstoffe zumindest bis heute nicht universell einsetzbar sind.
- Nach unseren Erfahrungen treten auch Probleme mit dem im Zellstoff enthaltenen Harz auf. Ebenso ist der Weißgrad des Zellstoffes in der Regel niedriger, und die Reinheit wird geringer.

Daher sind wir der Auffassung, daß es bis heute noch nicht zulässig ist zu sagen, daß sauerstoffgebleichte Zellstoffe den klassisch gebleichten Zellstoffen in jeder Hinsicht ebenbürtig sind, d.h. ein voller Ersatz der "klassischen Bleiche" scheint bis heute noch nicht möglich zu sein.

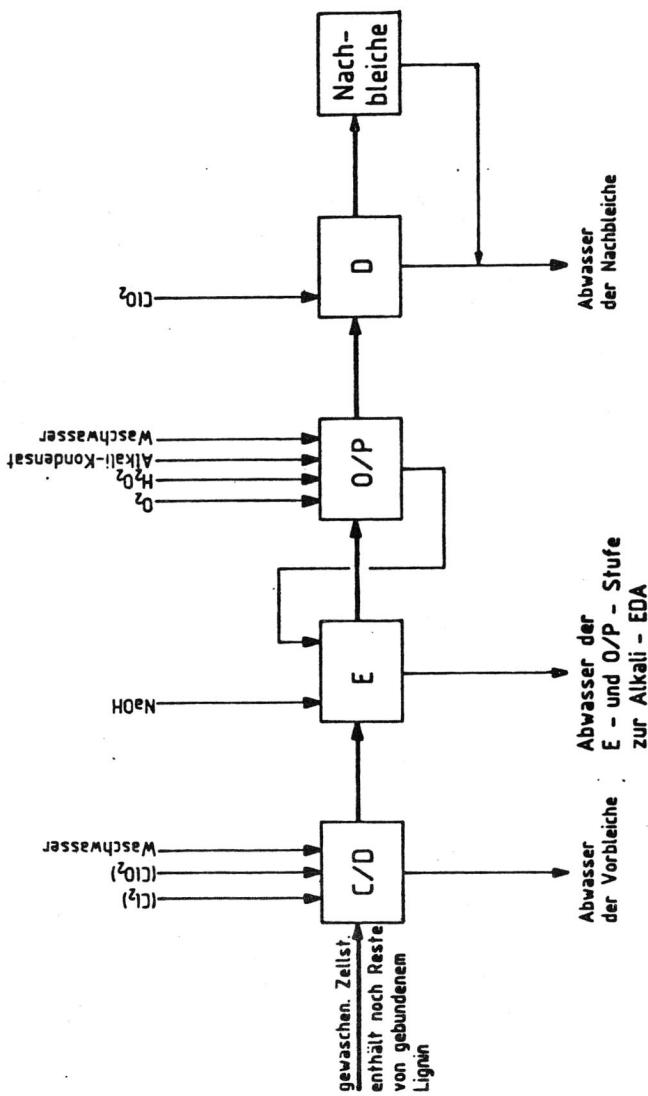


Abb. 1: Blockschema der Bleichstufen

# Aktivchloreinsatz für die Delignifizierung

- A) C/D - E - D - Nachbleiche
- B) C/D<sub>red</sub> - (E - 0/P) - D - Nachbleiche

Qualität	Kappa Rohstoff	C/D - E % Aktivchlor	C/D <sub>red</sub> - (E - 0/P) % Aktivchlor
Buche KZ	5 - 6	100	15 - 25
Buche PZ	ca. 10	100	25
Fichte mittelhart	15 - 18	100	15 - 25
Fichte weich	ca. 13	100	15 - 20

Abb. 2: Aktivchloreinsatz für die Delignifizierung

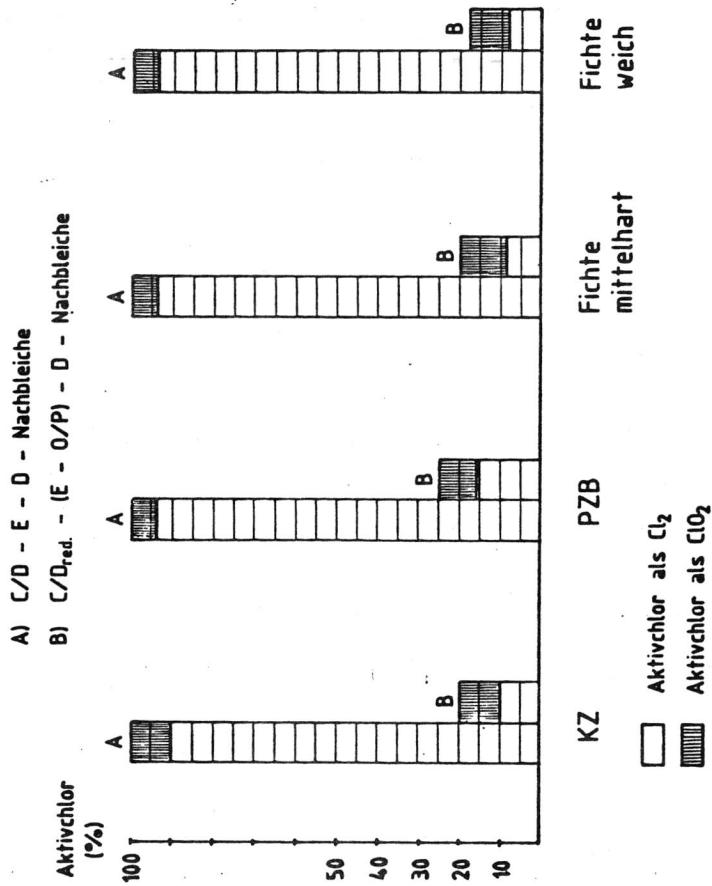


Abb.: 3: Aktivchloreinsatz für die Delignifizierung

**Spezifische CSB - Belastung (kg CSB/tro atro) des  
Gesamtabwassers vor und nach Einführung der  
Sauerstoffextraktionsstufe einschließlich  
Erfassung der Abwässer**

- A) C/D - E - D - Nachbleiche
- B) C/D<sub>red</sub> - (E - 0/P) - D - Nachbleiche

Qualität	C/D - E (kg CSB/tro)	C/D <sub>red</sub> - (E - 0/P) (kg CSB/tro)	Reduzierung (kg CSB/tro)
Buche KZ	180	120	60
Buche PZ	160	120	40
Fichte	150	110	40

Abb. 4: Spezifische CSB-Belastung (kg CSB/tro atro) des Gesamtabwassers vor und nach Einführung der Sauerstoffextraktionsstufe einschließlich Erfassung der Abwässer

## ZELLSTOFFBLEICHE MIT OZON UND NO<sub>X</sub>

R. Patt

Seit einigen Jahren befassen wir im Ordinariat für Holztechnologie-Holzchemie- der Universität Hamburg uns mit dem Ersatz der CE-Stufen der konventionellen Bleiche durch chlorfreie Alternativen. In den letzten 2 Jahren haben wir uns schwerpunktmäßig mit dem Einsatz von Ozon und später dann auch mit der Verwendung von NO<sub>2</sub> zur Delignifizierung von Zellstoffen beschäftigt.

### 1. Delignifizierung von Zellstoffen mit Ozon

#### 1.1 Parameter der Ozonbleiche (Z)

Die Bleiche mit Ozon unterscheidet sich von den bisher industriell eingeführten Bleichverfahren in einigen Punkten grundlegend. Es handelt sich um eine Gasphasenbleiche, die bei relativ hohen Konsistenzen durchgeführt werden muß. Aufgrund der hohen Reaktivität dieses Bleichchemikals sind die Reaktionszeiten sehr kurz, sie liegen im Bereich von Sekunden bis Minuten. Die Temperatur in der Bleiche sollte möglichst niedrig liegen, sie sollte die Raumtemperatur nicht wesentlich übersteigen. Die Reaktionsprodukte sind wasserlöslich, so daß eine Alkaliextraktion entfallen kann.

##### 1.1.1 Chemikalieneinsatzmenge

Abb. 1 zeigt die Delignifizierungskurven für drei verschiedene Zellstoffe, deren Restligningehalt in etwa typisch für Papierzellstoffe ist unter Berücksichtigung der eingesetzten Holzarten und des Aufschlußverfahrens. Es handelt sich hierbei um Ergebnisse aus Laborversuchen. Man kann feststellen, daß durch Einsatz von 1 % Ozon der Restligningehalt um 10-13 Kappazahlen

reduziert werden kann. In Pilotanlagenversuchen, auf die weiter unten noch eingegangen wird, lag die Delignifizierung bei Einsatz von 1 % Ozon zwischen 10 und maximal 17 Kappazahlen. Wie die Kurven zeigen, verläuft die Delignifizierung in der Anfangsphase schneller als in der Endphase. Im Bereich niedriger Kappazahlen, d.h. unterhalb von 10 steigt der Ozonbedarf an. Der Verbrauch in dieser Phase der Delignifizierung ist dabei insbesondere vom Restligningehalt des ungebleichten Zellstoffs abhängig. Je niedriger die Ausgangskappazahl ist, um so günstiger verläuft die Delignifizierung in ihrer Endphase. Relativ hoch wird der spezifische Ozonverbrauch bei einer Delignifizierung unterhalb von Kappazahl 6.

#### 1.1.2 Konsistenz

Wie bereits erwähnt, ist die Ozonbleiche eine Hochkonsistenzbleiche. Es kommt sehr wesentlich darauf an, daß Zellstoff und Ozon gut vermischt werden und dadurch die Voraussetzungen für eine gleichmäßige und chemikaliensparende Delignifizierung erreicht werden. Die Zellstofffasern müssen für das Ozon frei zugänglich sein, was durch eine Fluffung des Zellstoffs erreicht werden kann. Dieses ist jedoch erst bei Stoffdichten oberhalb von 30 % möglich. Wir haben in unseren Untersuchungen mit Stoffdichten zwischen 35 und 45 % gearbeitet und in diesem Bereich keinen Einfluß der Konsistenz feststellen können. Auch aus technischen Gründen wird man sich auf einen Stoffdichtebereich zwischen 30 und 45 % beschränken müssen. Eine Entwässerung auf Stoffdichten über 45 % ist großtechnisch kaum durchführbar. Schon bei dieser Konsistenz ist ein Arbeiten mit einem Ozon/Sauerstoffgemisch wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr im technischen Maßstab nicht mehr möglich. Bei diesem Gasgemisch sollten Stoffdichten von 35 % nicht überschritten werden. Bei Verwendung eines Ozon/Luft-Gemisches kann auch mit höheren Konsistenzen gearbeitet werden.

### 1.1.3 Temperatur

Optimale Delignifizierungsergebnisse erhält man mit Ozon bei Raumtemperatur und darunter. Dies ist jedoch in einer Zellstofffabrik nicht realisierbar, da nach Wäsche und Sortierung, insbesondere wenn diese geschlossen gefahren wird, der Zellstoff mit deutlich höheren Temperaturen in die Bleiche kommt. Wir haben den Einfluß der Temperatur auf die Delignifizierung sowohl im Labormaßstab als auch in der Pilotanlage untersucht und festgestellt, daß bei einer Erhöhung der Temperatur von 20 auf 40°C die Delignifizierung sich um 10 - 15 % verschlechtert. In den Pilotanlagenuntersuchungen wurde die Zellstofftemperatur sogar auf 60°C angehoben. Auch hier hielt sich die Abnahme der Delignifizierung im bereits genannten Rahmen. Das Ausmaß der Verschlechterung der Delignifizierung bei höheren Temperaturen dürfte sehr wesentlich von der Reaktionszeit abhängen. Erfolgt in kürzester Zeit eine optimale Vermischung von Ozon und Faser, wie dies in der Pilotanlage möglich war, so dürfte die temperaturbedingte Zersetzungsraten des Ozons sehr gering gehalten werden können.

### 1.1.4 pH-Wert

Von deutlichem Einfluß auf die Wirksamkeit der Delignifizierung ist der pH-Wert bei der Ozonbleiche. Die günstigsten Ergebnisse erhält man bei pH-Werten zwischen 2 und 3. Bei Ansäuerung mit SO<sub>2</sub> auf diese pH-Werte verbessert sich die Delignifizierung gegenüber dem neutralen Bereich um etwa 10 %. Deutlich schlechtere Ergebnisse erhält man, wenn zur Ansäuerung Schwefelsäure verwendet wird. Eine Vorbehandlung des Zellstoffs mit saurer Ablauge aus der Z-Stufe führt gegenüber dem Neutralbereich noch zu einer Verbesserung der Delignifizierung.

### 1.1.5 Reaktionszeit

Aufgrund der hohen Reaktivität des Ozons kann die Bleichdauer im Vergleich zu anderen Bleichverfahren sehr kurz gehalten

werden. Die erforderliche Reaktionszeit hängt aber von verschiedenen Parametern ab. Wie bereits erwähnt, ist die Art der Vermischung von ozonhaltigem Gas und Fasern sehr wesentlich für die Effektivität der Reaktion. Entscheidend ist, daß das Ozon innerhalb von kürzester Zeit das Restlignin in der Faser erreichen kann. Wir haben unter Laborbedingungen die Reaktionszeiten bis auf 15 sec. reduziert, ohne daß sich die Delignifizierung verschlechterte. Die Absorptionsraten des Ozons durch den Zellstoff lagen dabei im Bereich von 98 - 99 %. Unter Standardlaborbedingungen haben wir mit Reaktionszeiten von 2 min. gearbeitet.

## 1.2 Bleichergebnisse

### 1.2.1 Ausbeute

Die Delignifizierung von Zellstoffen mit Hilfe von Ozon erfolgt sehr selektiv. Die gelösten Lignine sind wasserlöslich, weshalb auf eine Alkaliextraktion verzichtet werden kann. Nach unseren Erfahrungen trägt eine Alkaliextraktion nach der Ozonstufe kaum zu einer vergrößerten Delignifizierung bei, mindert jedoch beträchtlich die Ausbeute. Buchensulfitzellstoffe mit einer Ausgangskappazahl von 18 hatten nach einer Ozondelignifizierung auf Kappazahl 6 eine Ausbeute von 98 %. Errechnet man die Menge des in Lösung gegangenen Lignins aus der Kappazahldifferenz mal dem Faktor 0,15, so ergibt sich bereits eine Ausbeutedifferenz von 1,8 %. Dies bedeutet, daß nur 0,2 % an Kohlenhydraten in der Ozonstufe gelöst worden sind. Diese hohen Ausbeuten bleiben auch in der Endbleiche relativ erhalten. Mit Ozon in der ersten Bleichstufe behandelte vollgebleichte Zellstoffe haben deutlich höhere Ausbeuten als konventionell gebleichte und wesentlich bessere Ausbeuten als Alkali/Sauerstoff gebleichte Zellstoffe. Ein Vergleich der Ausbeuten von Ozon und konventionell gebleichten Buchensulfitzellstoffen mit unterschiedlichen Ausgangskappazahlen auf Weißgrad 90 ist in Abbildung 2 zu sehen. Der Ausbeutegewinn der Ozonstufe geht jedoch verloren, wenn man nach der Z-Stufe eine Alkaliextraktion durchführt.

### 1.2.2 DP-Werte und Festigkeiten

Obwohl die Lösung des Lignins durch Ozon sehr selektiv erfolgt, werden die Kohlenhydrate in erheblichem Ausmaße depolymerisiert. Abbildung 3 zeigt die Viskositätsentwicklung eines Sulfitzellstoffes während der Ozonstufe und der nachfolgenden Endbleiche. Als Vergleich dazu ist die Viskositätsentwicklung eines konventionell gebleichten Stoffes mit aufgezeichnet. Der Viskositätsabfall in der Ozonstufe ist besonders hoch. Der DP-Wert des Ausgangszellstoffs verringert sich etwa um 1/3. Der Abbau in der Endbleiche dagegen hält sich in Grenzen. Er ist u.a. davon abhängig, ob ausschließlich mit Hypochlorit oder mit Hypochlorit und einer Chlordioxidstufe gearbeitet wird. Die vielfach zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften von Zellstoffen angewandte Beziehung Viskosität - Festigkeiteigenschaften gilt für ozongebleichte Zellstoffe jedoch nicht. In allen Untersuchungen konnte sowohl für Buchen- als auch für Fichtensulfitzellstoffe festgestellt werden, daß sie in ihren Festigkeitseigenschaften absolut gleichwertig mit konventionell gebleichten Stoffen waren. Auch eine Endbleiche ausschließlich mit Hypochlorit machte sich kaum negativ bemerkbar, worauf man aufgrund der deutlich niedrigeren Viskositäten hätte schließen können. Ozongebleichte Zellstoffe zeigen jedoch eine deutlich schnellere Mahlgradentwicklung.

### 1.2.3 Optische Eigenschaften

Die Ozonstufe wirkt nicht nur delignifizierend, sondern auch aufhellend auf den Zellstoff. Es besteht eine Relation zwischen Delignifizierungsgrad und dem Weißgrad des Zellstoffs nach der Ozonbleiche (Abb.4). Mit steigendem Delignifizierungsgrad steigt der Weißgrad erheblich. Bei Einsatz von 1 % Ozon kann man etwa mit einer Erhöhung des Weißgrades um 10 % - Punkte rechnen. Nachteilig wirkt sich jedoch die Ozonbleiche auf den Lichtstreuungskoeffizienten aus. Ozongebleichte Zellstoffe haben bei niedrigen Mahlgraden einen eindeutig niedrigeren Lichtstreuungskoeffizienten als konventionell gebleichte.

Erhebliche Vorzüge haben sie jedoch hinsichtlich des Reinheitgrades. Mit Ozon vorgebleichte Sulfitzellstoffe haben bereits bei 85 % Weißgrad einen so niedrigen Schmutzpunktegehalt, wie konventionell gebleichte Zellstoffe bei Weißgraden über 90. Dies dürfte ein erheblicher Vorteil zu Gunsten des Ozonverfahrens sein. Die bisherigen Vergleiche zwischen Ozon und konventionell gebleichten Zellstoffen gingen immer von gleichen Endweißgraden aus. Die heute üblichen Weißgradanforderungen beruhen jedoch weniger auf den Anforderungen an die Weiße selbst, sondern vielmehr an die Reinheit von Zellstoffen. Ist ein Zellstoff frei von Schmutzpunkten, muß nicht unbedingt ein Weißgrad von 90 oder darüber gefordert werden.

#### 1.2.4 Endbleiche der Zellstoffe

Generell bereitet die Endbleiche der Ozon-vorgebleichten Zellstoffe keinerlei Schwierigkeiten. Die zur Erreichung eines Weißgrads von 90 erforderliche Chemikalienmenge hängt in erster Linie selbstverständlich von der Kappazahl nach der Ozonstufe ab, weiterhin jedoch auch von der Anzahl der Endbleichstufen. Die für die Endbleiche benötigten Chemikalienmengen bei Einsatz von Hypochlorit bzw. Chlordioxid gehen aus der Abbildung 5 hervor. Bei einer Kappazahl nach der Ozonstufe von 5,5 mußten 16 kg aktives Chlor/t und bei einer Kappazahl von 13,1 35 kg aktives Chlor/t Zellstoff eingesetzt werden, um 90 Weißgrade zu erreichen. Diese Werte gelten für Buchensulfitzellstoffe. Fichtensulfitzellstoffe erfordern 10 - 20 % mehr Chemikalieneinsatz. Bei einer Kappazahl unterhalb von 7 nach der Ozonstufe kann die Endbleiche, ohne Nachteile für Chemikalienverbrauch, Ausbeute und Zellstofffestigkeiten zweistufig durchgeführt werden, bei höheren Kappazahlen ist eine dreistufige Bleichfolge zu empfehlen, wobei eine Sequenz H D H die günstigsten Ergebnisse liefert.

#### 1.2.5 Abwasserbelastung

Die aus der Endbleiche stammende Abwasserbelastung richtet sich selbstverständlich in erster Linie nach der Kappazahl des Zellstoffs vor der Endbleiche. Abbildung 6 zeigt die CSB-Belastung von Buchensulfzellstoffen mit unterschiedlichen Kappazahlen. Demnach muß bei einer Kappazahl zwischen 4,5 und 12 mit CSB-Belastungen zwischen 21 und 46 kg/t Zellstoff gerechnet werden. Vermindert werden kann diese Belastung durch eine alkalische Extraktionsstufe nach der Ozonbleiche. Dies wirkt sich allerdings negativ auf die Ausbeute aus und kommt nur für die Herstellung von Chemiezellstoffen in Frage. Im Vergleich zur konventionellen Bleiche und auch zur Alkali/Sauerstoffbleiche ist die Relation CSB zu BSB bei der Ozonbleiche niedriger. Dies bedeutet, daß der BSB-Wert bei der Ozonbleiche relativ höher liegt als in anderen Bleichverfahren.

#### 1.3 Pilotanlagenversuche

Aufgrund der Ergebnisse der Laboruntersuchungen wurden Pilotanlagenuntersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, die Laborergebnisse im Pilotmaßstab zu überprüfen. Die Ozonerzeugungsanlage wurde von der Firma Mannesmann-Demag, die Blechanlage von der Firma Sunds-Defibrator gebaut. Die Versuche fanden bei der PWA Graphische Papiere im Werk Stockstadt statt.

Abbildung 7 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Pilotanlage. Der Zellstoff wurde aus der laufenden Produktion einer Bütte vor der Chlorierung entnommen und in die Pilotanlagenbütte gepumpt. Hier wurde er mit  $\text{SO}_2$  auf einen pH-Wert zwischen 2 und 3 abgesäuert. Er lief von dort auf eine Stoffentwässerungspresse und dann über Schneckenförderer in einen Doppelscheibenrefiner. Im Refiner wurde der auf Konsistenzen zwischen 35 und 45 % eingedickte Stoff aufgeflufft und gleichzeitig in den Refiner  $\text{O}_3$ -haltige Luft geleitet. Der Refiner hatte demnach eine dreifache Funktion, er war Fluffer, Mischer und Reaktor. Vom Refiner wurde der Stoff pneumatisch in einen

Zyklon gefördert, wo die Luft teilweise abgeschieden und in den Refiner zurückgeführt werden konnte. Der Zellstoff ging von dort in einen Reaktor, wurde im unteren Teil des Reaktors mit Wasser verdünnt und ausgepumpt. Im Reaktor selbst konnte ein Stoffbett aufgebaut werden, der Gasstrom mußte einen Teil dieses Stoffbetts passieren und ging dann durch einen Siebkranz aus der Anlage heraus.

Als Résumé dieser Untersuchung kann man nennen, daß die Resultate der Laborversuche voll bestätigt werden konnten. Zusammenfassend möchte ich feststellen, daß aufgrund der bisherigen Untersuchungen gesagt werden kann, daß gute Voraussetzungen bestehen, diese Bleiche auch industriell anwenden zu können. Eine ganz wesentliche Voraussetzung erscheint mir, daß man aus Kostengründen, aber auch aufgrund des doch sehr intensiven Abbaus der Kohlenhydrate, den Einsatz von Ozon mengenmäßig begrenzen muß. Ich denke etwa an Größenordnungen von ca. 1 %. Dies bedeutet, daß nur Zellstoffe in Frage kommen, deren Kappazahl unterhalb von etwa 20 liegt. Es müßte dann auch garantiert sein, daß die kappazahlmäßige Schwankung in Kochungen minimiert wird.

## 2. Bleiche mit NO<sub>x</sub>

Die Begrenzung der Einsatzmenge des Ozons war es auch, die zu Überlegungen Anlaß gab, welches andere chlorfreie Bleichmittel in der Lage wäre, Zellstoffe mit höheren Restligningehalten soweit vorzudelignifizieren, daß die Restdelignifizierung dann durch Ozon erfolgen könnte. Verschiedene Gründe sprachen für die Verwendung von NO<sub>2</sub> zu diesem Zwecke. Die ersten Untersuchungen wurden an Nadelholzsulfatzellstoffen durchgeführt, später wurden sie dann auf Sulfitzellstoffe übertragen und über die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen soll kurz berichtet werden.

## 2.1 Parameter der NO<sub>x</sub>-Bleiche (N)

### 2.1.1 Chemikalieneinsatzmenge

Die folgenden Diagramme beziehen sich auf die Delignifizierung eines Buchensulfitzellstoffes mit einer Ausgangskappazahl von 24,8. Zur Delignifizierung dieses Zellstoffs mit NO<sub>2</sub> auf eine Kappazahl von 4 sind etwa 4 % NO<sub>2</sub> einzusetzen (Abb.8). Die Reaktionszeit beträgt etwas über 1 h, die Temperatur 70°C, anschließend folgt eine Extraktionsstufe unter Einsatz von 2 % Alkali. Der Buchensulfitzellstoff soll hier nur ein Beispiel sein. Wie bereits erwähnt, haben wir auch an anderen Zellstoffen ähnliche Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß z.B. ein Fichtensulfatzellstoff bei Einsatz der gleichen Chemikalienmenge ebenfalls um 20 Kappazahlen delignifiziert werden kann. Der Weißgrad fällt bei Einsatz von geringen NO<sub>2</sub>-Mengen zunächst einmal ab. Hier finden fast ausschließlich Substitutionsreaktionen am Lignin statt. Bei Einsatz größerer Chemikalienmengen wird das Lignin dann auch oxidiert und besser löslich, dies macht sich in einer Verbesserung des Weißgrades bemerkbar. Aufgrund der relativ scharfen Bedingungen in der Extraktionsstufe, 70°C, 1 h, wird der DP-Wert zunächst einmal aufgrund sich lösender Hemicellulosen angehoben, er fällt dann jedoch geringfügig ab. Bei einer Delignifizierung auf Kappazahl 4 vermindert er sich etwa um 100-Einheiten.

### 2.1.2 Stoffdichte

Wie aus der Abbildung 9 hervorgeht, hat die Stoffdichte einen ganz erheblichen Einfluß auf die Delignifizierung. Die Wirksamkeit der Delignifizierung steigt mit der Stoffdichte an. Erst bei Konsistenzen über 70 % werden wiederum deutlich schlechtere Delignifizierungsergebnisse erreicht, da dann der Wasseranteil nicht mehr groß genug zu sein scheint, um zu einer ausreichenden Bildung von Nitronium- und Nitrosonium-Ionen zu führen, die hauptsächlich die Delignifizierung bewirken.

Aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse sollte die Stoffdichte bei Einsatz von  $\text{NO}_2$  zur Bleiche nicht unter 35 % liegen. Für den technischen Betrieb wiederum liegt die Obergrenze bei 45 - 50 %. In diesem Stoffdichtebereich hat man bei Einsatz von 4 %  $\text{NO}_2$  bereits einen Weißgradgewinn von mehr als 10 Weißgradpunkten. Auch die Viskositäten der Stoffe liegen in einem noch sehr günstigen Bereich.

#### 2.1.3 Reaktionstemperaturen

Auch die Reaktionstemperatur ist von erheblichem Einfluß. Eine deutliche Verbesserung der Delignifizierungsgeschwindigkeit ergibt sich bei Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$ . Optimale Ergebnisse erreicht man bei  $70^\circ\text{C}$ , dies gilt auch hinsichtlich des Weißgrades und des DP-Wertes des Zellstoffs. Bei Temperaturen über  $70^\circ\text{C}$  erfolgt ein erheblicher DP-Abbau im Zellstoff (Abb.10).

#### 2.1.4 Reaktionszeit

Die Dauer der Reaktion sollte bei der Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  etwa bei 1 h liegen. Wie aus Abbildung 11 zu ersehen ist, wird der Zellstoff in erheblichem Ausmaß depolymerisiert, wenn diese Reaktionszeit deutlich überschritten wird.

#### 2.1.5 Einfluß des Trägergases

Wir haben das  $\text{NO}_2$  mit Hilfe eines Trägergases in den Zellstoff eingeleitet. Als Trägergas wurden Stickstoff, Luft und Sauerstoff verwendet. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Stickstoff erheblich schlechtere Delignifizierungsresultate erreicht wurden. Bekanntlich zerfällt  $\text{NO}_2$  sehr leicht. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder reinem Sauerstoff finden gleich wieder Oxidationsreaktionen statt, so daß das  $\text{NO}_2$  voll zur Wirkung kommt. Das Übertreiben des  $\text{NO}_2$  aus der Vorlage in den Zellstoff dauerte 10 - 15 min. Wurde danach

der Trägergasstrom abgestellt, so verbesserte sich die Delignifizierung. Es ist bekannt, daß aus dem mit  $\text{NO}_2$  behandelten Lignin sich Stickoxide wiederum abspalten, die dann erneut mit dem Lignin reagieren können. Läuft der Trägergasstrom in der Nachreaktionsphase weiter, so wird zumindest ein Teil dieser abgespaltenen Stickoxide aus dem Zellstoff ausgetrieben und ist für die Sekundärreaktion verloren.

## 2.2 Bleichergebnisse

Die Ausbeuten von  $\text{NO}_2$  vorgebleichten Zellstoffen liegen deutlich unter denen von konventionell gebleichten. Bei einer Ausgangskappazahl von 25, wie bei dem untersuchten Buchensulfitzellstoff, muß man mit einer Ausbeuteminderung von 1 % rechnen. Auch die aus der konventionellen Bleiche bekannte Relation zwischen DP- und Festigkeiten stimmt bei der  $\text{NO}_2$ -Bleiche nicht. Obwohl die erreichten DP-Werte auch nach der Endbleiche sehr hoch liegen, müssen beim Einsatz von  $\text{NO}_2$  deutliche Festigkeitseinbußen in Kauf genommen werden. Sie liegen sowohl bei der Reißlänge als auch bei der Durchreißfestigkeit in Größenordnungen von 20 %. Die Endbleiche der Stoffe kann in zwei Stufen mit Hypochlorit und Chlor-dioxid durchgeführt werden. Der Chemikalienverbrauch liegt jedoch etwas höher als bei Ozon vorgebleichten Stoffen. So müssen bei einer Kappazahl von etwa 5 nach der Extraktionsstufe in den beiden Endbleichstufen 20 - 22 kg aktives Chlor eingesetzt werden, um auf einen Weißgrad von 90 zu kommen.

Wesentlichen Einfluß auf die Wirksamkeit der Delignifizierung, die Ausbeute, den Weißgrad und die technologischen Eigenschaften der Zellstoffe hat die Extraktionsstufe. Sie wurde bei  $70^\circ\text{C}$ . 1 h lang durchgeführt. Verwendet man als Alkaliquelle Magnesiumhydroxid, so ist der Zusatz von 0,5 - 1 % Peroxid unabdingbar. Auch bei Verwendung von Natronlauge in der Extraktionsstufe verbessern sich durch Einsatz von Peroxid die Bleichergebnisse ganz beträchtlich. Die Ausbeuten der Stoffe liegen dann in gleicher Höhe wie bei der konven-

tionellen Bleiche, die technologischen Eigenschaften der Zellstoffe nur unbedeutend unter denen der konventionell gebleichten. Bei Verwendung von Magnesiumhydroxid in der Extraktionsstufe hat die Zugabe von Peroxid zudem noch den Vorteil, daß nach dieser Stufe kein ungelöstes Magnesiumhydroxid sich mehr im Zellstoff befindet und eine Wäsche mit Schwefelsäure entfallen kann. Bei vorsichtiger Dosierung von  $Mg(OH)_2$  in der Extraktionsstufe löst sich der größte Teil in Form von wasserlöslichen Magnesiumnitriten und -nitraten.

### 3. Bleiche mit Stickstoffoxid und Ozon

Wir haben auch untersucht, ob eine Kombination von Stickstoffdioxid und Ozon in der Vorbleiche möglich ist, wodurch einerseits die Einsatzmenge an Ozon reduziert werden kann, andererseits aber die positiven Aspekte der Ozonbleiche voll zur Geltung kommen. Bei Einsatz von zunächst 1 %  $NO_2$  und direkt daran anschließend 1 % Ozon bei Temperaturen zwischen 30 und 50°C und einer anschließenden Extraktionsstufe können Zellstoffe von Kappazahl 25 auf Kappazahl 3 - 4 delignifiziert werden. Die Ausbeuten dieser Zellstoffe sowohl nach der Vorbleiche als auch nach der Endbleiche, die mit 17 - 18 kg aktivem Chlor in zwei Stufen durchgeführt werden kann, liegen deutlich über denen von konventionell gebleichten. In den Festigkeitseigenschaften sind beide Zellstoffe absolut gleichwertig. Die DP-Werte der mit N und Z gebleichten Zellstoffe liegen deutlich höher als wenn ausschließlich Ozon angewendet wurde. Bei der kombinierten NZ-Bleiche konnten auch in den beiden Endbleichstufen die niedrigsten CSB-Belastungen festgestellt werden. Während bei Einsatz von ausschließlich  $NO_2$  oder ausschließlich Ozon in der Vorbleiche mit einer anschließenden Extraktionsstufe unter Verwendung von Peroxid in der Endbleiche CSB-Belastungen von etwa 20 kg  $O_2/t$  Zellstoff auftraten, lagen diese bei der

Kombination von N und Z und einer anschließenden Extraktion mit Peroxidzusatz nur etwa bei der Hälfte. Dies ist u.a. auf den niedrigeren Restligningehalt des Stoffes nach dieser Vorbleiche zurückzuführen.

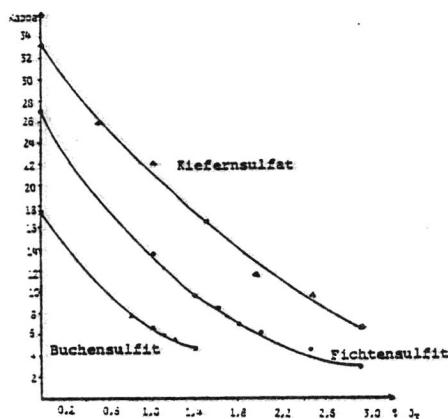


Abbildung 1 : Delignifizierung verschiedener Zellstoffe mit Ozon

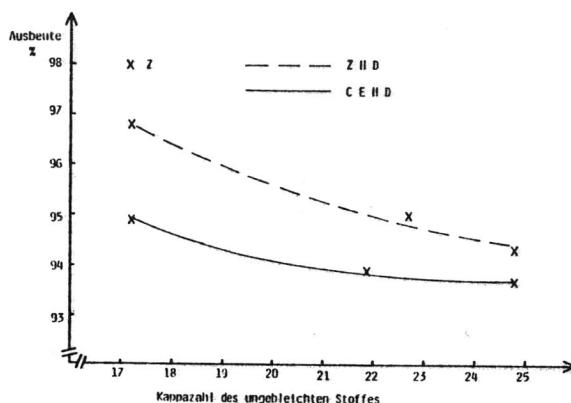


Abbildung 2: Bleichausbeuten bei 90 % ISO von konventionell und mit Ozon gebleichten Buchen-sulfitzellstoffen in Abhängigkeit vom Restligningehalt des ungebleichten Zellstoffs

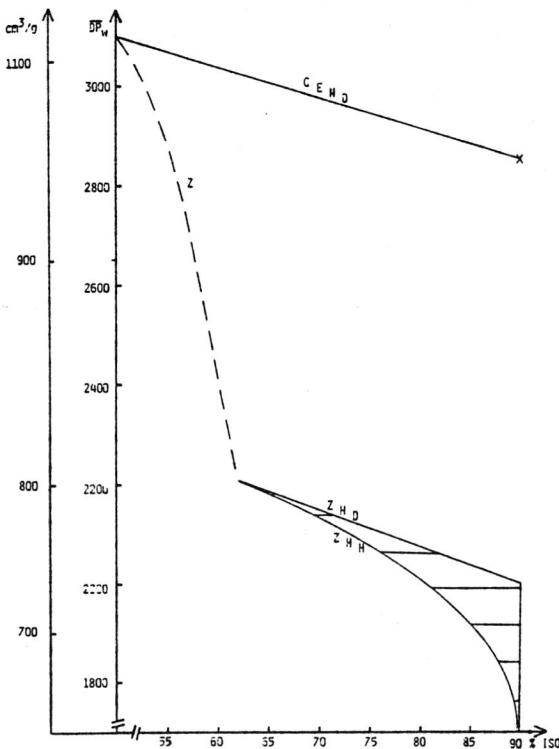


Abbildung 3 : Viskositätsentwicklung eines Sulftizellstoffs  
in der konventionellen Bleiche und in der  
Bleiche mit Ozon

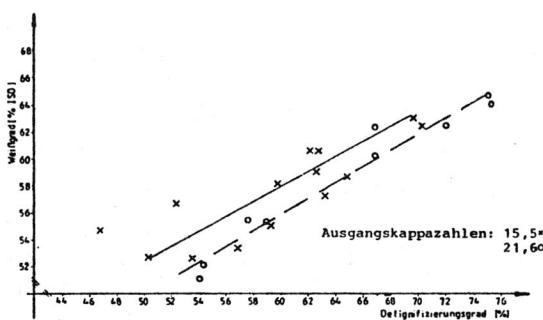


Abbildung 4 : Zusammenhang zwischen Delignifizierungsgrad  
und Weißgraderhöhung in der Ozonbleiche

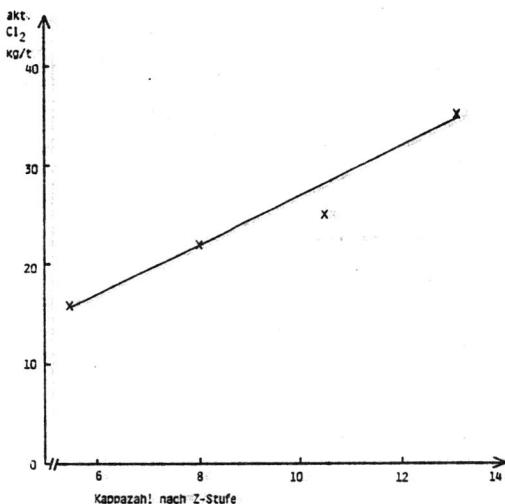


Abbildung 5 : Zur Erreichung eines Weißgrads von 90 % ISO in der Endbleiche erforderliche Menge an aktivem Chlor in Abhängigkeit von der Kappazahl nach der Z-Stufe

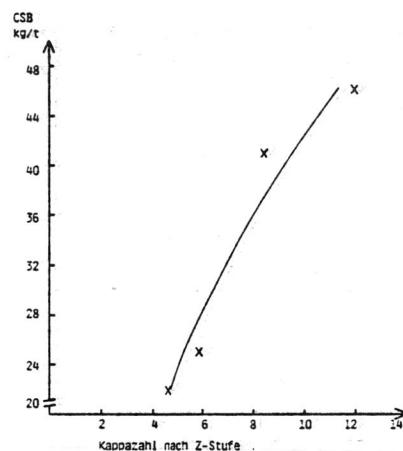


Abbildung 6 : CSB-Belastung aus der Endbleiche in Abhängigkeit von der Kappazahl nach der Z-Stufe

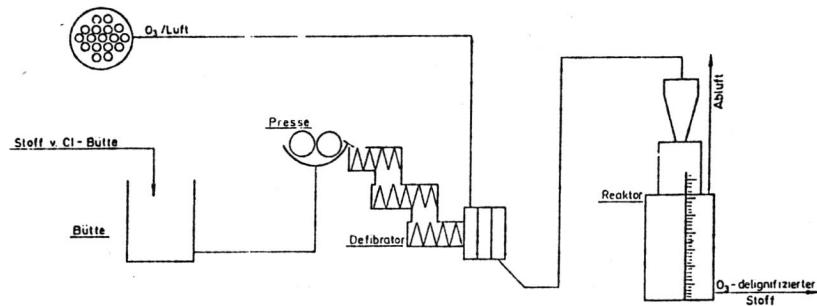


Abbildung 7 : Schema der Pilotanlage zur Ozonbleiche

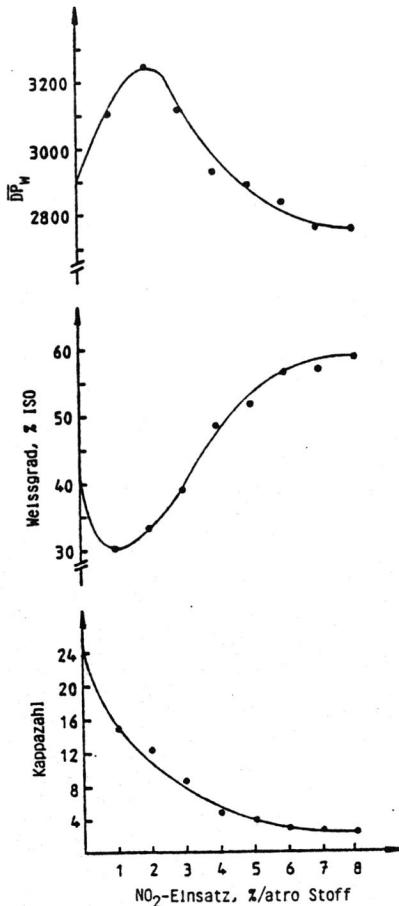


Abbildung 8 : Einfluß der NO<sub>2</sub>-Einsatzmenge auf die Delignifizierung

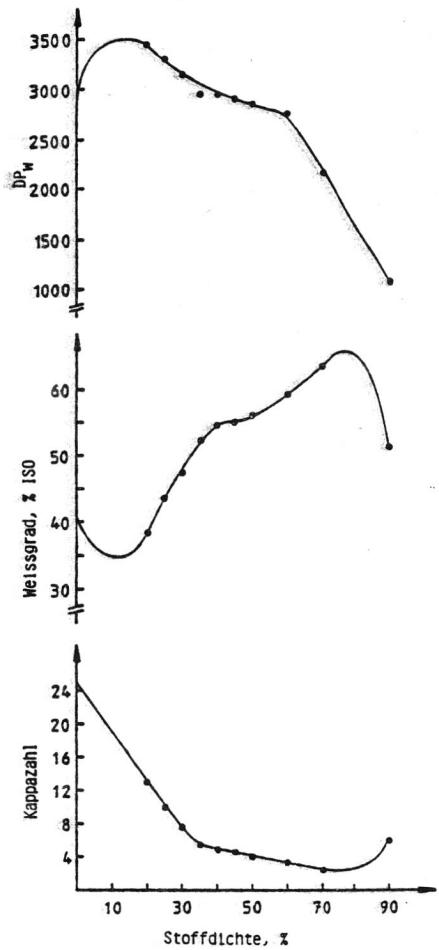


Abbildung 9 : Einfluß der Stoffdichte auf die De-lignifizierung mit NO<sub>2</sub>

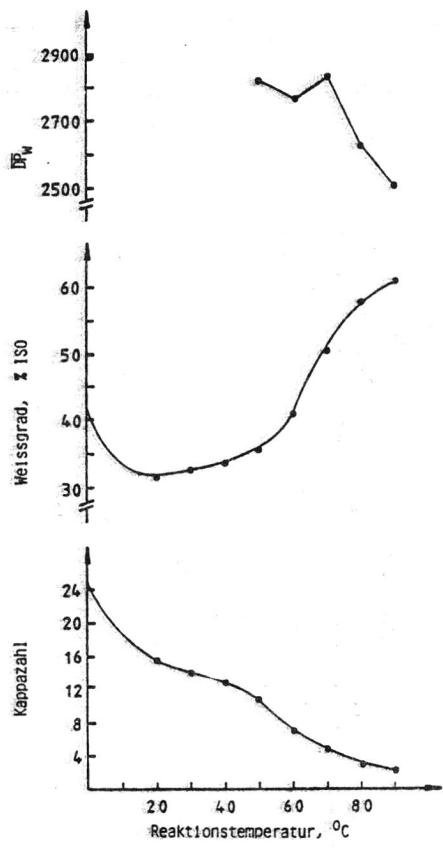


Abbildung 10 : Einfluß der Reaktionstemperatur auf die De-lignifizierung mit NO<sub>2</sub>

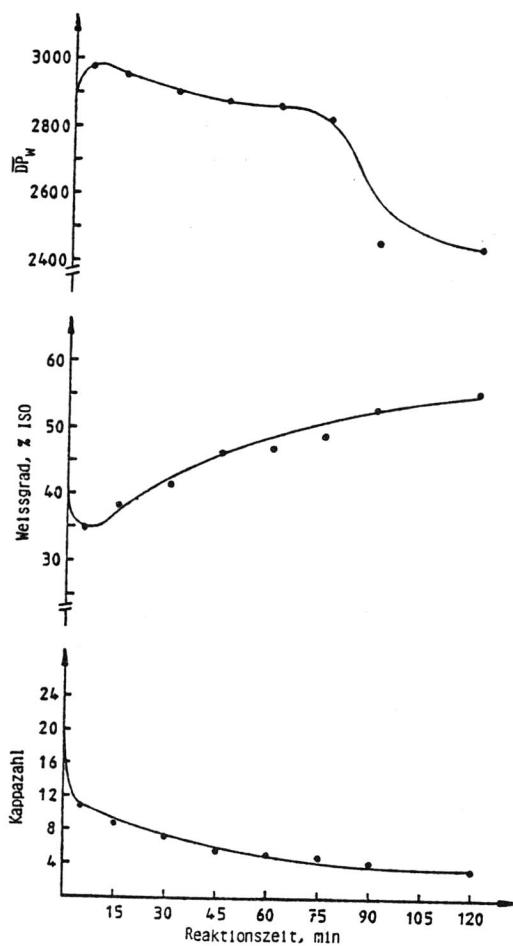


Abbildung 11 : Einfluß der Reaktionszeit auf die Delignifizierung mit  $\text{NO}_2$



ANAEROBE BEHANDLUNG DER EINDAMPFUNGS-BRÜDENKONDENSATE  
AUS DER HERSTELLUNG VON SULFITZELLSTOFFEN AUS BUCHENHOLZ

H.A. Dörper und W. Massopust

1. Allgemeines

Die Westfälische Zellstoff Aktiengesellschaft erzeugt in zwei Zellstofffabriken, den Werken Wildshausen bei Arnsberg in Nordrhein-Westfalen und Bonnforth bei Hann. Münden in Niedersachsen nach dem sauren Calciumbisulfit-Aufschlußverfahren gebleichte Sulfitzellstoffe mit und ohne Heißalkaliveredelung aus Buchenholz hauptsächlich für die chemische Weiterverarbeitung. Die Produkte sind ohne betriebliche Eigenverarbeitung nur für den Verkauf bestimmt.

Das Werk Wildshausen, der Stammsitz des Unternehmens, entstand aus einer der ältesten deutschen Sulfitzellstofffabriken und wurde 1938 in Betrieb genommen. Es liegt am Oberlauf der Ruhr im Sauerland. Wegen der Bedeutung der Ruhr für die Trinkwasser-Versorgung des nordrhein-westfälischen Industrieraumes hatte das Werk von Anfang an strengste Auflagen zur Begrenzung der organischen Abwasserfracht zu erfüllen.

Daher sind auch heute noch die Produktionsleistung und die Qualitätspalette der erzeugten Zellstoff-Sorten auf unveredelte, gebleichte Buchenholz-Sulfitzellstoffe beschränkt.

Das Werk Bonnforth wurde deshalb 1956 zur Erweiterung der Produktion des Unternehmens und Vervollständigung des Sortenprogramms insbesondere auf veredelte, gebleichte Buchenholz-Sulfitzellstoffe bei Rohwasserentnahme aus der Fulda und Abwassereinleitung in die wasserreichere Weser errichtet und im Jahr 1962 auf die heutige Kapa-

zität ausgebaut. Auch in diesem Werk mußten seit Inbetriebnahme strenge abwasserrechtliche Auflagen zur Reinhaltung der Weser unter Anwendung analoger Maßstäbe für die spezifische Zusatzbelastung des Gewässers durch die Abwasserfracht erfüllt werden, wie sie auch für die Ruhr festgelegt waren.

## 2. Stand der betrieblichen Abwassertechnik

Beide Werke sind in ihrer technologischen Grundstruktur mit weitgehend gleichen Verfahrenseinrichtungen und Rückhaltemethoden ausgestattet.

Wegen der strengen Limitation der Abwasserfrachten sind insbesondere die Zellstoff-Kochereien einschließlich der Säureerzeugung, sowie die Anlagen für die Erfassung, Eindampfung und Verbrennung der verbrauchten Kochsäuren gleich gestaltet. Die Unterschiede liegen nur in der Größe der aufeinanderfolgenden Aggregate, nicht aber in ihren spezifischen Leistungsmerkmalen. Das Zellstoffkochverfahren ist auf eine sehr weitgehende und dabei schonende Delignifizierung abgestellt. Damit wird ein erheblicher Teil der sonst in die Bleichereiabwässer gelangenden Restsubstanzen bereits mit der Ablauge erfaßt und durch die Verbrennung beseitigt.

In beiden Werken ist der für Sulfitzellstoffe nach dem Calciumbisulfit-Verfahren mögliche Stand nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik realisiert. Die betriebliche Abwasserreinhalungstechnik beruht im wesentlichen auf der seit dem Jahre 1952 im Werk Wildshausen entwickelten, diskontinuierlichen Diffusionswäsche des Rohzellstoffs mit totaler Rezirkulation der aus der Ablaugen-Eindampfung stammenden sauren Brüdenkondensate. Sie werden durch Verwendung für die Säureherstellung und als Waschwasser für die Wäsche des ungebleichten Rohzellstoffs vollständig rezykliert. Nur durch diese Technik und strengste Ausrichtung der Produktion nach den festgeschriebenen Abwasser-Grenzwerten war es möglich, die den Werken erteilten wasserrechtlichen Auflagen immer einzuhalten.

### 3. Brüdenkondensat der Ablaugen-Eindampfung und Restabwasser der Zellstoffwäsche

Bei der Eindampfung der verbrauchten Kochsäuren, den Sulfitablaugen, werden die wasserdampfflüchtigen organischen Bestandteile ausgetrieben. Sie kondensieren gemeinsam mit dem Wasserdampf als Eindampfungs-Brüdenkondensat. Zusätzlich können als Tröpfchen mitgerissene Ablaugenreste und Schwefeldioxid in diesem Kondensat enthalten sein. Die chemische Zusammensetzung und Konzentration der Brüdenkondensat-Inhaltsstoffe hängt entscheidend von der Art des verarbeiteten Holzes, von den verfahrenstechnischen Bedingungen des Holzaufschlusses, aber auch von den nachfolgenden Verfahrensschritten ab. So führt die ausschließliche Buchenholz-Verarbeitung in den Werken der Westfälischen Zellstoff AG sowie der sehr weit geführte Holzaufschluß während der Zellstoff-Kochung in Verbindung mit einem sehr guten Erfassungsgrad der Diffusionswäsche und der auf andere Betriebe nur bedingt übertragbaren Rückführung der Brüdenkondensate zu deren ungewöhnlich hohen Inhaltsstoff-Konzentrationen. Je nach dem Grad der Verwertung von Brüdenkondensat durch Rückführung stellt sich ein produkt- und betriebsspezifisches Konzentrations-Niveau der Inhaltsstoffe ein.

Moderne Zellstofffabriken können einen hohen Grad an Abwasserreinhaltung nur mit sehr guten Erfassungsgraden der Zellstoffwaschsysteme für die Ablaugerückhaltung erreichen. Dabei können bereits Bruchteile der organischen Urbelastung aus der Ablauge im Restabwasser der Zellstoffwäsche schon einen erheblichen Anteil an der Gesamtschmutzfracht des Betriebsabwassers darstellen. Die Verminderung dieser Teilschmutzfracht durch gezielte Behandlung solcher Restabwässer kann demnach ein wirkungsvoller und auch wirtschaftlich interessanter Weg für den Gewässerschutz sein.

Im Zuge dieser Bemühungen wurde die Suche nach einem alternativen Behandlungsverfahren für die Minderung der Abwasserfracht aus diesen Restabwässern der Westfälischen Zellstoff AG auf die besonderen betrieblichen Gegebenheiten abgestellt. Bedingt durch die Brüdenkondensat-Rückführung besteht hier das Restabwasser der Zellstoffwäsche zum größten Teil aus verdünntem Brüdenkondensat neben nicht ausgewaschenen

Ablaugerestmengen. Bei einem hohen chemischen Sauerstoffverbrauch (CSB) weist dieses Abwasser auch einen ähnlich hohen biologischen Sauerstoffbedarf ( $BSB_5$ ) auf, der eine den besonderen Inhaltsstoffen angepaßte biologische Behandlung als anlage- und betriebskostengünstige Ergänzung zu den bekannten thermischen Verfahrenstechniken der Brüdenkondensat-Reinigung sinnvoll erscheinen ließ.

#### 4. Anaerobe biologische Verfahren

Aufbauend auf den positiven Erfahrungen bei der Lösung von Abwasserproblemen in der Zuckerindustrie wurde auf Grund der Arbeiten und Hinweise von Herrn Dr. K o l l a t s c h vom Niedersächsischen Wasseruntersuchungsamt Hildesheim von 1976 an im Werk Bonaforth die Technik der anaeroben, biologischen Abwasserbehandlung an hochkonzentrierten Zellstoffabwässern, wie Brüdenkondensat und Bleichereiveredelungsabwasser, studiert. Seit 1981 wurden diese Versuche auch im Werk Wildshausen durchgeführt.

Mit zahlreichen systematisch verbesserten Versuchsanlagen konnten durch intensives Einarbeiten in die Biologie und Technologie des An-aerobprozesses grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden. Sie stehen mit den in den letzten Jahren verstärkt publizierten Arbeiten über das Anaerobverfahren und anderweitigen Verfahrensberichten in guter Übereinstimmung.

#### 5. Schlammm Faulung

In der heute allgemein angewandten biologischen Aerob-Abwasserreinigungstechnik werden die organischen Abwasserinhaltsstoffe unter Zufuhr von ausreichend Sauerstoff, meist durch Belüftung, von aeroben Mikroorganismen abgebaut oder adsorbiert und damit beseitigt. Dabei bildet sich durch das Wachstum solcher Organismen eine erhebliche Menge an Biomasse, die als Klärschlamm zu beseitigen ist. Ein wichtiger Schritt dieser Klärschlamm-Aufarbeitung ist die anaerobe Langzeitschlammfaulung in großen Faulräumen.

Dabei wird ein Teil der komplexen organischen Biomasse durch die nur bei Sauerstoffabwesenheit wirkungsfähigen, anaeroben Mikroorganismen bei nur geringem Eigenwachstum in niedermolekulare, organische Verbindungen umgesetzt und schließlich zu Faulgas verwandelt. Dieses, auch Biogas genannt, besteht aus Methan und Kohlendioxid mit geringen Anteilen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und kann als wertvoller Energieträger genutzt werden.

## 6. Abwasserfaulung

Die in der konventionellen, biologischen Abwasserreinigung lediglich als Verfahrensschritt zur Schlammkonditionierung angewandte Faultechnik kann, wie inzwischen durch zahlreiche Arbeiten und Anwendungen bewiesen wurde, grundsätzlich auch als eigenständiges anaerobes Abwasserbehandlungsverfahren betrieben werden. Hier ist daran zu erinnern, daß die Faulung historisch das älteste Abwasserreinigungsverfahren ist.

Die Voraussetzung für den Erfolg dieser direkten abwassertechnischen Nutzung des Anaerobverfahrens ist die optimale Einhaltung der besonderen Lebensbedingungen der dabei wirkenden Anaerob-Mikroorganismen,

- Abwesenheit von Sauerstoff,
- geeigneter pH-Wert,
- stabile erhöhte Temperaturen,
- geringe mechanische Beanspruchbarkeit durch Scherkräfte,
- Einhaltung der optimalen Wachstumsbedingungen durch ausgeglichenes Angebot aller notwendigen Nährstoffe,
- Berücksichtigung der langsamer und stufenweise ablaufenden Umsetzungsvorgänge durch das Anlagenkonzept,
- sichere Rückhaltung der ebenfalls nur sehr langsam zuwachsenden aktiven Lebendmasse der Anaerob-Organismen als Grundvoraussetzung für effektive Abbauleistung.

## 7. Vor- und Nachteile der Anaerob-Abwasserreinigung

Bei präzisem Einhalten der Lebensbedingungen kann ein anaerobes Abwasserbehandlungssystem bei bestimmten Abwässern entweder allein oder auch als Teilsystem gegenüber der konventionellen, rein aeroben Abwassertechnik erhebliche Vorteile aufweisen.

- a) Das Anaerob-Verfahren ist besonders für hochkonzentrierte Abwässer gut geeignet und kann auch an schwer abbaubare Inhaltsstoffe adaptiert werden.
- b) Durch den verwertbaren Energieinhalt des entstehenden Biogases und den Fortfall des hohen Energieaufwandes für den Sauerstoffeintrag wird eine günstige Energiebilanz erzielt, insbesondere wenn zusätzlich Abwärme als billige Energie für das eventuell notwendige Aufheizen kälteren Abwassers eingesetzt werden kann.
- c) Der langsame Zuwachs der Anaerob-Biomasse führt zu erheblich geringeren Überschuß-Schlammengen und entsprechend geringeren Aufwendungen für den Nährstoffbedarf und die Schlammbehandlung.

Als Verfahrensbesonderheiten und Nachteile des Anaerobverfahrens gegenüber der konventionellen aeroben Abwassertechnik sind folgende Aspekte zu beachten:

- a) Für eine gute Abbauleistung ist es notwendig, kälteres Abwasser auf eine erhöhte, vor allem gleichmäßige Temperatur von möglichst über 30° bis maximal 60° aufzuheizen und diese mit nur geringer Schwankungsbreite stabil zu halten. Dafür sind entsprechende Regel-, Wärmedämmungs-, und Wärmerückgewinnungstechniken anzuwenden und eventueller Zusatzenergiebedarf aufzubringen, falls nicht ausreichende Abwärme verfügbar ist. Eine Kühlung ist demnach auch vorzusehen.
- b) Das Verfahren ist bei Abwässern niedrigerer Konzentrationen und damit größeren Mengenanfalls wegen der Wärmehaushaltsprobleme und wegen bestimmter biologischer Abaugrenzen des Anaerobverfahrens nicht anwendbar.

- c) Durch das langsame Tempo der Anaerob-Lebensvorgänge sind längere Aufenthaltszeiten des Abwassers durch entsprechend groß ausgelegte Anlagevolumina sowie wirkungsvolle Maßnahmen zur Rückhaltung der aktiven anaeroben Biomasse erforderlich.
- d) Zur Vermeidung von Geruchsproblemen sind geschlossene Systeme mit zusätzlichen verfahrensgerechten Maßnahmen zur Abwasser- und Schlammweiterbehandlung unerlässlich, die von der klassischen Abwassertechnik abweichen.

8. Labor-Dauerversuche zur anaeroben Behandlung von Eindampfungs-Brüdenkondensat

Das in den Werken der Westfälischen Zellstoff AG anfallende und bei den Dauerversuchen zur Erprobung des Anaerobverfahrens eingesetzte Brüdenkondensat hat mit nur geringer Schwankung folgende mittlere charakteristische Zusammensetzung:

$$\text{CSB } 37.000 \pm 3.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$$

$$\text{BSB}_5 28.000 \pm 3.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$$

Diese Werte werden insbesondere durch den hohen Essigsäuregehalt von 30 - 35 g/l verursacht. Der Gehalt an Furfural beträgt rd. 1,5 - 4 g/l. Weitere Nebenbestandteile sind Ameisensäure, Methanol und geringfügige Reste der Calciumligninsulfonate der Ablauge. Der pH-Wert liegt bei 1,7.

Die Labor-Versuchsanlagen zur anaeroben Abwasserbehandlung, die zur Berichtszeit seit 20 Monaten in ununterbrochenem Betrieb gehalten waren, wurden als mit Warmwasser indirekt beheizte Plexiglas-Zylinder von 52 l Gesamtvolumen, mit 40 l Flüssigkeit und 12 l freiem Raum über der Flüssigkeit gebaut und mit allen erforderlichen Meß- und Registriereinrichtungen ausgestattet. Nachdem mechanische Kreisel-pumpenumwälzung in der Anfangszeit die aus kommunalem Faulschlamm angepaßte Biomasse durch Feinstschlammbildung schädigte, wurde auf intermittierend betriebene Gasumwälzung durch Membranpumpen umgestellt.

## 9. Spezielle Versuchserfahrungen

Die anfänglich angewandte Technik, das saure Brüdenkondensat vor der anaeroben Behandlung zu neutralisieren, konnte nach entsprechenden Versuchsvarianten unter ständiger Beobachtung eines ausreichenden Calciumspiegels im anaeroben Belebtschlamm entfallen. Die direkte Zugabe des sauren Brüdenkondensats hatte keine schädlichen Auswirkungen. Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, in erheblichem Maß in Betriebsanlagen Neutralisationsmittel einzusparen und die Gewässer auch hinsichtlich der Salzfracht zu entlasten.

Schädlich wirkten sich dagegen selbst geringe Mengen freien Schwefel-dioxids auf die Abbauleistung aus. Die Entfernung dieses Wachstumsgiftes aus dem Brüdenkondensat scheint daher unerlässlich.

Als wichtiger Aspekt ist der besondere Charakter des Brüdenkondensates als sozusagen synthetisches, praktisch mineralfreies Abwasser hervorzuheben. Im Gegensatz zu den bisher nach dem Anaerobverfahren behandelten Abwässern aus Industrien mit natürlichen Rohstoffen, wie der Zuckerrübenverarbeitung, sowie der Nahrungsmittel- und Getränke-Herstellung, sind im Brüdenkondensat keine essentiellen Nähr- und Spurenelemente zum Aufrechterhalten der Lebensprozesse in den Mikroorganismen enthalten. Sie müssen in geeigneter Form und Zusammensetzung künstlich zugefügt werden. In einer Betriebsanlage bietet sich die Verwertung von kommunalem Faulschlamm als preiswerte Nährstoffquelle an. Bei der Versuchsdurchführung ging die anfangs mit kommunalem Faulschlamm angefahrene Anaerobanlage für das Brüdenkondensat bei konstanter Be-schickung und Raumbelastung in ihrer Abbauleistung mit der zunehmenden Verarmung an Nährstoffen stetig zurück. Erst durch Zugabe einer geeigneten Nährlösung, der auch essentielle Spurenelemente zugesetzt waren, erholtete sich die Anlage wieder bis zur anfänglichen vollen Abbauleistung.

Als weitere Besonderheit ist hier die Einseitigkeit der organischen Nahrung für die Mikroorganismen hervorzuheben. Der beim anaeroben Abbau von Brüdenkondensat angebotene Hauptnährstoff ist fast ausschließlich Essigsäure, die sonst als Endglied in der hier nur unvollständigen anaeroben Abbaukette entsteht. Damit stellt sich auch eine sehr

einseitige, eng selektierte Population der aktiven Biomasse ein. Eine Belastungsveränderung auf erheblich abweichende Zusammensetzung des zugeführten Abwassers ist daher problematisch und bedingt entsprechende Anpassungszeiten.

#### 10. Spezifische Raumbelastung, Verweilzeiten und Leistungsgrad des CSB-Abbaues

Mit langsamer Steigerung der Zugabemenge an Brüdenkondensat bei entsprechenden spezifischen Raumbelastungen von zuerst  $0,5 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$  über  $1,0 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$  auf  $2,0 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$  und weiter bis  $4,0 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ , die Verweilzeiten von 80, 40, 20 bzw. 10 Tagen ergaben und bei jeweils langandauerndem Konstanthalten dieser Werte wurden sicher reproduzierbare Abbauleistungen von mehr als 95 % des zugeführten chemischen Sauerstoffbedarfs erzielt.

Die Abbauleistung und der restliche chemische Sauerstoffbedarf im Ablauf der Versuchsanlage waren dabei entscheidend vom Gehalt des Brüdenkondensates an Ablaugerestsubstanz abhängig. Die Verunreinigung des Brüdenkondensates durch Ablauge führte zu entsprechend niedrigeren Abbauleistungen, die bei einer Betriebsanlage durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen im Eindampfungsbereich vermieden werden müßten.

#### 11. Biogaserzeugung

Der Anfall des bei ungestörter Funktion der Anlage sehr gleichmäßig gebildeten Biogases wurde mittels einer Gasometer-Taktschaltung von jeweils 5 l Gas gemessen und registriert. Der durchschnittliche spezifische Gasanfall betrug, bezogen auf die CSB-Beseitigung, rd.  $0,4 \text{ m}^3 \text{ Biogas/kg CSB}$ . Der Methangehalt dieses Gases wurde indirekt über Kohlendioxid-Bestimmungen mit 50 - 55 % Methan festgestellt. Er erreichte damit etwa den theoretischen Sollwert für reinen Essigsäureabbau, der niedriger ist als der Methangehalt des Faulgases aus der kommunalen Schlammfaulung wegen der dort höhermolekularen Ausgangssubstanzen. Der Heizwert des aus dem Brüdenkondensat entstehenden Biogases liegt in der Größenordnung von  $18,8 \text{ MJ/m}^3$  (Erdgas ca.  $32,2 \text{ MJ/m}^3$ ).

## 12. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die eingehende Versuchsarbeit bei systematischer Variation und kontinuierlicher Registrierung aller wichtigen Verfahrensparameter konnte ein sicherer und positiver Wissensstand über die Anwendbarkeit des Anaerob-Verfahrens für die Reinigung von Brüdenkondensat gewonnen werden. Dieser ist Basis eines umgehend zu realisierenden Plan-Konzeptes einer entsprechend ausbaufähigen Großversuchsanlage zur anaerob-aeroben Behandlung eines Brüdenkondensat-Teilstromes im Betriebsmaßstab.

Es ist geplant, nach Inbetriebnahme und Adaptierung des Anaerob-Systems entsprechend der erzielbaren Abbauleistung einen kontinuierlichen Teilstrom aus dem betrieblichen Brüdenkondensat-Kreislauf abzuzweigen und der Anlage zuzuführen. Das damit in der sonst ausschließlich mit Brüdenkondensat beschickten Säureerzeugungs-Anlage fehlende Flüssigkeits-Volumen soll durch die gleiche Menge Restabwasser aus der Zellstoffwäsche ersetzt werden. Der Versuch soll hierdurch neben den Betriebserfahrungen gleichzeitig eine schon merkliche Entlastung des Betriebsabwassers von stark sauerstoffzehrenden Inhaltsstoffen gewinnen lassen. Darüber hinaus wird die Auswirkung dieses Flüssigkeitsaustausches auf das Konzentrations-Gleichgewicht des Brüdenkondensat-Kreislaufes und ihr Einfluß auf die Schmutzfracht der verschiedenen Betriebs-Abwasserströme erkennbar werden. Die an Großbehältern gewonnenen Betriebserfahrungen mit der geplanten Großversuchsanlage sollen die Entscheidungsgrundlagen für die weitere Anwendung der Anaerob-Abwasserreinigungstechnik auf die anderen Abwasser-Problembereiche der Zellstofferzeugung liefern.

## ERFAHRUNGEN MIT DER ANAEROBEN BEHANDLUNG VON INDUSTRIE-ABWASSER

W. v.d.Emde und H. Kroiß

### 1. Allgemeines

Bei organisch hochverschmutzten Industrieabwässern ist die aerobe Reinigung fast immer anwendbar, aber die Kosten für Sauerstoffzufuhr, Schlammbehandlung und Nährstoffzugabe (Stickstoff- und Phosphorverbindungen) sind eine erhebliche Belastung für den Industriebetrieb. In solchen Fällen bietet sich die anaerobe Vorreinigung der Abwässer an, die durch folgende Eigenschaften vorteilhaft ist:

Energiegewinn aus dem Faulgas

Geringer Energiebedarf für die nachfolgende

Aerob-Stufe

Geringer Schlammanfall

Geringer Nährstoffbedarf

Es treten jedoch eine Reihe von Problemen auf, die es bei den aeroben Verfahren nicht gibt. Die Erfahrung hat andererseits gezeigt, daß die anaeroben Verfahren sehr leistungsfähig (hohe Abbauraten bezogen auf 1 m<sup>3</sup> Behälterinhalt) und betriebs-sicher sind, solange keine irreversiblen Störeinflüsse (Gifte) auftreten.

Insgesamt ist die Erfahrung mit großtechnischen Anlagen verglichen mit den aeroben Anlagen noch sehr gering, und die Vielfalt der möglichen Verfahrensvarianten groß. Die richtige Dimensionierung und das zweckmäßige Verfahren ist für jeden Einzelfall nur in entsprechenden Vorversuchen zu klären. Dabei ist besonders zu beachten, daß Versuchsergebnisse nur dann als gesichert gelten können, wenn über längere Zeiträume (z.B. über 100 Tage) stationäre und für den praktischen Betrieb repräsentative Verhältnisse geherrscht haben.

Leider können größere Störungen die Versuchsergebnisse häufig über längere Zeiträume unbrauchbar machen. Wenn man sich auf den "anaeroben Weg" begibt, muß man sich beim derzeitigen Stand des Wissens mit Mut und Geduld wappnen. Beides kann in Widerspruch zu den Forderungen des Gewässerschutzes geraten, und hier einen gangbaren Weg zu finden ist nicht immer leicht.

Aus langjährigen Versuchen im Labormaßstab (Nutzinhalt etwa 4 Liter), im halbtechnischen Maßstab (Nutzinhalt 100-300 Liter), im technischen Maßstab (Nutzinhalt 4-45 m<sup>3</sup>) und in einer Betriebsanlage (Nutzinhalt etwa 2000 m<sup>3</sup>) mit dem Abwasser aus der Zucker-, Zitronensäure-, Faserplatten- und Zellstoffproduktion sowie eines petrochemischen Betriebes wurden eine Reihe von Erfahrungen gesammelt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

- Bei einem COD:BSB<sub>5</sub> etwa 1,5-2 : 1 (ähnlich dem häuslichen Abwasser) ist eine COD-Abnahme von 60-80 % und eine BSB<sub>5</sub>-Abnahme von 70-90 % bei COD-Raumbelastungen von 2-10 kg/m<sup>3</sup>.d erreichbar.
- Die höchsten Belastungen und besten Reinigungsergebnisse wurden mit Zuckerfabriksabwasser erreicht, wo in Schlammtiechen ein Konzentrationsausgleich und eine gewisse Vorversäuerung eingetreten war. Bei Abwasserteilströmen von Zellstofffabriken (z.B. Kondensat) sind vermutlich COD-Raumbelastungen von 2-5 kg/m<sup>3</sup>.d zielführend.
- Maßgebend für die Reinigungswirkung ist die effektive Schlammbelastung (Raumbelastung bezogen auf den aktiven Anteil des Trockengewichtes von 1 m<sup>3</sup> Behälterinhalt). Es ist daher wichtig, eine möglichst hohe Konzentration von anaeroben Mikroorganismen im Behälter anzureichern.
- Maßgebend für die Reinigungswirkung und die Stabilität des Prozesses sind die Methanbakterien. Die Methanbakterien wachsen sehr langsam und sind empfindlich gegen Umwelt-einflüsse (Temperaturschwankungen), Hemm- und Giftstoffe (höhere Konzentrationen an organischen Säuren, Ammoniak, Schwefelwasserstoff usw.), pH-Schwankungen und Belastungsschwankungen.

- Zweckmäßig wird dem Anaerob-Behälter ein Misch- und Ausgleichsbehälter, der gleichzeitig zur Vorversäuerung (Umwandlung organischer Stoffe in organische Säuren) dient, vorgeschaltet.
- Falls erforderlich kann zwischen Ausgleichsbehälter und Anaerob-Behälter das Abwasser mit Natriumbikarbonat bzw. Kalziumkarbonat neutralisiert werden.
- Bei der Behandlung von Zellstoffkondensat konnte der Mangel an Wuchsstoffen neben der Zugabe von Stickstoff und Phosphor durch täglichen Zusatz geringer Mengen an Überschußschlamm einer aeroben Anlage behoben werden. Nur etwa die Hälfte des zufließenden Sulfids wurde zu  $H_2S$  reduziert.
- Allgemein gilt, je höher das Verhältnis COD:S je geringer ist der Anteil von  $H_2S$  im Faulgas und je geringer ist die Gefahr der Beeinträchtigung des Faulprozesses.
- Bei hohem Gehalt des Abwassers an Ca-Ionen kommt es im Faulraum zur Ausfällung von Kalziumkarbonat. Infolge des hohen Schlammters und der guten Absetzbarkeit reichert sich das Kalziumkarbonat im Faulraum an und kann bei abnehmender Mischung zwischen Schlamm und Abwasser zum Erliegen des Abbauprozesses führen. Ein gezielter Austrag des Kalziumkarbonates während des Faulprozesses ist erforderlich.
- Je höher die Raumbelastung und je höher die Reinigungswirkung im Anaerob-Reaktor je höher ist auch die spezifische Gasentwicklung ( $m^3/m^3.d$ ). Dadurch wird die interne Mischung im Anaerob-Behälter gefördert, aber gleichzeitig die Trennung von gereinigtem Abwasser und Feststoffen im Anaerob-Behälter bzw. im Nachklärbecken erschwert.
- Mit Rücksicht auf das langsame Wachsen der Methanbakterien ist ein möglichst weitgehendes Zurückhalten der Feststoffe im Nachklärbecken und Rückführen in den Anaerob-Behälter unbedingt erforderlich.
- Bei der Vergrößerung des Maßstabes vom Labor- zum technischen Maßstab - zur Betriebsanlage sind vor allem die Mischungszustände im Anaerob-Reaktor und das Absetzen der Feststoffe schwer übertragbar.

- Dimensionierungsgrößen für den Anaerob-Behälter sollten nur an Anlagen im halbtechnischen oder besser technischen Versuchsmaßstab gewonnen werden. Dabei soll die Beschickung mit einem Teilstrom des zu behandelnden Abwassers erfolgen. Versuche im Labormaßstab können zur Vorbereitung dieser Versuche dienen (Parallelbetrieb in mehreren Einheiten - getrenntes Erfassen von Einflußparametern und Störgrößen).

## 2. Der Einfahrvorgang

Im Gegensatz zu aeroben Anlagen stellt das Einfahren anaerober Anlagen ein besonderes Problem dar. Es ist vorteilhaft sich von Beginn eines Versuchsprogrammes an mit diesem Problem zu beschäftigen. Dabei soll man sich an den großtechnischen realisierbaren Möglichkeiten orientieren. Aus den bisherigen Untersuchungen wurden dabei folgende Erfahrungen gewonnen:

- Die Einarbeitung kann sowohl mit kommunalem Faulschlamm einer Belebungsanlage (möglichst nicht Schwerstoffe aus der Trichterspitze) als auch mit Überschüßschlamm aus einer aeroben Reinigungsanlage des Betriebsabwassers erfolgen. In beiden Fällen ist mit einigen Monaten Einarbeitungszeit zu rechnen bis die volle Leistungsfähigkeit erreicht wird.
- Die Einarbeitungszeit stellt in mehrfacher Hinsicht eine kritische Betriebsphase dar. Wenn durch Überlastung der Methanbakterien die Konzentration an organischen Säuren steigt kommt es zu einer Selbsthemmung des Abbauprozesses (hohe Säurekonzentrationen hemmen der Stoffwechsel der Methanbakterien). Daher sollte der COD-Abbau (als Maß für die Methanbildung) möglichst hoch gehalten werden, damit die Konzentration an organischen Säuren im Reaktor gering bleibt. Dies bedingt jedoch geringe Schlammbelastung.
- Nachdem jedoch das Wachstum der Methanbakterien bei geringer Schlammbelastung rasch abnimmt, sollte man andererseits die Anlage beim Einfahren mit der größtmöglichen Belastung betreiben, die noch stabile Zustände bewirkt. Der Einfahrvorgang ist daher einer Gratwanderung vergleichbar.

- Nach dem Füllen des Anaerob-Reaktors mit Impfschlamm (Faulschlamm oder Überschüßschlamm) und geringer Beschickung mit Abwasser kommt es zunächst zu einer geringen Gasentwicklung und bei geringer Durchmischung dickt sich der eingebrachte Impfschlamm immer stärker ein, wodurch die biologischen Prozesse nachteilig beeinflußt werden.
- Die mit der Sulfatreduktion verbundene Schwefelwasserstoffbildung kann ebenfalls während des Einfahrvorganges zu einer Prozeßhemmung führen. Um den Schwefelwasserstoffgehalt im Faulgas niedrig zu halten, sollte eine möglichst hohe COD-Abnahme angestrebt werden. Eine Verdünnung des Abwassers mit Kühlwasser kann eventuell von Vorteil sein.
- Während des Einfahrvorganges ist eine intensive chemische Überwachung erforderlich (Abwasser: COD, pH, Alkalität, org. Säuren, Feststoffgehalt, absetzbare Stoffe, N, P usw., Gas: Menge und Zusammensetzung).

### 3. Betriebskostenvergleich aerobe bzw. anaerob-aerobe Abwasserreinigung

Bei der Betriebskostenrechnung ist nicht mit Dimensionierungsgrößen (Bemessung der einzelnen Anlagenteile) sondern mit Betriebsgrößen (wirklicher Abwasseranfall) zu rechnen. Eine zu optimistische Einschätzung des Faulgasanfalles und zu geringe Betriebskostenannahmen für die aerobe Nachreinigung führen zu falschen Schlüssen. Als grobe Abschätzung kann von einem Methananfall von ca.  $0,28 \text{ m}^3/\text{kg COD-Abbau}$  ausgegangen werden. Der theoretische Wert beträgt  $0,35 \text{ m}^3/\text{kg COD-Abbau}$ . Es wurde berücksichtigt, daß ein Teil des Abbaues für die Biomassevermehrung verwendet wird und daß nur ca. 80 % des theoretischen Gasanfalles als nutzbares Gas entsteht. Für die aerobe Nachreinigung muß angenommen werden, daß 80-90 % des COD-Abbaues als Sauerstoffverbrauch auftreten. Alle leicht abbaubaren Stoffe, die den Großteil der Biomasseentwicklung bewirken, sind bereits entfernt. Je besser die anaerobe Stufe arbeitet, desto weniger Überschüßschlamm fällt an.

In den folgenden Tabellen sind die beiden Varianten: aerobe Reinigung und die Kombination anaerob-aerobe Reinigung betriebskostenmäßig verglichen. Dabei wurden die aufgewendeten Betriebsmittel auf einen Einwohnergleichwert (1 E) bezogen. Dabei ist angenommen worden, daß in der Anaerob-Stufe 70 % des BSB<sub>5</sub> und 60 % des COD abgebaut werden.

Vergleich aerobe Reinigung  
mit anaerob-aerober Reinigung

Betriebsmittel:

	aerob	I anaerob	II aerob	I+II Summe	
Energie	22	2	8	10	kWh/E.a
N	0,77	0,24	0,14	0,38	kg/E.a
P	0,18	0,06	0,03	0,09	kg/E.a
ÜS-Chem.	0,07	-	0,03	0,03	kg/E.a
CH <sub>4</sub> -Gas	-	6,1	-	6,1	m <sup>3</sup> /E.a

angenommen:

$$1 \text{ E} = 60 \text{ g BSB}_5 = 100 \text{ g COD}$$

$$\eta \text{ (anaerob)} = 70 \% \text{ BSB}_5; 60 \% \text{ COD}$$

$$\text{Energie} \sim 1 \text{ Wh/g BSB}_5$$

$$\text{N} \sim 0,035 \text{ g/g BSB}_5$$

$$\text{P} \sim 0,008 \text{ g/g BSB}_5$$

$$\text{ÜS-Chem: } \sim 0,003 \text{ g/g BSB}_5 \quad (\text{ÜS} \sim 0,5 \text{ g/g BSB}_5)$$

$$\text{CH}_4\text{-Gas: } \eta \text{ an } . 0,4/\text{g BSB}_5$$

Betriebsmittelkosten:

	I aerob	II anaerob	II aerob	I+II Summe	
Energie	3,3	0,3	1,2	1,5	DM/E.a
N	1,2	0,4	0,2	0,6	DM/E.a
P	0,8	0,3	0,1	0,4	DM/E.a
ÜS-Chem.	0,8	-	0,4	0,4	DM/E.a
CH <sub>4</sub> -Wert	-	+2,1	-	+2,1	DM/E.a
Gesamt	6,1	+1,1	1,9	0,8	DM/E.a

angenommen:

$$\text{Energie: } 0,15 \text{ DM/kWh}$$

$$\text{N: } 1,5 \text{ DM/kg}$$

$$\text{P: } 4,5 \text{ DM/kg}$$

$$\text{ÜS-Chem.: } 12,0 \text{ DM/kg}$$

$$\text{CH}_4\text{-Wert: } 0,35 \text{ DM/m}^3$$

Mit den geringen Betriebskosten wäre die anaerob-aerobe Reini-  
gung das ideale Abwasserreinigungsverfahren. Aber die Anwendung  
dieses Verfahrens ist jedoch mit einer Reihe Voraussetzungen  
verbunden. Nach dem augenblicklichen Stand des Wissens ist die  
anaerobe Reinigung vorteilhaft bei höheren Abwasserkonzentra-  
tionen (z.B. BSB<sub>5</sub> über 1000 mg/l - COD über 2000 mg/l) und  
bei höheren Abwassertemperaturen (z.B. über 30°) anzuwenden.  
Dabei sollte die Abwasserbeschaffenheit und Konzentration mög-  
lichst wenig schwanken.



## AEROBE BEHANDLUNG DER BRÜDENKONDENSATE

D. Bock

Überlegungen zur aeroben Behandlung der Brüdenkondensate im Werk Maxau wurden in den Jahren 1975 und 1976 begonnen, als durch eine beabsichtigte Produktionserweiterung auf der Zellstoffseite, die allerdings nur einen verhältnismäßig kleinen Umfang hatte, und durch die Aufstellung einer weiteren Hochleistungsmaschine für Zeitungsdruckpapier auch Umweltbelange berücksichtigt werden mußten. Dabei konnte auf der Immissionsseite durch überwiegenden Einsatz von Raffineriegas an Stelle von schwerem Heizöl S die Umweltbelastung weitgehend neutralisiert werden. Auf der Abwasserseite bestand Klarheit darüber, daß die zur Verfügung stehende mechanisch-chemische Kläranlage infolge einer Kreislaufschließung und der sich daraus ergebenden Konzentration der Oxydationsparameter zusätzlichen Belastungen nicht mehr gewachsen sein würde.

Durch die Erstellung einer Filterwaschstraße und zweier Eindampfanlagen war vorab bereits auf der Zellstoffseite die Erfassung der Dicklauge (97 % ATS) gelöst worden. Ungelöst war das Problem der Eindampfkondensate und der Bleichereiabwässer, wovon sowohl nach Laborversuchen als auch anderweitigen Praxiserfahrungen die ersten problemlos abbaubar erschienen.

Die Realisierung der Planung erfolgte durch Einleitung von Pilotversuchen. Es wurden Vorversuche im Labor gemacht mit Brüdenkondensat, Papierfabrikabwasser und dem zu erwartenden Gemisch bei Zimmertemperatur und diese führten zu befriedigenden Ergebnissen. Bei der Großanlage war jedoch

mit einer Zulauftemperatur im Bereich von 50°C zu rechnen, und es war daher abzuklären, wie - abgesehen vom Funktionieren der Biologie - die behördliche Auflage von maximal 30°C Ablauftemperatur einzuhalten war. Zu diesem Zweck wurden über Monate hinweg Pilotanlagen mit aufgeheiztem Abwasser betrieben, und zwar eine zweistufige Belebung sowie eine Kombination von Tropfkörper und Belebung, wobei letztere die gestellten Bedingungen am besten erfüllte. Für die Wahl des Reinigungsverfahrens und die Bemessung der Anlageteile waren dann folgende Parameter ausschlaggebend:

- die Auslegedaten betreffend Abwassermenge und Abwasserbeschaffenheit
- die Erfahrungen aus den klär- und kühltechnischen Versuchen im halbtechnischen Maßstab über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr
- die Beratung durch Fachbüros und Erfahrungsberichte aus dem In- und Ausland.

Die Basisdaten für die Auslegung der Abwasserreinigungsanlage stellten sich dann so dar, daß für die hydraulische Belastung die Papierfabrik den größten Anteil lieferte, während für die BSB<sub>5</sub>- und CSB-Belastung bereits der überwiegende Anteil durch die Brüdenkondensate aus der Zellstofffabrik eingeführt wurde.

Es wurde die Anlage mit einem Tropfkörper bzw. mit zwei Tropfkörpern gewählt. Diese Auslegung in ihrer Wirkung sowohl als Kühlurm als auch als biologische Stufe ist in der Doppelfunktion neuartig gewesen und wurde vom BMFT gefördert. Versuche über die Belastungsmöglichkeiten des Tropfkörpers unter den verschiedensten Bedingungen laufen zur Zeit noch und werden wahrscheinlich im Spätsommer 1983 abgeschlossen sein.

Zur Verfahrensbeschreibung der Maxauer Anlage ist zu sagen, daß die Abwässer aus der Papierfabrik zum Auffangen von betriebsbedingten Schwankungen und kurzzeitigen Stößen einem Mengenpuffer mit ca. 1000 m<sup>3</sup> Inhalt in drei Strängen zugeführt werden. Der Behälterinhalt des Mengenpuffers wird über die induktive Mengenmessung automatisch so gesteuert, daß bei der Entnahme die Abwasserreinigungsanlage hydraulisch nicht stoßweise über die Regelmöglichkeit hinaus und auch nicht überbelastet wird. Danach fließt das Abwasser im Freigefälle zum Sedimat zur mechanischen Reinigung. Der faserhaltige Schlamm wird mit einem Saugzellenfilter entwässert. Die mechanisch gereinigten Abwässer werden der Neutralisation zugeführt. Die Brüdenkondensate aus der Eindampfanlage der Zellstofffabrik werden aus verschiedenen Produktionsbehältern ebenfalls zur Neutralisation gepumpt. Die Neutralisation erfolgt zweistufig. Die Anlage besteht aus zwei Behältern: Der Neutralisation I, in welcher die Brüdenkondensate vorneutralisiert werden auf einen pH-Wert von 5 und die Neutralisation II für die dort zusammenfließenden Abwasserteilströme aus dem Sedimat und der Neutralisation I. Beide Neutralisationsbehälter sind regel- und steuertechnisch so verbunden, daß der zweite Behälter weitgehend konstant beaufschlagt wird, als Voraussetzung für einen gleichmäßigen pH-Wert. Durch Zugabe von Kalkmilch wird das Abwasser auf einen pH-Wert gebracht, der eine optimale Reinigung ermöglicht. Angestrebter pH-Wert ist 7.

Um die Einleitungsbedingungen von 30°C zu erfüllen, muß das Abwasser gekühlt werden. Diese Reduzierung und eine biologische Teilreinigung wird mit zwei Kühltröpfkörpern erzielt. Um eine Temperatursenkung zu erreichen, bedarf es hierzu der Rezirkulation einer mehrfachen Menge der zu reinigenden Abwassermenge, die mit insgesamt 5 Pumpen in veränderbarem Verhältnis durchgeführt werden kann. Das auf den Tropfkörper verrieselte Abwasser wird gesammelt und

fließt einer Schneckenpumpstation zu. Die für einen biologischen Abbau notwendigen Nährsalze in Form von Stickstoff und Phosphor werden über zwei Silos in den Zulauf der Schneckenpumpstation dosiert. Anschließend wird in der aus einem Beckenblock bestehenden zweiten Bio-Stufe die verbleibende BSB<sub>5</sub>-Schmutzfracht im Belebungsbecken auf Ablaufqualität gebracht. Das Sanitärabwasser aus der Fabrik wird in dieser Stufe mit gereinigt.

Zur Betriebssicherheit sind Belebung und Nachklärung zweistraßig ausgebildet. Die Belüftung und Umlöhlzung erfolgt über insgesamt 14 Oberflächenbelüfter, die ebenfalls - allerdings in einem enger begrenzten Rahmen - eine weitere Absenkung der Temperatur bewirken. Im Zentrum des Beckenblockes liegen zwei Nachklärbecken, in denen der Belebtschlamm abgeschieden wird. Über Saugräumer kann nach Bedarf bis zu 200 % der Zulaufmenge an Rücklaufschlamm in die Belebung gefördert werden. Das gereinigte Wasser wird nach Passieren verschiedener am Beckenauslauf installierter Meß- und Kontrolleinrichtungen, von denen einige auch Steuerfunktionen wahrnehmen, in den Rhein geleitet. Aus der Ablaufrinne wird noch Brauchwasser für verschiedene Zwecke, z.B. Verdünnungswasser für Nährsalz, Kalk- und Schaumbekämpfung in der Belebung sowie Spritzwasser zur Siebbandreinigung der Entwässerungsmaschine entnommen.

Zur Bekämpfung der Schaumbildung ist um die Belebungsbecken eine Bedüsungsanlage installiert, die mit gereinigtem Abwasser und Entschäumer beschickt wird.

Der biologische Überschusschlamm wird in einem Eindicker mit ca. 1000 m<sup>3</sup> Inhalt, das entspricht einem Tagesanfall, auf 3 % TS statisch eingedickt. Zur Unterdrückung von eventuellen Geruchsbildungen wird zum Zulauf Kalkmilch zugesetzt. Das Trübwater wird in eine periphere Rinne verdrängt

und zur biologischen Reinigung abgeleitet. Der eingedickte Schlamm wird in einem Schlammtapelbehälter mit ca. 750 m<sup>3</sup> Inhalt abgezogen. Dieser Behälter dient zur Überbrückung von Wochenenden, da der ständig anfallende Schlamm nur an fünf Tagen in der Woche entwässert wird. Nach vorangehender Konditionierung mit einem Flockungsmittel wird der Schlamm auf zwei Winkelpressen entwässert und das Filtrat erneut biologisch gereinigt. Der Schlamm wird über Föderschnecken auf einem außerhalb des Betriebsgeländes eingerichteten Lagerplatz abgeworfen. Zur Erfüllung von Bestimmungen zur deponiefähigen Lagerung wird der entwässerte Schlamm durch Beimischung von Brandkalk im Trockengehalt erhöht und damit außerdem eine eventuelle Geruchsbelästigung durch Faulung vermieden. Dosierung und Mischung erfolgen in einem Doppelwellenmischer nach den Pressen.

Leistungsdaten nach den bisherigen Betriebserfahrungen:

Die Anlage wurde im April 1982 erstmalig in Betrieb genommen. Die nachstehenden Daten beziehen sich also auf Erfahrungen eines knappen Jahres. Es muß dazu gesagt werden, daß die Anlaufphase der Papiermaschinen mit sich gebracht hat, daß konstante Betriebsverhältnisse noch nicht eingetreten sind. Dieser Zustand wird auch weiterhin erhalten bleiben, da in diesen Tagen eine große Altpapieraufbereitungsanlage gleichfalls neu in Betrieb genommen wird und das Abwasser dieser Anlage auch der Kläranlage zugeführt wird.

Die Perspektiven, die sich im Augenblick erkennen lassen, bedeuten prozentual für den CSB-Abbau am Tropfkörper ca. 45 % und einen Gesamtabbau von etwa 80 %, einen BSB<sub>5</sub>-Abbau am Tropfkörper von 65 % und einen Gesamtabbau von 95 - 98 %.

Die Temperaturentwicklung ist folgendermaßen zu sehen:

Nach der Neutralisation etwa 45°C, nach dem Tropfkörper 34°C - eine Differenz von 11°C - und im Ablauf nach der Nachklärung ca. 25°C, so daß weitere 9°C im Belebungsbecken abgesenkt werden.

Verwertbare Betriebserfahrungen über das eigentliche Thema, nämlich des aeroben Abbaus unvermischter Brüdenkondensate, liegen aufgrund dieser bisherigen betrieblichen Notwendigkeiten noch nicht vor. Es wird also die Aufgabe sein, diesen Problemkreis noch gezielt zu untersuchen, wofür aber aus den eben angeführten Gründen noch Zeit benötigt wird.

Wie bereits dargestellt, wurde bei der Pilotanlagenkombination Tropfkörperbelebungsanlage gleichzeitig untersucht, inwieweit der Tropfkörper durch besondere bauliche Maßnahmen auch Kühlfunktionen übernehmen kann, um damit eine Wärmeentlastung des Rheins zu erreichen. Diese Versuche wurden vom BMFT, vertreten durch die Projektträgerschaft Wassertechnologie und Schlammbehandlung beim Kernforschungszentrum Karlsruhe, gefördert.

Da die positiven Ergebnisse des Temperaturabbaus bei den Pilotversuchen nicht ohne weiteres auf die Großanlage übertragbar waren, wurde auch die Großanlage als Demonstrationsanlage erreicht und unter der gleichen Projektträgerschaft vom BMFT gefördert.

Damit sollten die qualitativen Ergebnisse quantitativ bestätigt und andererseits optimale Werte für den Abbau von Temperatur und Abwasserbelastung - bei möglichst geringstem Energieeinsatz - gefunden werden.

Inzwischen wurde festgestellt, daß nicht nur bei bestimmten Wetterlagen, sondern auch bei bestimmten Versuchsvarianten starke Geruchsbelästigung auftritt, die auch bereits zu Beschwerden führte. Die genauen Ursachen dafür sind jedoch noch nicht bekannt. Holtzmann entschloß sich daher, ebenfalls in Verbindung mit einer Förderung durch das BMFT, Versuche zur Entnahme von Geruchsstoffen aus der Abluft von Kühltröpfkörpern für etwa ein Jahr lang zu fahren und die geruchsbildenden Stoffe zu erforschen, und zwar unter Einsatz eines Biofilters, bestehend aus entwässertem Sediment-, Bioschlamm und Rinde.



## BIOLOGISCHE REINIGUNG VON ZELLSTOFFABWÄSSERN

A. Geller und L. Götsching

In einem dreijährigen, vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsvorhaben wurden die Möglichkeiten zur Reduzierung bzw. Eliminierung umweltbelastender Schadstoffe auf biologischen und nichtbiologischen Wegen untersucht. Ein Schwerpunkt der Forschungsarbeit lag auf der biologischen Behandlung der Abwässer, wobei sowohl separate Abwasserteilströme als auch Mischungen dieser Teilströme untersucht wurden.

Biologische Reinigungsanlagen zur Behandlung der Abwässer von Sulfit- und Sulfatzellstofffabriken sowie von integrierten Papierfabriken werden in Finnland, Schweden, Polen, der UDSSR, den USA, in Canada und Japan schon seit längerem betrieben. In Mitteleuropa wird die biologische Reinigung von Abwässern der Sulfitzellstoffindustrie in Baienfurt (BRD), in Luterbach (Schweiz) und in Rosenthal (DDR) angewandt.

In Gebieten mit niedriger Bevölkerungsdichte, wie in den USA, Canada und Nordeuropa, bevorzugt man das Prinzip der belüfteten Lagune. Im Hinblick auf den Platzbedarf sieht man in Mitteleuropa die konsequente Durchführung innerbetrieblicher Maßnahmen als gegebenes Verfahren zur Lösung von Abwasserproblemen an. Vor allem die Abwässer aus der Bleicherei und die Brüdenkondensate belasten auch nach der Durchführung dieser Sanierungsmaßnahmen die Gewässer noch erheblich. Eine weitere Reduzierung der Belastungen dieser Abwasserteilströme ist deshalb im Hinblick auf den Gewässerschutz, aber auch im Hinblick auf Kosteneinsparungen bezüglich der Abwasserabgabe langfristig notwendig.

1. Aeroobe biologische Behandlung von Zellstoffabwasser- teilströmen

1.1 Konventionelle Belebtschlammibiologie

Die Versuche am Institut für Papierfabrikation (IfP) wurden mit den Abwasserteilströmen einer Sulfitzellstofffabrik durchgeführt, die einheitlich Buchenholz als Rohstoff verwendet. Das Werk arbeitet auf Magnesiumbasis, die Kocherablaage wird neutralisiert. Jährlich werden etwa 130.000 t gebleichten Papierzellstoff erzeugt (Bleichsequenz C-E-H-D). Gekocht wird in 5 diskontinuierlichen Kochern, die Kocherablaage wird mit Magnesiumoxid auf pH 7 bis 7,5 vor der Eindampfung neutralisiert. Die Eindampfung erfolgt in zwei getrennten Eindampf-anlagen, wobei die erste 3-stufig und die zweite 5-stufig ausgelegt ist.

In Tabelle 1 sind die Kennwerte der Brüdenkondensate und der C- und E-Stufen-Abwässer zusammengestellt. Bezogen auf den CSB, repräsentieren die Abwässer aus der C- und E-Stufe mehr als 80 % der Gesamtbelastung aus der Bleicherei. Bei Betrieb mit voller Kapazität fallen pro Tag etwa 3.200 m<sup>3</sup> Kondensate, 10.600 m<sup>3</sup> Chlorierungsabwasser und 7.800 m<sup>3</sup> Alkaliextraktions-abwässer an. Die Abwässer aus der Hypochlorit- und Chlordioxid-stufe wurden nicht berücksichtigt, da sie nur eine geringe Rolle in der Gesamtbelastung der Abwässer spielen. Der Anteil der Chlorierungsabwässer entspricht somit rund 50 Volumen-%, der der Alkaliextraktionsstufe rund 35 % und der der Konden-sate rund 15 % des Gesamtabwassers.

Das IfP verfügt zur Untersuchung des Belebtschlammprinzips über drei Attisholz-Laborabwasserreinigungsanlagen (Cellulose Attisholz). Die 2-stufigen Attisholz-Anlagen wurden 1-stufig betrieben, somit standen insgesamt 6 Einheiten zur Verfügung. Abbildung 1 zeigt die erzielte CSB-Eliminierung bei 1-stufigem

Betrieb in Abhängigkeit von der organischen Belastung, hier ausgedrückt als kg CSB pro kg Bakterientrockenmasse und Tag.

Die CSB-Eliminierung war, wie nicht anders zu erwarten, bei der Behandlung reiner Kondensate am besten. Mit steigendem Anteil an Bleichereiabwässern sinkt der Wirkungsgrad ab und erreicht Werte von rund 50 % CSB-Eliminierung bei reinen Bleichereiabwässern. Oberhalb einer organischen Belastung von etwa 1,5 kg CSB pro kg BTM und Tag wird das Belebtschlammverfahren instabil.

Die Abbildung 2 verdeutlicht nochmals die CSB-Eliminierung in Abhängigkeit vom Kondensatanteil. Die Stapel des Diagramms repräsentieren jeweils organische Belastungen bis max. 1,5 kg CSB pro kg Bakterientrockenmasse und Tag. Wie man sieht, ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen CSB-Eliminierung und Kondensatanteil.

Bezogen auf die Eliminierung des biochemischen Sauerstoffbedarfs ergibt sich ein wesentlich günstigeres Bild. Wie Abbildung 3 zeigt, wird der BSB bis zu einer organischen Belastung von knapp 1,5 kg CSB pro kg Bakterienmasse und Tag nahezu vollständig abgebaut. Lediglich beim Einsatz von reinen Bleichereiabwässern ergeben sich BSB-Abbauraten von etwa 95 %, bei den übrigen Mischungen bzw. bei reinen Kondensaten liegen die Abbauraten um 99 %.

Mit steigendem Gehalt von Bleichereiabwässern verbessert sich allerdings der Schlammindex des Systems. Bei einer Mischung von 50 % Kondensat und 50 % Bleichereiabwasser (gleiche Volumenanteile C- und E-Stufe) betrug der Schlammindex der Attisholz-Anlagen zwischen knapp 400 und knapp 100 ml/g bei einem Mittelwert von etwa 230 ml/g.

Bei 85 % Bleichereianteil sank der Schlammindex auf Werte um 70 ml/g ab. Auch die Sauerstoffnutzung, ausgedrückt als

mg Sauerstoff pro Gramm Bakterientrockenmasse und Tag verbessert sich mit zunehmendem Bleichereiabwasseranteil. Dies kann allerdings auf chemische Umsetzungen des Sauerstoffs mit Verbindungen aus der Bleiche zurückzuführen sein.

Trägt man die CSB/BSB-Werte vor und nach biologischer Reinigung als Wertepaare auf, so ergibt sich das in Abbildung 4 gezeigte interessante Bild. Zur Interpretation:

Die Punkte im Koordinatenfeld entsprechen den CSB/BSB-Werten vor der biologischen Reinigung, die Punkte nahe der Ordinate den Wertpaaren nach der biologischen Reinigung. Die Steigung der eingezeichneten Geraden kennzeichnet das Verhältnis von CSB-Elimination zu BSB-Elimination, der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinaten entspricht 100 %igem BSB-Abbau und liefert den verbleibenden CSB-Restwert. Bei einer Abwassermischung von 15 % Kondensaten und 85 % Bleichereiabwasser (die oberste Gerade) beträgt das Steigungsmaß der Geraden 1,6. Dieser Wert wurde auch bei der Behandlung von Sulfatzellstoffabwässern gefunden, er entspricht dem Wert des Abbaus von Sacchariden. Dieses Steigungsmaß ist unabhängig vom Kochprozeß und von der eingesetzten Holzart. Unterschiede bei den einzelnen Kochverfahren ergeben sich lediglich im Anteil der nicht- bzw. schwerabbaubaren Verbindungen. Aus diesem Befund können drei wichtige Schlüsse gezogen werden:

- Die in biologischen Reinigungsanlagen abbaubaren Substanzen sind - unabhängig vom Kochprozeß - chemisch gesehen miteinander verwandt, zumindest aber von gleicher biologischer Abbaubarkeit.
- Aus dem CSB-BSB-Verhältnis der eliminierten Substanzen ist abzuleiten, daß es sich bei den abbaubaren Substanzen vorwiegend um Kohlehydrate und ähnliche Produkte handelt.
- Die Leistungsfähigkeit biologischer Kläranlagen ist auf den Abbau dieser Substanzen beschränkt und kann nicht beliebig gesteigert werden.

Mit sinkendem Bleichereiabwasseranteil wird das Steigungsmaß kleiner und erreicht nahezu den Wert von 1 bei reinen Kondensaten (untere Gerade). Der Anteil an refraktären Substanzen ist bei den Kondensaten gering, entsprechend verläuft die Gerade nahezu durch den Koordinatensprung.

Die Kenntnis dieses Steigungsmaßes erlaubt nun Vorhersagen über die CSB-Eliminierung und die Rest-CSB-Belastung bei biologischer Reinigung von Zellstoffabwässern. In der Tabelle 2 sind, basierend auf diesen Berechnungsgrundlagen, die Restbelastungen der bundesdeutschen Zellstofffabriken nach fiktiver biologischer Behandlung zusammengefaßt. Zur Berechnung dieser Daten wurden die Meßergebnisse herangezogen, die im Rahmen des Meßprogramms zur Festlegung der Mindestanforderungen nach § 7a WHG, Arbeitsgruppe 24, ermittelt wurden. Danach würden die CSB-Eliminierungsraten zwischen ungünstigstenfalls 37 % und günstigstenfalls 88 % liegen. Im Mittel kann von einer gut 50 %igen Reduktion des CSB im biologisch gereinigten Abwasser ausgegangen werden. Diese Reinigung wird dann erreicht, wenn der BSB des Abwassers zu 90 % in der Biologie eliminiert wird.

#### 1.2 Biologische Reinigung mit mutierten Bakterien

Unter den Handelsnamen Polybac, Phenobac, Thermobac werden inzwischen Mikroorganismen angeboten, die durch Mutation und Auslese gezüchtet wurden und die in der Lage sein sollen, synthetische Stoffe abzubauen. Polybacstämme sollen sich speziell für die Abwässer von Kommunen, lebensmittelverarbeitenden Betrieben und Papierfabriken eignen. Durch Phenobac sollen sich Benzolverbindungen, Phenole, Krenole, Paraffine, Amine und Alkohole abbauen lassen. Thermobac soll in der Lage sein, Cellulose und Lignin anzugreifen.

Die Bakterienstämme werden in gefriergetrockneter Form geliefert, der Belebtschlamm wird mit einer Anfangsdosis angeimpft und dann mit Erhaltungsdosen täglich unterstützt. Wir

haben die Leistungsfähigkeit dieser mutierten Bakterien mit unseren adaptierten Belebtschlamm verglichen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Anwendung der mutierten Bakterien bewirkt in gewissem Maße eine schnellere Adaptation, als dies bei normalen Bakterien der Fall ist. Der BSB- und CSB-Abbau wird in geringerem Umfang von biologischen Belastungsspitzen beeinflußt. Grundsätzlich unterscheidet sich aber die Reinigungsleistung der mutierten Bakterien nur unwesentlich von der der normalen Bakterien. Ebenso wird eine Entfärbung der Abwässer durch die mutierten Bakterien nicht bewerkstelligt.

Die Abbildung 5 zeigt die CSB-Eliminierung in Abhängigkeit von der organischen Belastung der Kläranlage, hier ausgedrückt als kg CSB pro kg Bakterientrockenmasse und Tag. Das Abwasser setzte sich aus 15 Volumenteilen Kondensaten, 50 Volumenteilen Chlorierungsabwasser und 35 Volumenteilen Alkaliextraktionsabwasser zusammen.

Auch bei unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen ergibt sich kein wesentlich anderes Bild als bei den normalen Bakterien, wie Abbildung 6 zeigt. Zum Teil lagen die Reinigungsleistungen der adaptierten normalen Bakterien höher als die der zugesetzten Mutanten. Der Rest-BSB ist, wie nicht anders zu erwarten, ebenfalls sehr niedrig. Der Rest-CSB liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie beim Einsatz normaler Bakterien (Abb. 7 und 8). Wir nehmen deshalb an, daß es sich bei diesen Handelsprodukten nicht um echte Neuzüchtungen bzw. Mutanten handelt, sondern lediglich um eine längerfristige Adaptation mit Auslese. Dies war aber durch den mehr als zweijährigen Betrieb unserer Laborkläranlagen ebenfalls gegeben. Als Fazit bleibt für die aerobe biologische Behandlung somit festzuhalten: Durch biologische Reinigung mit dem Belebtschlammverfahren läßt sich der CSB des Gesamt-

abwassers in der Größenordnung von 50 % verringern. Der BSB wird bis zu 95 % im Durchschnitt reduziert. Das Belebtschlammverfahren schafft jedoch Folgeprobleme in Form von Schlamm, der entsorgt werden muß.

## 2. Anaerobe biologische Reinigung von Zellstoffabwässern

Im Hinblick auf dieses Folgeproblem und den hohen Energiebedarf von Belebungsanlagen haben wir uns deshalb in den letzten Jahren mit einem weiteren biologischen Reinigungsverfahren beschäftigt, das in den letzten 50 Jahren weitgehend unbeobachtet geblieben ist: Die anaerobe biologische Abwasserreinigung. Während das aerobe Belebtschlammverfahren bekannter Stand der Technik, ja in vielen Fällen sogar allgemein anerkannte Regel der Technik ist, wurde das anaerobe Verfahren bestenfalls zur Schlammstabilisierung eingesetzt. Zwischen den aeroben und den anaeroben Verfahren bestehen einige wesentliche Unterschiede.

Aerobe, d.h. atmende Organismen, besitzen die Fähigkeit, biologisch abbaubare Substrate zu Kohlendioxid und Wasser zu oxidieren. Hierbei wird der im Substrat enthaltene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt, der im Substrat enthaltene Wasserstoff wird mit Luftsauerstoff zu Wasser umgesetzt. Ca. 50 % des Substrats werden in körpereigene Substanz umgewandelt, die zweite Hälfte zur Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge benötigt. Anaerobe Organismen können den Substratwasserstoff nicht auf Sauerstoff übertragen. Die Anaerobier sind daher gezwungen, den Wasserstoff auf Zwischenprodukte des Substratabbaus zu übertragen oder ihn als Gas auszuscheiden. Bei der Übertragung auf Zwischenprodukte entstehen Gärungsprodukte wie Ethanol, Lactat, Proponiat oder Acetat.

Diese Produkte enthalten noch Energie in chemischer Form. Entsprechend niedrig ist die Energieausbeute des anaeroben Stoffwechsels. Er führt zu einem geringen Zellwachstum, d.h. nur etwa 5 % des eingesetzten Substrates werden zur Zellvermehrung

bzw. zum Aufbau von Biomasse verwandt. Der Substratumsatz hingegen ist höher als beim aeroben System, da ein anaerober Mikroorganismus etwa 25 mal mehr Substrat umsetzen muß, um die gleiche Energieausbeute wie ein aerober Organismus zu haben. Abbildung 9 zeigt ein vereinfachtes Schema des anaeroben Abbaus organischer Substanz.

Im Gegensatz zum aeroben Abbau werden die einzelnen Verfahrensschritte nicht von jeweils einem Bakterium alleine vorgenommen, sondern bedürfen des symbiotischen Wechselspiels mehrerer Bakterien. Hierbei differieren die optimalen Bedingungen für die einzelnen Bakterien beträchtlich. Die Abbildung 10 zeigt die für die jeweiligen Organismen optimalen Lebensbedingungen bzw. Restriktionen. Während die acidogenen Bakterien vergleichsweise unempfindlich sind, stellen die methanbildenden Bakterien doch erhebliche Anforderungen an das umgebende Milieu. Sie sind nur in einem begrenzten pH-Bereich existenzfähig und vertragen keinen Sauerstoff. Die Methanproduktion läuft nur dann ab, wenn ein enger Kontakt zu den acidogenen Bakterien gegeben ist. Scherkräfte durch starkes Rühren oder durch heftige Turbulenzen im Reaktor müssen daher unbedingt vermieden werden.

Für unsere Versuche zur anaeroben Reinigung der Zellstoffabwässer verwendeten wir zwei verschiedene Typen von Reaktoren. Es ist dies zum einen der klassische Rührfermenter, der in Abbildung 11 schematisch dargestellt ist. Der Reaktor besteht aus einem doppelwandigen Plexiglasbehälter, der Zwischenraum zwischen innerer und äußerer Wand dient als Thermostatmantel. Der Fermentationsraum hat ein Nutzvolumen von 11,7 l, das Abwasser wird durch den Boden zentral zugeführt, der Auslauf fließt durch einen Stutzen im Deckel ab. Der Inhalt des Fermenters wird mittels Magnetrührstab langsam umgewälzt. Über einen Siphon wird der Ablauf in Gasphase und flüssige Phase getrennt.

Der Festbettreaktor (Abb. 12) besteht ebenfalls aus einer doppelwandigen Plexiglassäule, Nennvolumen 10,7 l. Der Zulauf erfolgt gleichfalls zentral in der Mitte des Bodens, der Ablauf am Säulenkopf. Der Inhalt des Fermenters ist mit Lava-schlacke gefüllt. Zur Inbetriebnahme wurden die Reaktoren jeweils mit Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage beschickt und mit dem zu reinigenden Abwasser aufgefüllt. Nach dem Einsetzen der Gasbildung wurde dann der kontinuierliche Betrieb aufgenommen.

Die Reaktoren wurden zunächst mit geringer Raumbelastung angefahren, bis sich ein entsprechend adaptierter Schlamm gebildet hatte. Während des kontinuierlichen Betriebs wurde das Abwasser mit Stickstoff, Phosphor, verschiedenen Vitaminen und Spurenelementen supplementiert.

Abbildung 13 zeigt die erreichten CSB-Eliminierungsraten in Abhängigkeit von der Raumbelastung bei der anaeroben Behandlung von Brüdenkondensaten. Bis zu einer Raumbelastung von etwa 3 - 4000 mg CSB pro Liter und Tag ergibt sich ein zufriedenstellender Eliminierungsgrad um 90 %. Oberhalb von 6000 mg pro Liter und Tag sinkt der Wirkungsgrad auf weniger als 50 % ab. Die Abhängigkeit des CSB-Abbaus von der Verweilzeit im Festbettreaktor ist in Abbildung 14 aufgezeigt. Man sieht, daß der Festbettreaktor bis zu Verweilzeiten um 24 h optimal arbeitet. Beim Unterschreiten dieser Verweilzeit sinkt der Abbauwirkungsgrad rapide ab.

Im Vergleich zum Festbettreaktor zeigte der Rührfermenter wesentlich schlechtere Ergebnisse. In Abbildung 15 ist die eben gezeigte CSB-Abbauleistung des Festbettreaktors der Abbauleistung des Rührfermenters gegenübergestellt. Die erforderlichen Verweilzeiten beim Rührfermenter sind wesentlich höher. der erzielbare CSB-Abbau fällt wesentlich niedriger aus. Entsprechend geringer ist auch die mögliche Raumbelastung,

wie die Abbildung 16 zeigt. Hinzu kommt, daß beim Rühr-fermenter Überschußschlamm anfällt, der in den Reaktorraum zurückgeführt werden muß. Der Ablauf des Festbettreaktors hingegen ist praktisch feststofffrei. Die Lava-schlacke dient als Siedlungsfläche für die anaeroben Mikro-organismen, diese werden dadurch fixiert und können nicht ausgeschwemmt werden. Außerdem werden Scherkräfte im Fest-bettreaktor vermieden. Dem Festbettreaktor ist somit ein-deutig der Vorzug zu geben.

Kommen wir nun zu einem noch erfreulicherem Aspekt. Im Gegensatz zum aeroben Belebtschlammverfahren, bei dem be-trächtliche Mengen Schlamm anfallen, produziert die anaerobe Abwasserreinigung ein Gasgemisch, das zu etwa 40 % aus Koh-lendioxid und 60 % aus Methan besteht. Bis zu einer CSB-Raumbelastung von etwa 1000 mg/l und Tag werden bei der Be-handlung von Brüdenkondensaten die organischen Substrate praktisch quantitativ zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt (Abbildung 17). Mit steigender Raumbelastung wird die Gas-ausbeute, bezogen auf den theoretisch möglichen Wert, gerin-ger. Zur Berechnung der theoretischen Gasausbeute wurden die im Zulauf gemessenen TOC-Werte herangezogen.

Abbildung 18 verdeutlicht nochmals diesen Sachverhalt. Mit steigender Raumbelastung sinkt auch der Wirkungsgrad bezüg-lich der CSB-Eliminierung. Dies bedeutet, daß nur noch ein Teil des angebotenen Substrats zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird. Entsprechend muß die Gasausbeute sinken. Tatsächlich ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Gas-ausbeute und dem Wirkungsgrad bezüglich des CSB-Abbaus, wie Abbildung 19 zeigt.

Das Absinken der Gasausbeute bedeutet aber nicht, daß die tatsächlich produzierte Gasmenge auch abnimmt. Mit steigen-der Raumbelastung wird pro Zeiteinheit bis zu einem Bereich

von etwa 8.000 mg pro Liter und Tag eine zunehmende Gasbildung erzielt, wie Abbildung 20 veranschaulicht. Erst bei extrem hohen Raumbelastungen - wenn also der Reaktor gewissermaßen überfahren wird - sinkt die Gasbildung tatsächlich wieder ab. Bei einer CSB-Raumbelastung um 4000 mg pro Liter und Tag beträgt die Gasausbeute noch knapp 65 %, bei dieser Belastung wurden im Festbettreaktor immerhin 1 l Methan pro Tag erzeugt. Hinsichtlich der Gasbildung bzw. der Gasausbeute bestehen somit Freiheitsgrade für eine Optimierung des Verfahrens.

Zum Schluß seien noch kurz die Ergebnisse charakterisiert, die beim Betrieb des Festbettreaktors mit gemischtem Abwasser erhalten wurden. Der Festbettreaktor wurde in weiteren Versuchen mit einer Mischung von Kondensat, Chlorierungsabwasser und Alakaliextraktionsabwasser betrieben, mit der auch die aerobe Belebtschlammalage beaufschlagt wurde. In ähnlicher Weise wie bei der Belebtschlammalage sank der durchschnittliche Wirkungsgrad, bezogen auf CSB-Eliminierung, auf etwa 50 % ab, wie Abbildung 21 zeigt.

Der Festbettreaktor wurde bei diesen Versuchen mit einer mittleren Raumbelastung um 4000 mg CSB pro Liter und Tag betrieben. Sein Wirkungsgrad entspricht somit etwa dem aeroben System, was nicht allzu erstaunlich ist, da in beiden Systemen Bakterien den Abbau bewerkstelligen. Die Leistungsfähigkeit dieser Bakterien ist gegenüber anthropogenen Verbindungen eingeschränkt. Dies wird in Abbildung 22 deutlich, die den Wirkungsgrad des Festbettreaktors bei der Behandlung von Chlorierungsabwasser verdeutlicht. Der Wirkungsgrad der anaeroben Behandlung ist bei diesem Abwassertyp unbefriedigend, er liegt nur in der Größenordnung von 20 bis 30 % CSB-Elimination. Eine Entsorgung der Abwässer aus der Chlorierungsstufe mittels biologischer Verfahren - gleichfültig ob aerob oder anaerob - erscheint somit wenig sinnvoll, hier müssen andere Verfahrensmöglichkeiten in Betracht gezogen werden.

ABWASSER-PARAMETER	KONDENSATE	CHLORIERUNGS-STUFE	ALKALIEXTRAKTIONS-STUFE
ABDAMPFRÜCKSTAND ORGANISCHE TROCKEN-SUBSTANZ DES ABDAMPF-RÜCKSTANDES	g/L 1,56 ± 0,61	2,33 ± 0,57	4,9 ± 1,2
UNGELOSTE STOFFE	g/L 1,33 ± 0,52	1,42 ± 0,56	1,82 ± 0,26
CSB	mg/l 0,1	1,25 ± 0,05	0,06 bis 0,6
BSB5*)	mg/l 3000 ± 600	1200 ± 300	1900 ± 300
CSB/BSB5	mg/l 2700	20	700
pH	-	1,1	2,5
Cl <sup>-</sup>	mg/l 15,5 ± 4,7	2,4 ± 0,7	7,9 ± 1,2
G <sub>F</sub>	-	940 ± 100 128	720 ± 330 2 bis 8 2

\*) MIT ADAPTIERTEM SCHLAMM AUS DEN ATTISHOLZ-BELEBUNGSBECKEN GEIMPFT.

TABELLE 1: KENNWERTE DER UNTERSUCHTEN ABWÄSSER

PRODUKTION	BSB <sub>5</sub> MG/L	CSB MG/L	CSB NACH BIOL. BE- HANDLUNG (ERRECHNET) MG/L	CSB-ELIMI- NIERUNG (ERRECHNET) %
UNGEBLEICHTER SULFIT	6000	21478	12840	40
GEBLEICHTER SULFIT	523	1136	383	66
	455	1633	977	40
	229	771	441	43
	655	1442	499	65
	471	1300	621	52
	617	1340	451	66
VEREDELTER ZELLSTOFF	354	1374	864	37
	231	403	70	83
	748	1226	149	88
	305	758	319	58
GEBLEICHTER SULFIT (NACH MECHANISCHER KLÄRUNG)	377	857	314	63
VEREDELTER ZELLSTOFF (NACH MECHANISCHER KLÄRUNG)	476	953	267	72

TABELLE 2: SCHÄTZUNG DER CSB-RESTBELASTUNG VON BIOLOGISCH BEHANDELTEN SULFITZELLSTOFFABWÄSSERN IN DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND.

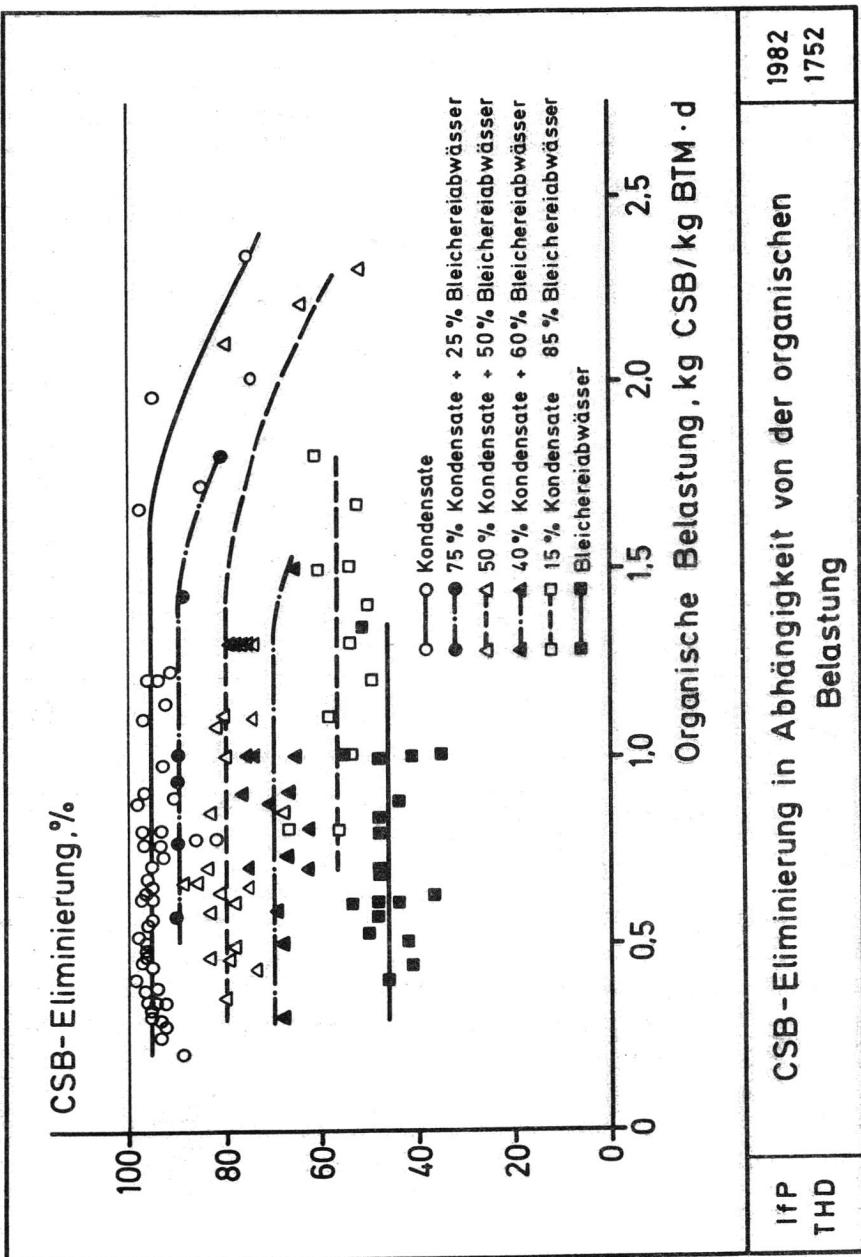


Abb. 1

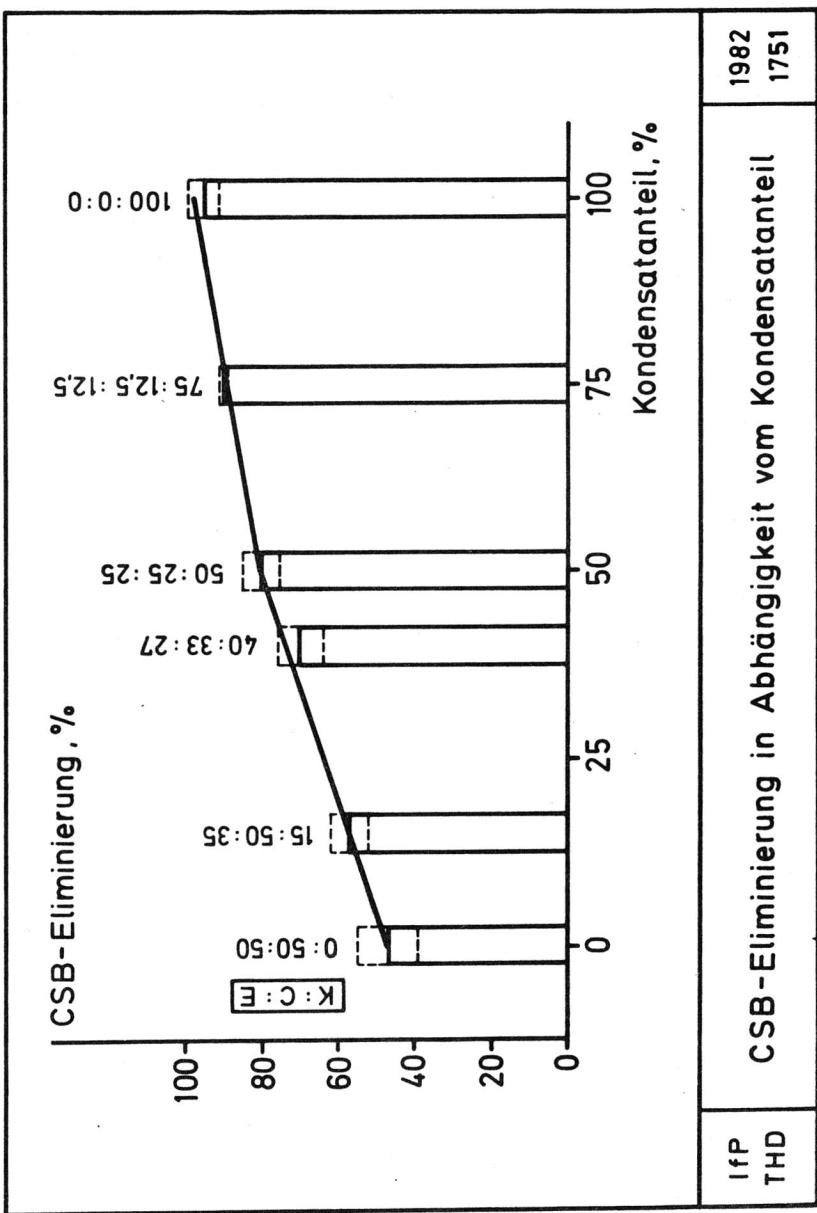


Abb. 2

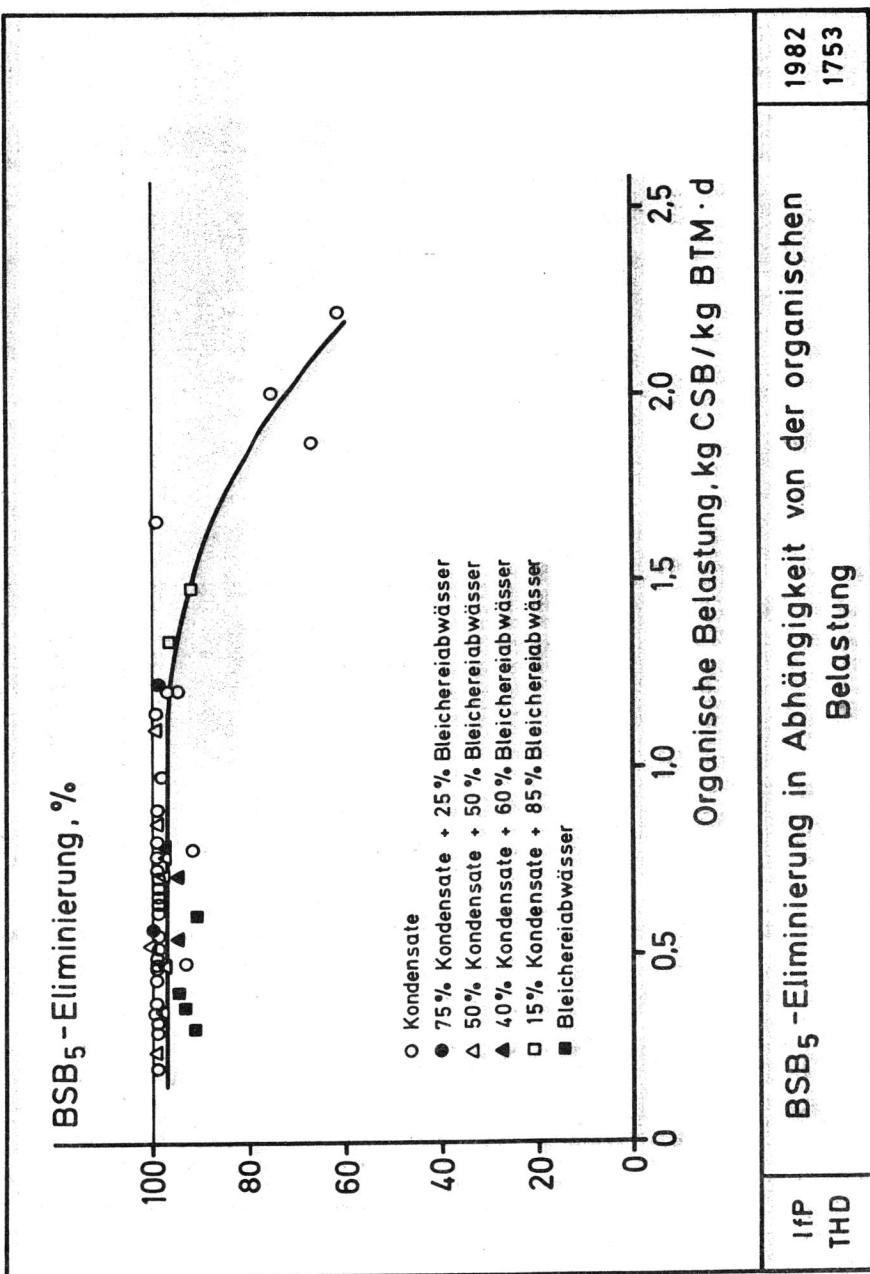


Abb. 3

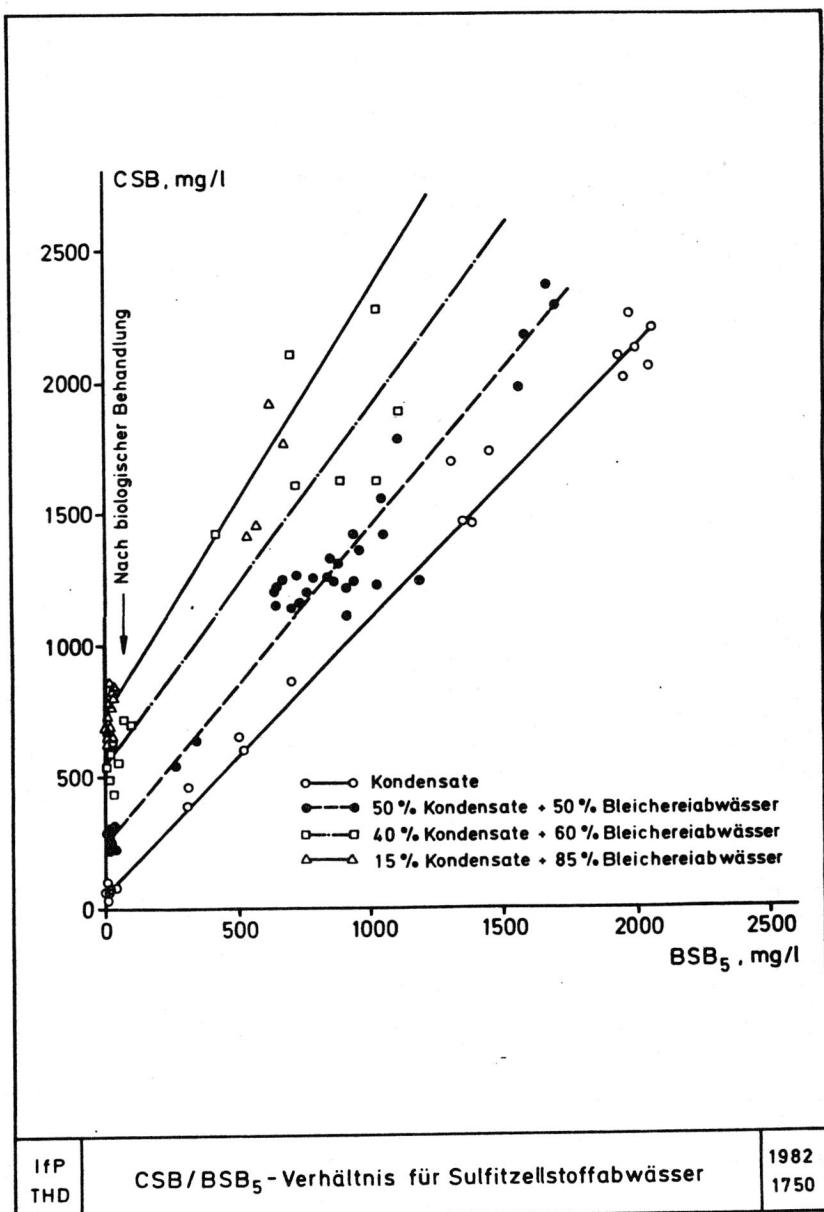


Abb. 4

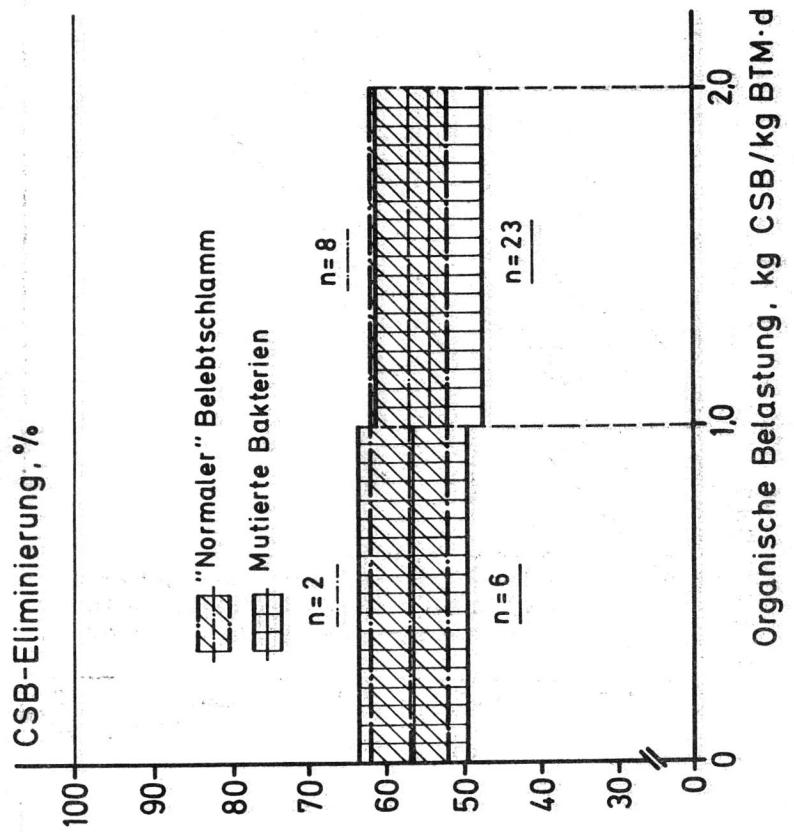


Abb. 5

IfP THD	CSB - Eliminierung in Abhängigkeit von der organischen Belastung (Abwasserzusammensetzung K:C:E = 15:50:35)	1982	1735
---------	--	------	------

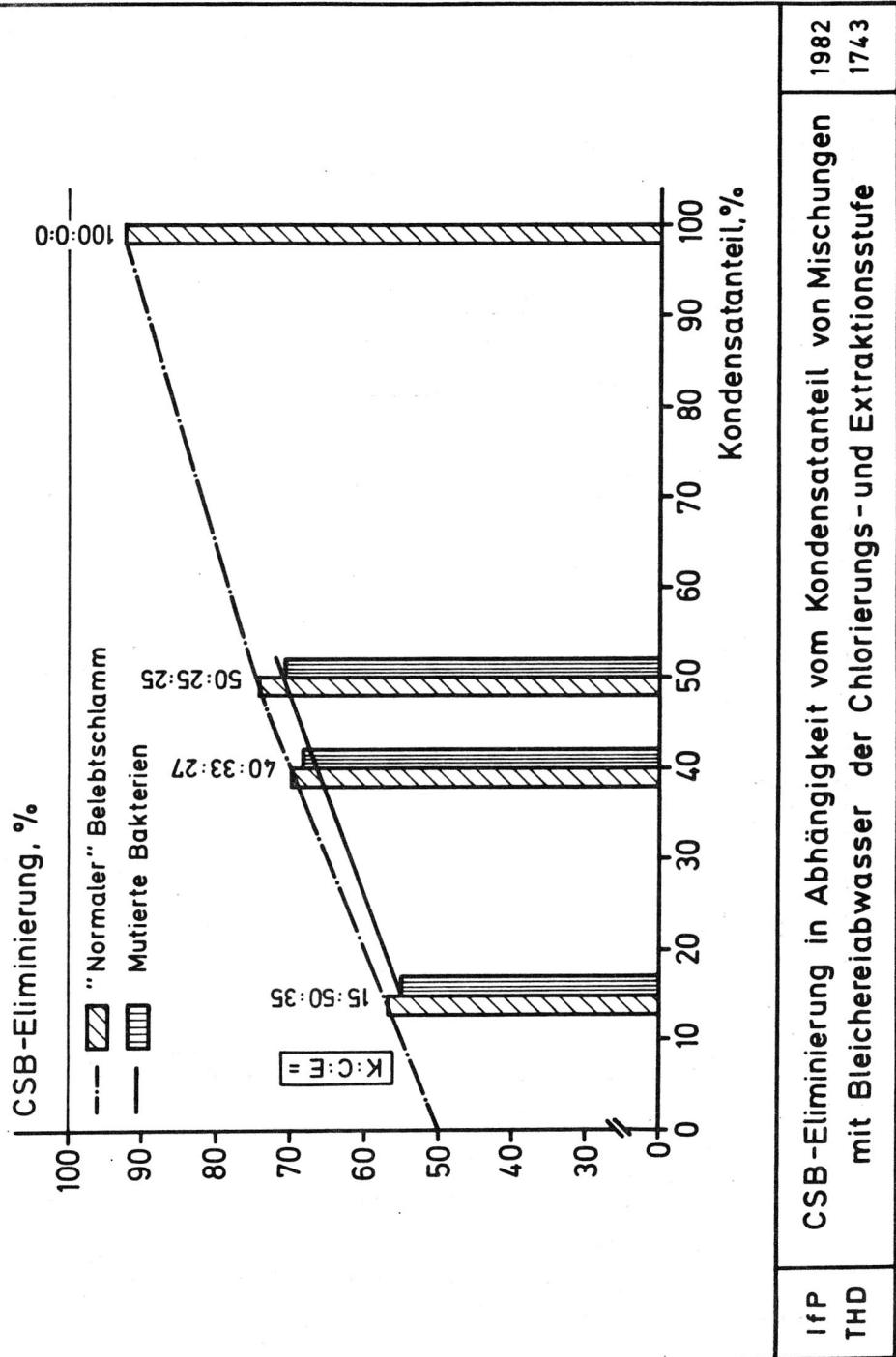


Abb. 6

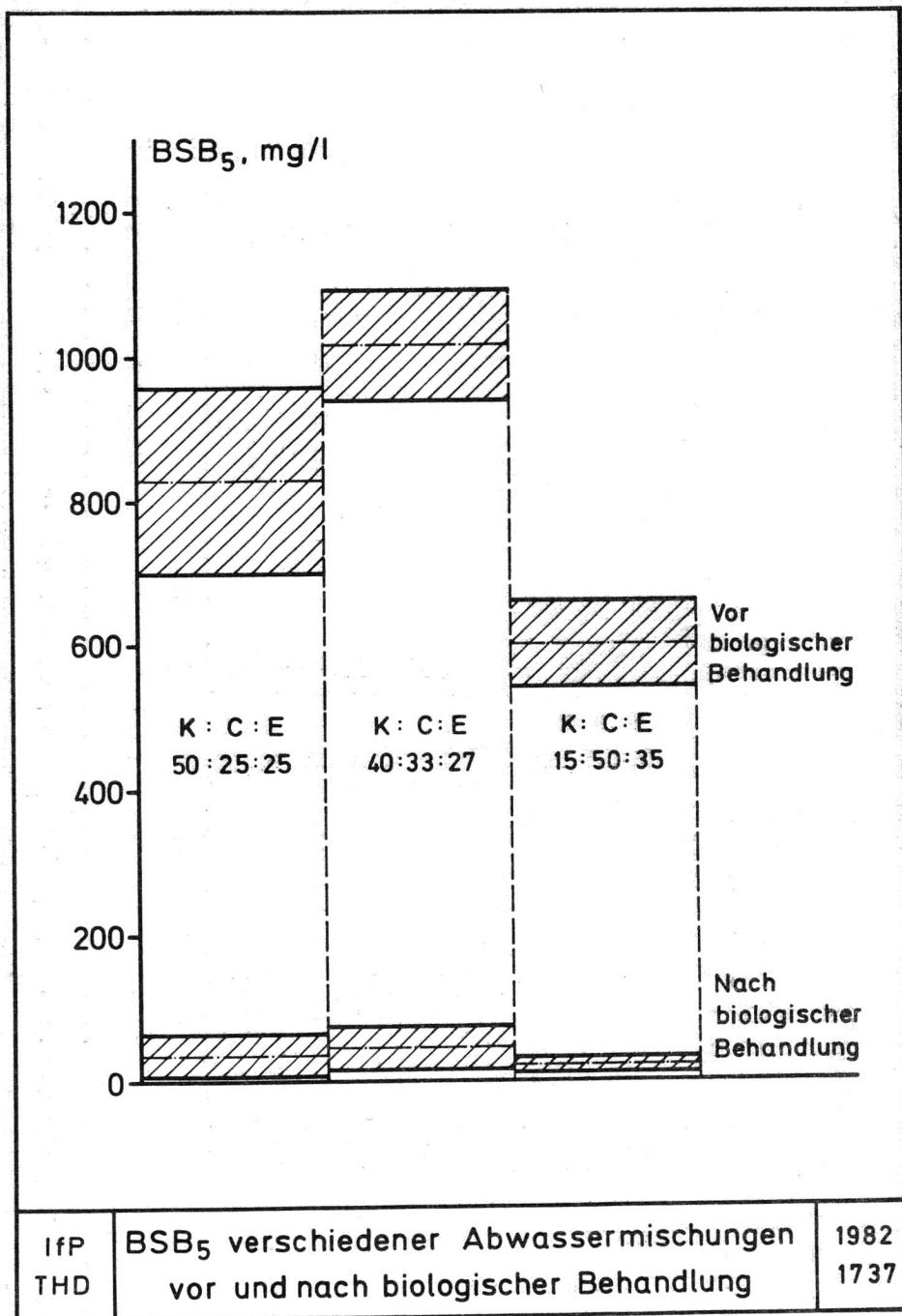


Abb. 7

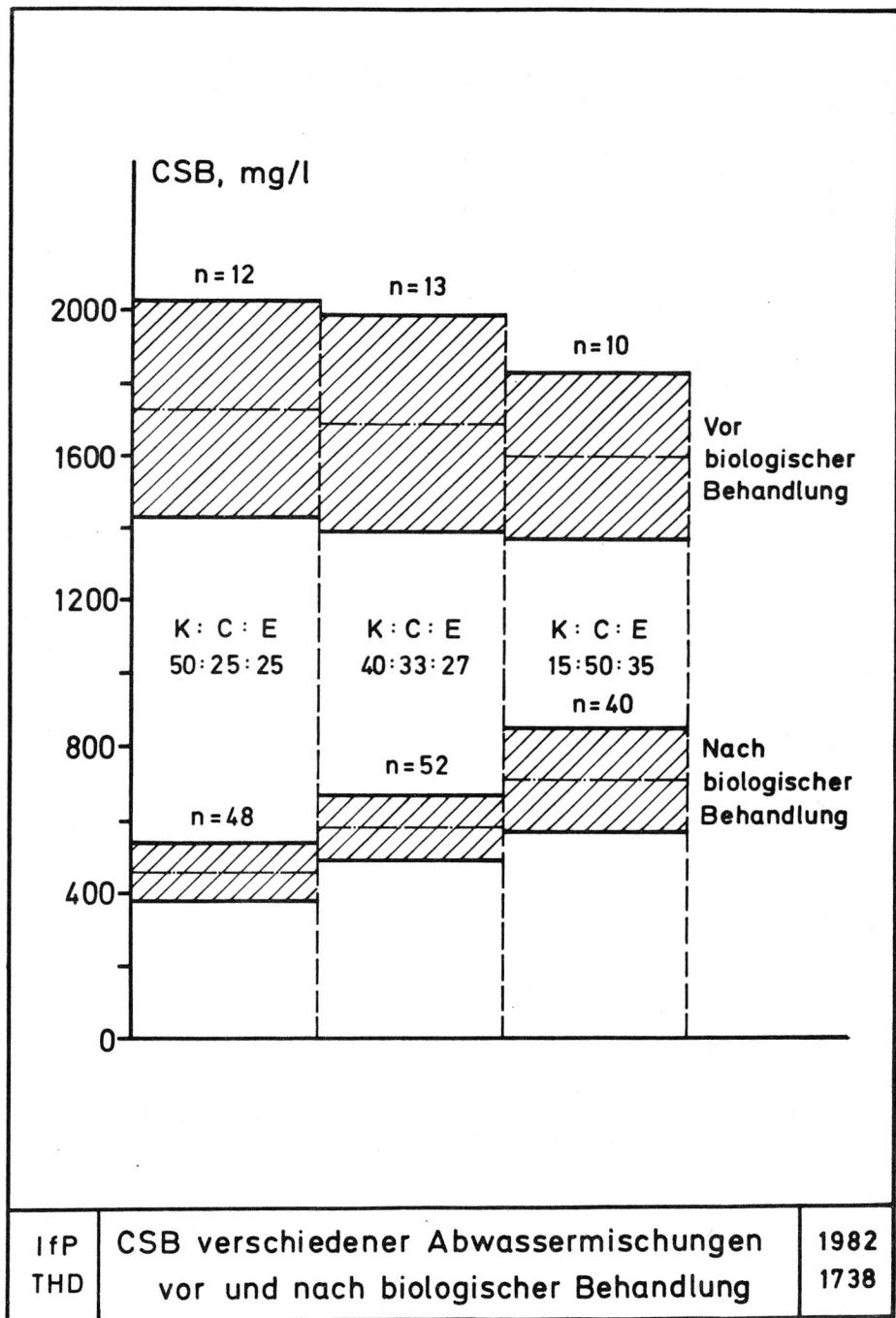


Abb. 8

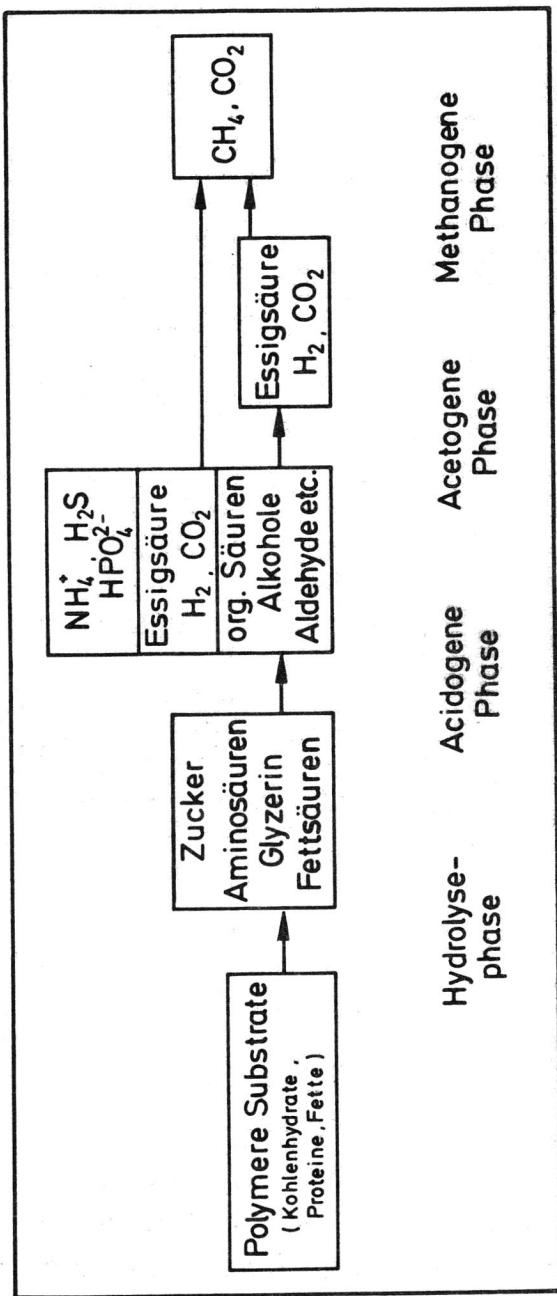
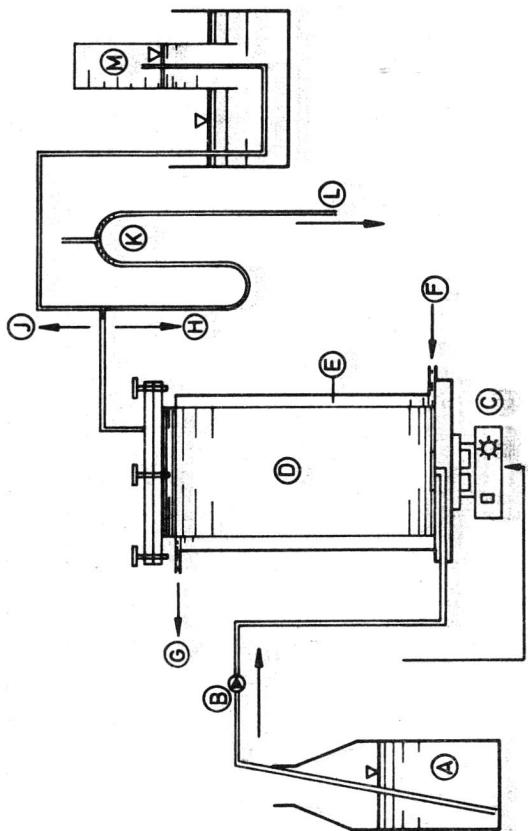


Abb. 9

If P	Die Phasen des anaeroben Abbaus organischer Substanz	1993
THD		1992

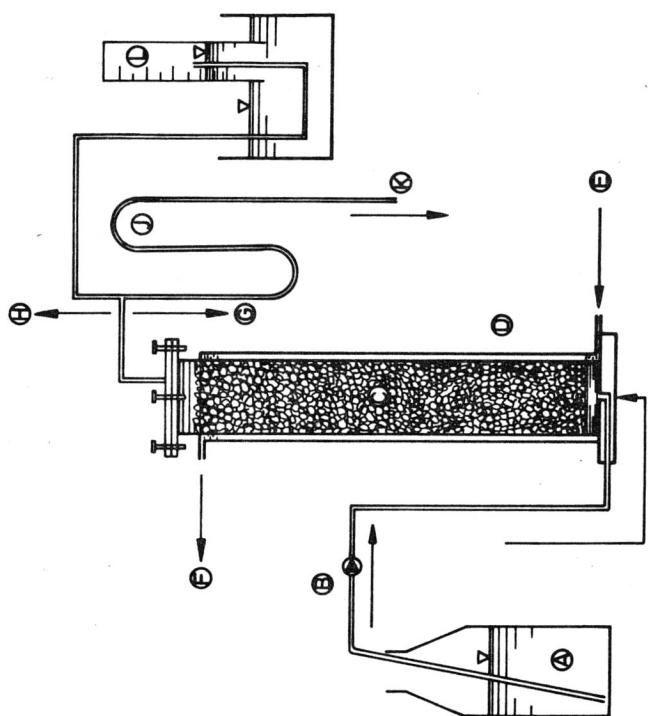
<b>Wachstumsbedingungen</b>	<b>Acidogene Bakterien</b>	<b>Methanogene Bakterien</b>
<b>Temperaturoptimum</b>	<b>25 - 30°C Nicht empfindlich gegen Temperaturschwankungen</b>	<b>15°C, 35°C, 55°C Temperaturbereich nicht entscheidend, jedoch empfindlich gegen Schwankungen</b>
<b>pH - Wert</b>	<b>4,5 - 7,0</b>	<b>6,8 - 7,2</b>
<b>Sauerstoff-Empfindlichkeit</b>	<b>Gegen geringe Sauerstoff - Partialdrücke unempfindlich</b>	<b>Sehr empfindlich gegen Sauerstoff, obligat anaerob</b>
<b>Substrate</b>	<b>Organische Substanz Polymere, Monomere</b>	<b>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, CO<sub>2</sub></b>
<b>Scherkräfte</b>	<b>Unempfindlich</b>	<b>Empfindlich bei Symbiose mit acetogenen Bakterien</b>
<b>Endprodukte</b>	<b>H<sub>2</sub>, Alkohole, Aldehyde, organische Säuren, CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub></b>

<b>IfP THD</b>	<b>Merkmale acidogener und methanogener Bakterien</b>	<b>1983</b>
		<b>2007</b>



IfP	Rührfermenter für die anaerobe Abwasserbehandlung	1983
THD		2010

Abb. 11



1983  
2011

**Festbettreaktor für die anaerobe Abwasserbehandlung**

IfP  
THD

Abb. 12

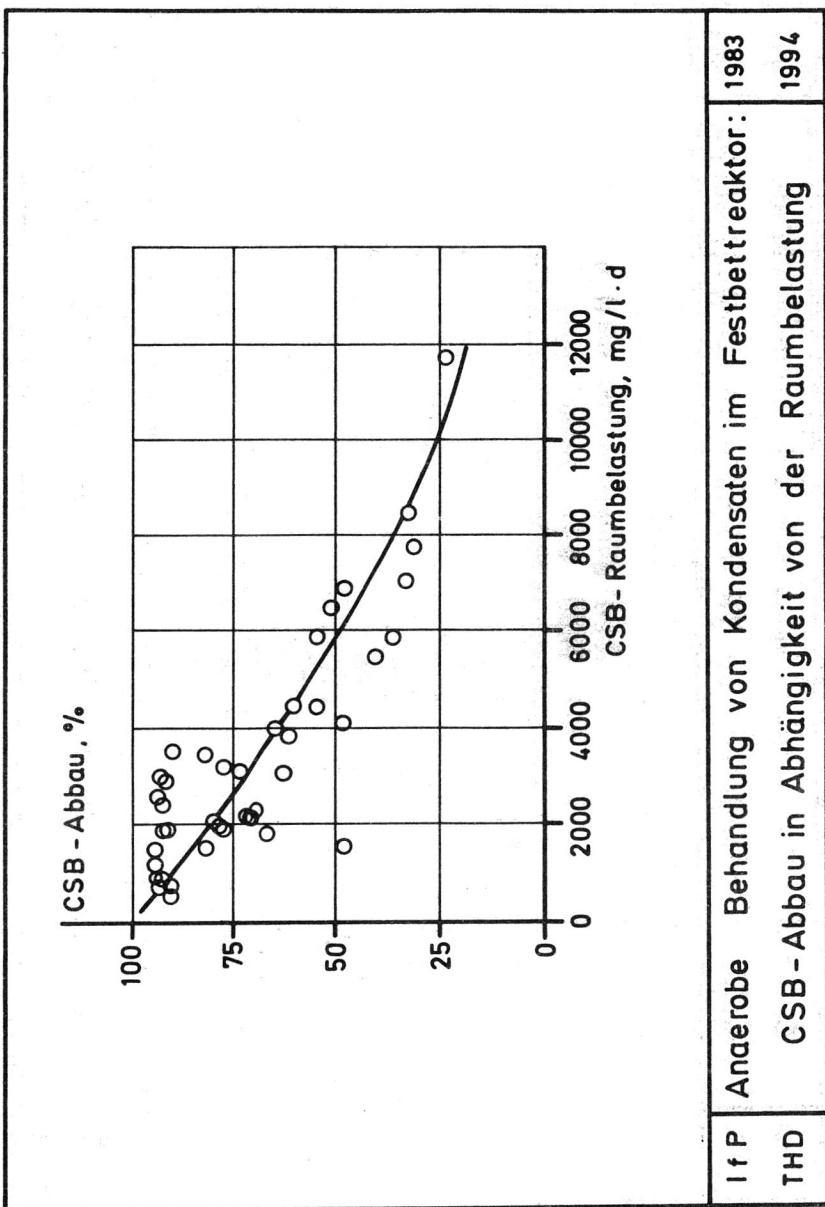
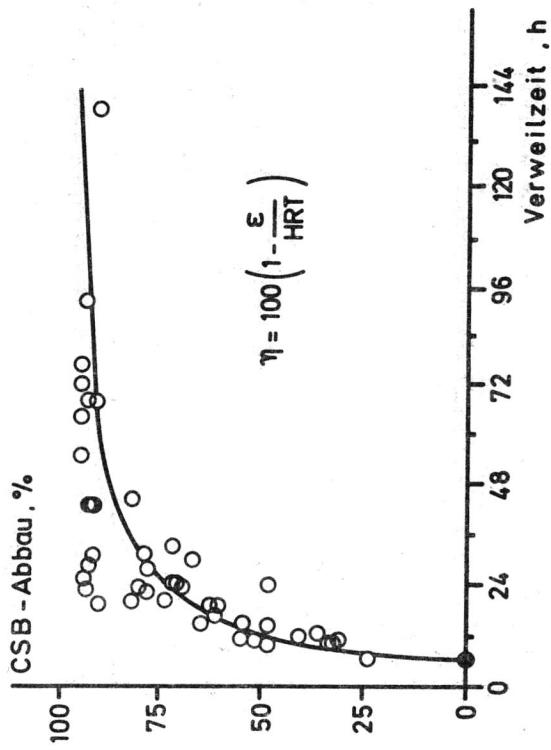


Abb. 13



If P	Anaerobe Behandlung von Kondensaten im Festbettreaktor:	1983
THD	CSB-Abbau in Abhängigkeit von der Verweilzeit	1995

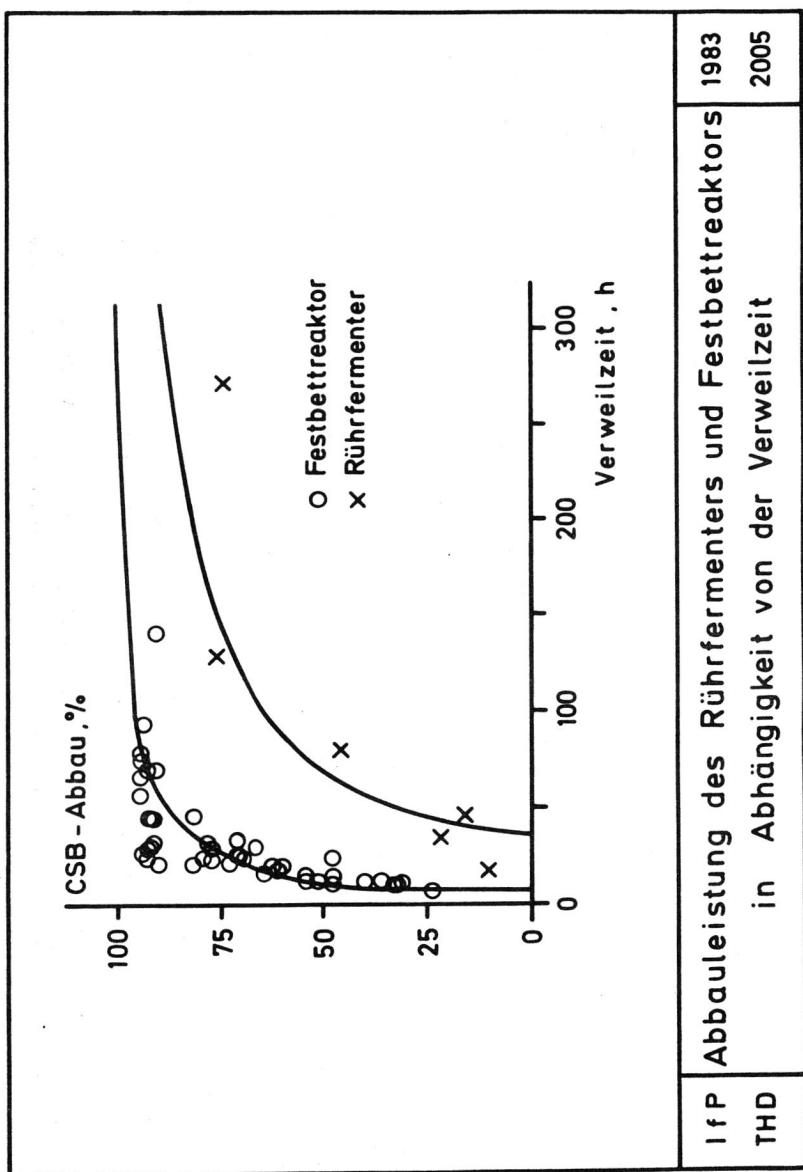


Abb. 15

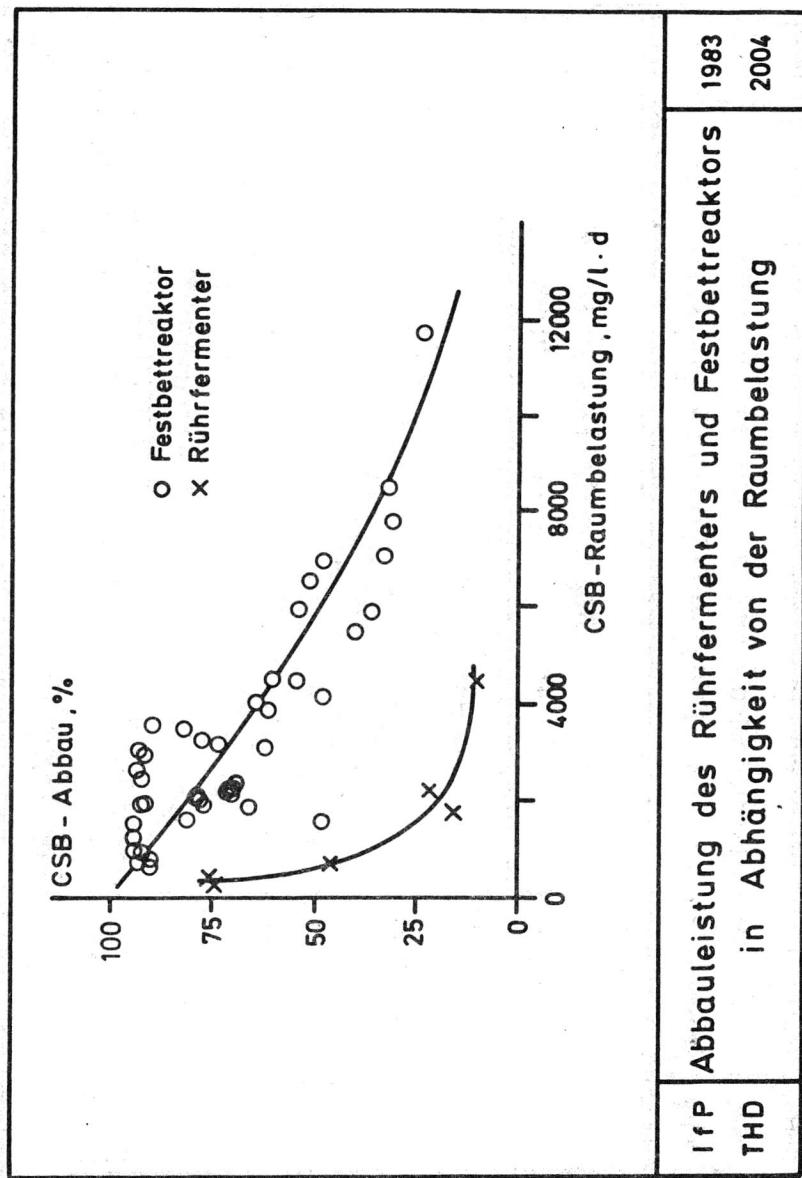


Abb. 16

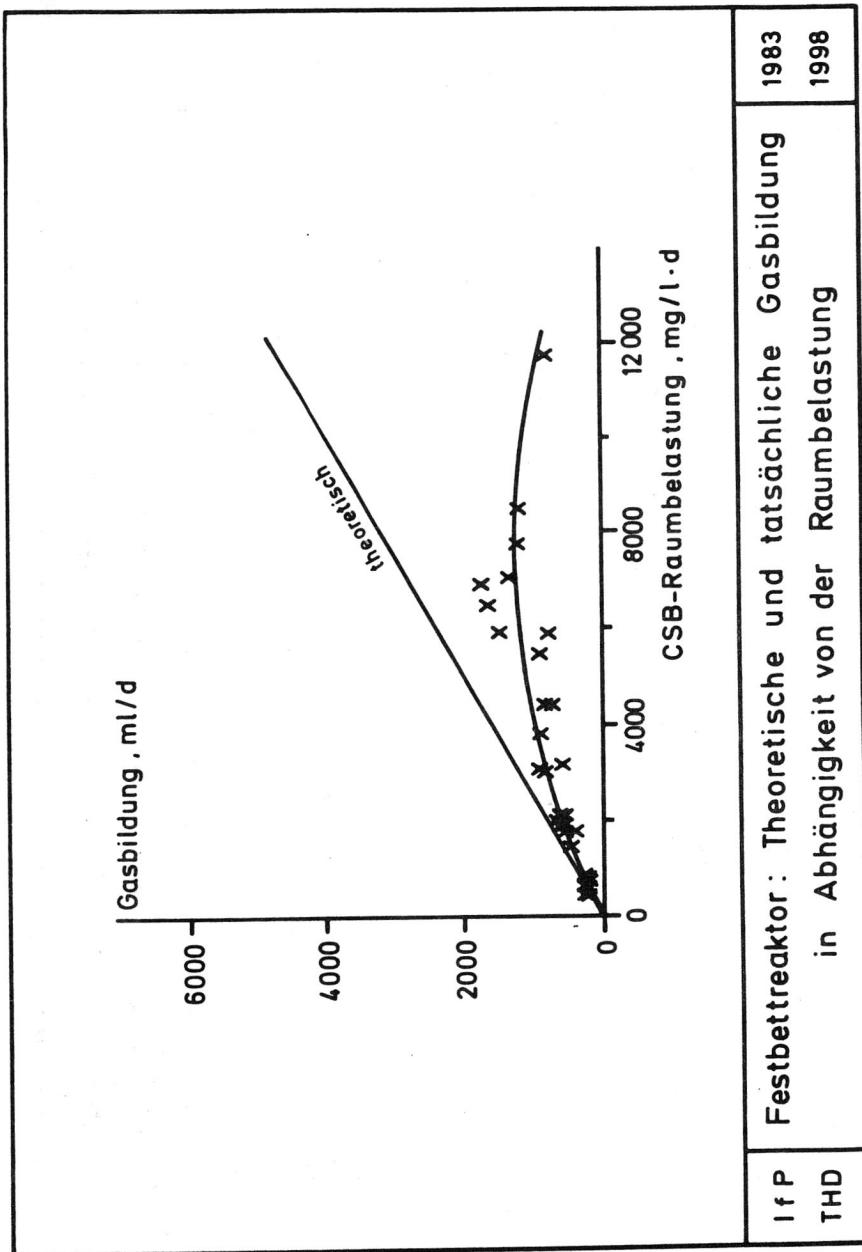


Abb. 17

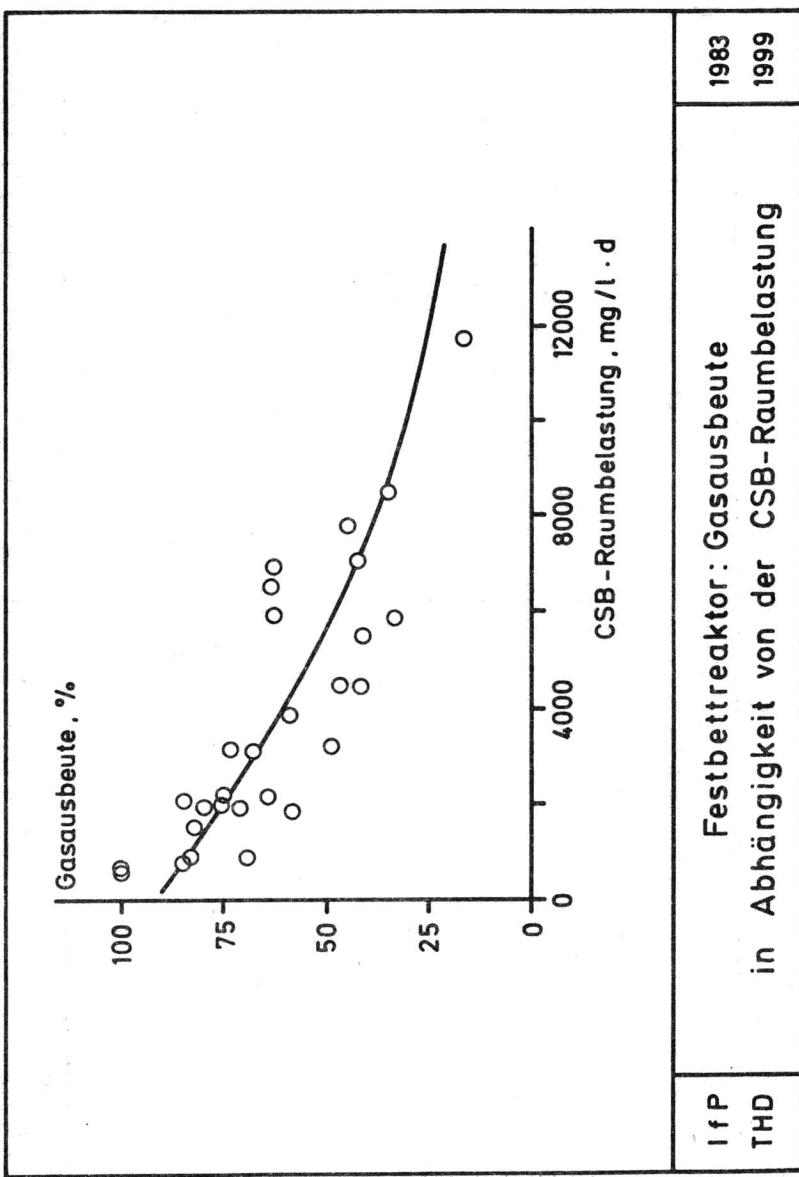


Abb. 18

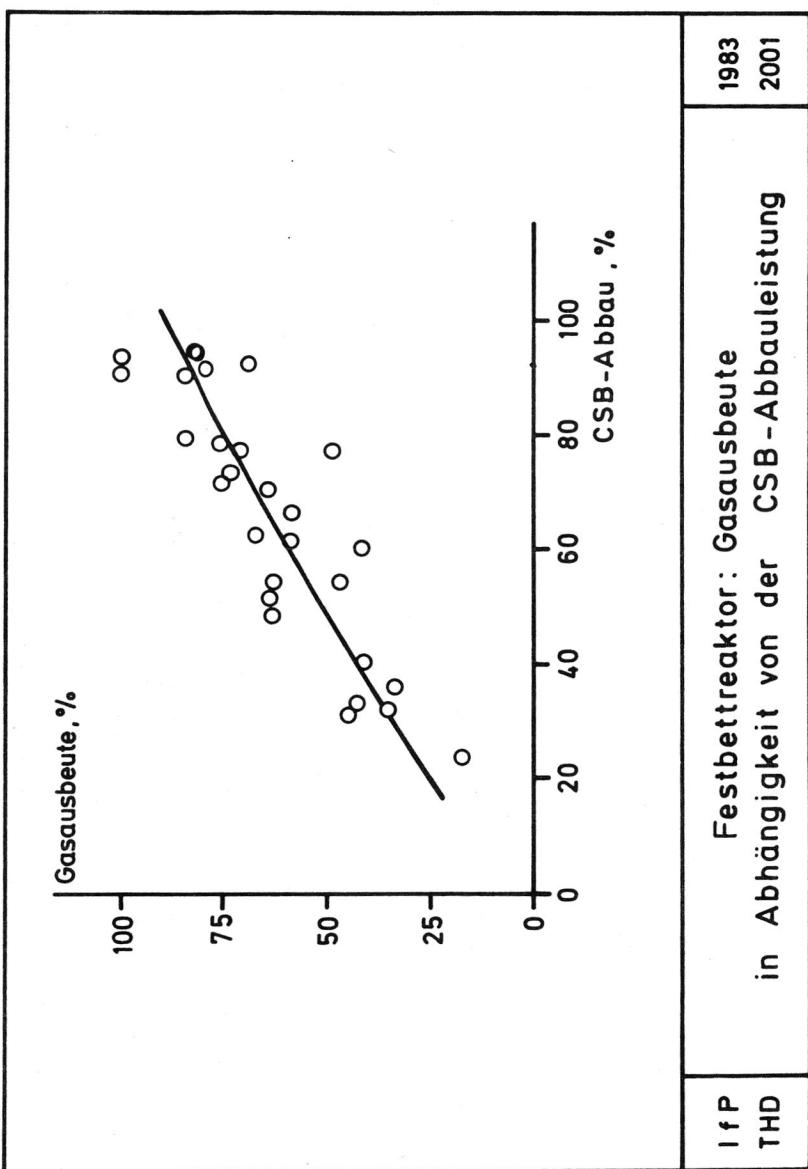


Abb. 19

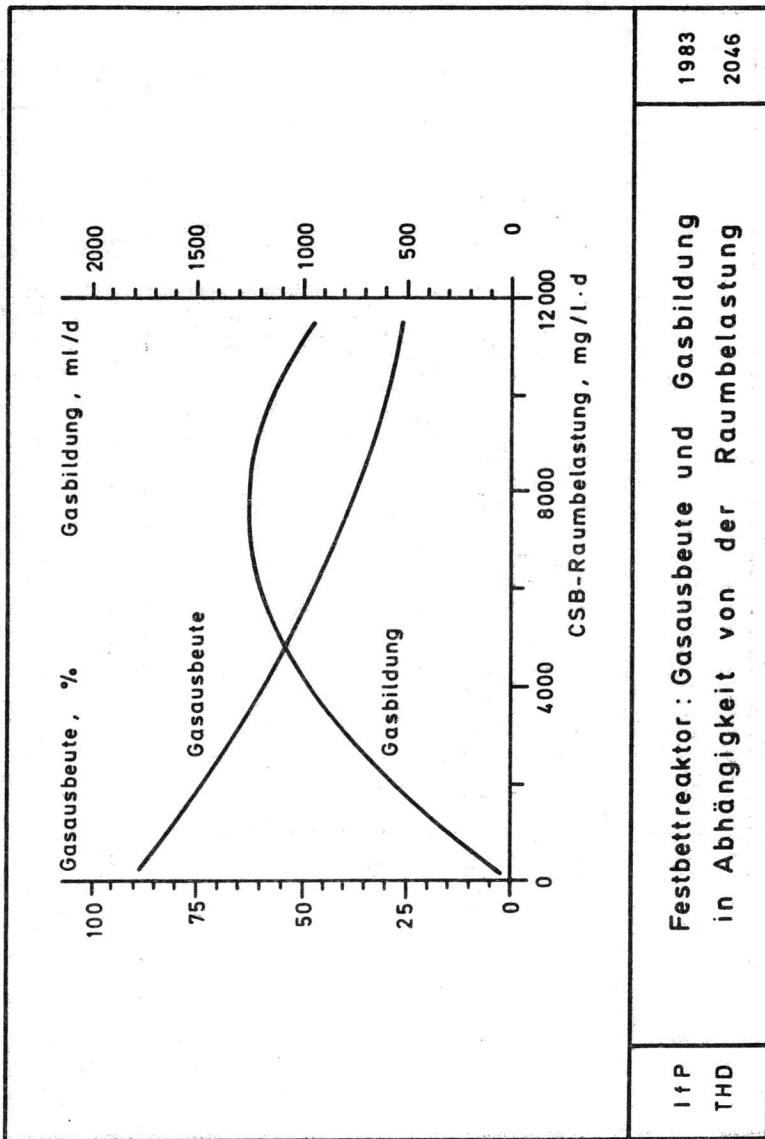


Abb. 20

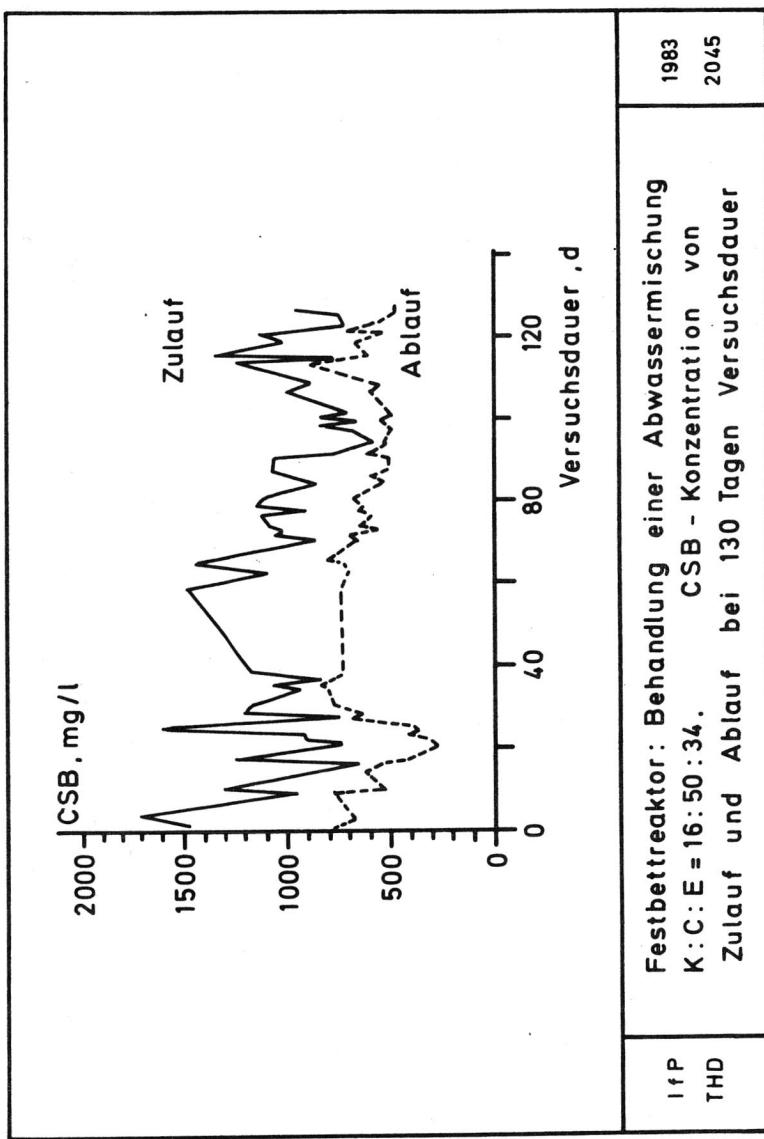


Abb. 21

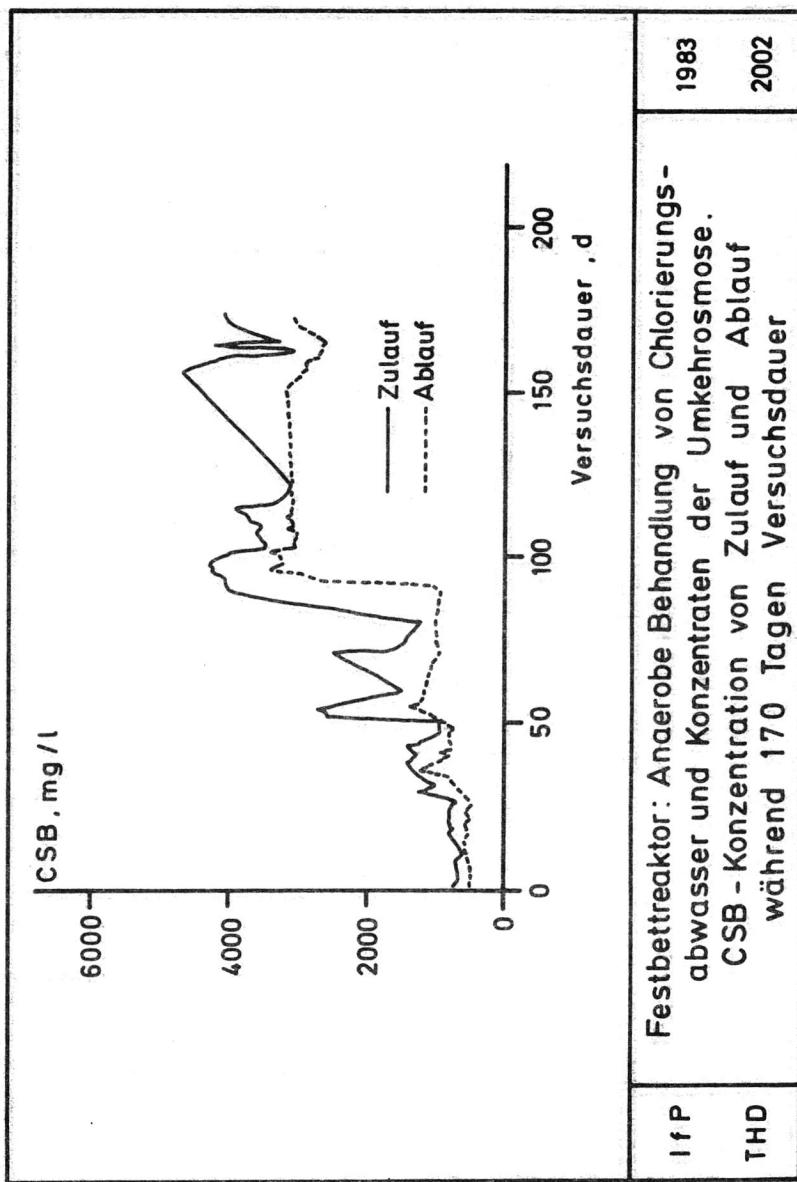


Abb. 22



## ENTFERNUNG VON CHLORLIGNIN UND CHLORPHENOL AUS DEM ABWASSER VON ZELLSTOFF-FABRIKEN

A. Haars und A. Hüttermann

### 1. Problemstellung

Chlorlignin und Chlorphenole fallen während der Zellstoffbleiche sowohl von Sulfit- als auch von Sulfatzellstoffen und erst recht bei der Strohzellstoffherstellung nach dem Pomilio-Verfahren in großer Menge an und werden gegenwärtig als der umweltschädlichste Bestandteil im Abwasser dieses Industriezweiges angesehen (Salkinoja-Salonen und Sundman, 1980, Schüßler und Seyfried, 1982). In den Listen der EG-Gewässerschutzkonvention steht organisch gebundenes Chlor an einer der ersten Stellen unter den für Fließgewässer besonders gefährlichen Substanzklassen (Weber und Mann, 1977).

Im allgemeinen werden je Phenylpropaneinheit des Lignins 8 Chloratome verbraucht (Sanderman, 1974), und so ist die Abwasserbelastung trotz höchstmöglicher Kreislaufführung der Abwässer mit 212 kg CSV-Cr je Tonne gebleichtem Fichtensulfatzellstoff beträchtlich (Otto und Schmidt, 1975) und um so schwerwiegender, als diese Bleicherei-Abwasserlignine gegenüber hydrobiologischen Oxidationen, wie z.B. dem aeroben bakteriellen Abbau im Belebungsbecken von Kläranlagen sehr stabil sind.

Da für die vollständige Verbrennung von polychlorierten Phenolen hohe Temperaturen notwendig sind, ist ein Eindampfen der Bleichwässer zusammen mit normaler Schwarzlauge wegen der großen Verdunstung sehr energieaufwendig (Müller und Korte, 1973) und wegen der hochwertigen, korrosionsfesten Werkstoffe, die für das Verdampfen von Chlorligninen, zusammen mit den sauren Sulfitablaugen erforderlich sind, sehr teuer und somit unwirtschaftlich (Schüßler und Seyfried, 1982). Einige Techniken, z.B. Fällung, Flockung und Adsorption an Ionenaustauscherharzen sind bisher nur bei Sulfatzellstoffwerken möglich bzw. erprobt (Schüßler und Seyfried, 1982). Andererseits ist die Toxizität der chlorligninhaltigen Abwässer (weltweit werden weit über 2 Mill. t Chlor für die Zellstoff- und Textilbleiche eingesetzt) für eine aquatische Biocoenose katastrophal:

Die Wasserfliege Daphnia pulex z.B. wird von Bleichereiabwasser noch in 150-facher Verdünnung innerhalb von 5 min getötet (Seppovaara, 1976). Der LD<sub>50</sub> von Fischen war bei einer Einwirkzeit von 96 Stunden bei 25-facher Verdünnung erreicht; bei längerer Exposition wurde LD<sub>50</sub> schon mit noch geringerer Konzentration Abwasser erreicht (Seppovaara, 1976). Eine Akkumulation von chlorierten organischen Verbindungen in der Nahrungskette Bakterien-Wasserfliegen-Mollusken-Lebister wurde von Seppovaara und Hattula (1977) gezeigt.

## 2. Stand der Technik

Die Entfernung niedermolekularer Bestandteile im Abwasser von Zellulosefabriken ist inzwischen durch das kürzlich veröffentlichte biotechnologische Verfahren von Brune et al. (1982) möglich: Essigsäure, Furfural und Sulfit werden anaerob abgebaut, wodurch die COD-Belastung um 85% reduziert wird.

Das Chlorligninproblem jedoch konnte in ähnlicher Weise bisher noch nicht befriedigend gelöst werden:

Versuche, chlorierte Phenolderivate mikrobiologisch abzubauen, gelangen bisher nur bei niedermolekularen Chlorphenolen, und auch dort nur, wenn das Cl-Atom nicht in o-Position zur nächsten katabolischen Reaktion liegt (Crawford et al., 1973).

Haider et al. (1974) berichten über den Abbau von einfach chlorierten Verbindungen zu CO<sub>2</sub> durch Pseudomonaden und Nocardien. Mehrfach chlorierte Verbindungen werden zwar auch, aber entsprechend langsamer, abgebaut.

Erst kürzlich wird vom Abbau einiger Isomere des Monochlorbrenzkatechins durch Bakterien berichtet (Schwien und Schmidt, 1982).

Untersuchungen über verschiedene Pilze, die Chlorphenole transformieren, liegen ebenfalls vor (Ziobro et al., 1977). Bouveng und Salyom berichten in ihrer Studie (1976) über die unterschiedliche Stabilität von Ligninabfällen verschiedenen Ursprungs in Salz- und Süßwasser. Die Abwässer der Sulfitkochung und der Bleiche von Kraftzellstoffen enthielten jeweils eine hochstabile Fraktion. Dieses wird durch die Ergebnisse von Götsching und Geller (1983) zur biologischen Abwasserreinigung bestätigt: Bleichereiabwässer waren in Belebtschlamm nicht abbaubar. Letzterer Abwassertyp kann durch einen anaeroben

Reaktor bis maximal 21% von seiner COD-Last befreit werden (Hakulinen et al., 1981).

Ein Abbau von höhermolekularen Chlorligninen ist bisher noch nicht beschrieben worden.

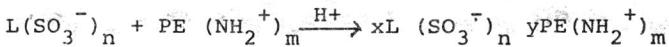
Aufgrund dieser Problematik wird bereits seit Jahren nach alternativen Bleichverfahren gesucht. Verfahrenstechnisch erprobt ist inzwischen der Ersatz von Chlor durch O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Franzreb, 1976, Lachenal und de Choudens, 1980, Klein, 1983). Neuere Verfahren wie Ozonbleiche und NO<sub>x</sub>-Verfahren haben, ebenso wie die erstgenannten Bleichtypen, den Nachteil, daß eine stärkere Anpassung der Kochung an die Bleiche erfolgen muß (Patt, 1983).

Aus diesem Grund ist es wünschenswert, die Chlorbleiche beizubehalten und ein ökonomisches Verfahren zur Entlastung dieses Abwasserteilstromes zu entwickeln.

Dieses ist nach unseren Erfahrungen mit der Methode "Ausfällung von Ligninsulfonsäuren durch Polyimine" durchaus möglich (Haars und Hüttermann, 1980, Haars et al., 1981, Haars et al., 1983). Im folgenden wird dieses Verfahren beschrieben und seine Anwendbarkeit auf das Chlorligninproblem diskutiert.

## 2.1 Verfahren zur Ausfällung von Ligninsulfonaten aus Sulfitablauge.

Ligninsulfonat ist ein sphärisches Molekül mit sehr vielen negativen Ladungen. Bringt man in eine Lösung eines solchen Moleküls, z.B. eine Sulfitablauge, nun Makromoleküle mit positiven Ladungen ein, z.B. ein Polyimin, so bilden die beiden Reaktionspartner nach folgender Gleichung einen salzartigen Symplex, der wasserunlöslich ist (Abb. 1):



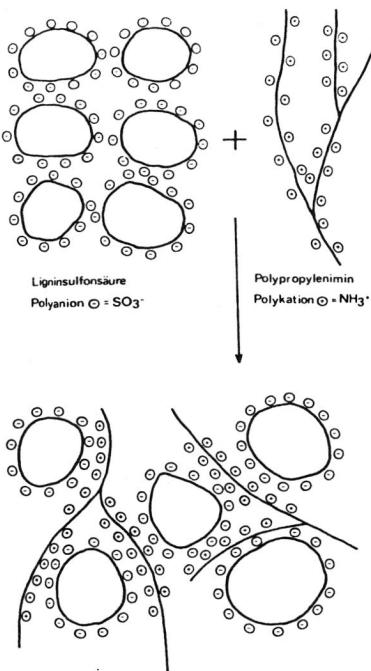


Abb. 1: Schema der Fällung von Ligninsulfursäure mit einem Polykation

Dieses Verfahren hat gegenüber anderen (z.B. Fällung mit Ätzkalk) den Vorteil, daß das Fällungsmittel nicht im Überschub angewendet werden muß, da es sich um eine Reaktion zwischen zwei Makromolekülen handelt, bei der andere Gesetzmäßigkeiten gelten. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, sind nach Zugabe einer bestimmten Menge Polykation beide Polymere vollständig im Symplex gebunden. Bei quantitativer Fällung der Ligninsulfursäure ist kein Fällungsmittel im Überstand zu finden, und der ph-Wert ist im physiologisch tolerierbaren Bereich. Im Überstand der Fällung verbleiben neben den Kationen des Ligninsulfonates alle niedermolekularen Bestandteile der Sulfitablauge, wie Zucker, Säuren, Furfural etc.

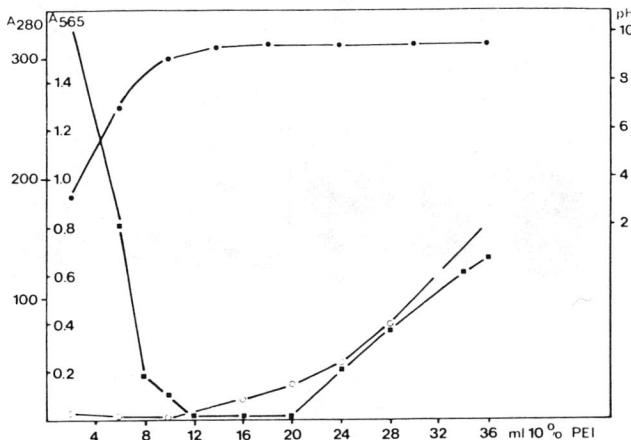


Abb. 2: Quantitativer Verlauf der Fällung von Ligninsulfonsäure mit einem Polykation - ■ - Lignosulfonat, - ○ - Polykation (=Polyäthylenimin), - ● - pH-Wert des Überstandes

Auf diese Art lassen sich Lignosulfonate spezifisch und quantitativ aus Sulfitablaugen, gleich welcher Art des verwendeten Holzes und gleich welchen Aufschlußverfahrens, gewinnen, wobei die Reaktionsbedingungen natürlich an den jeweiligen Typ der Sulfitablauge angepaßt werden müssen.

Abb. 3 zeigt eine solche Fällung am Beispiel einer Calcium-bisulfitablauge einer österreichischen Bisulfit-Zellstoff-Fabrik.

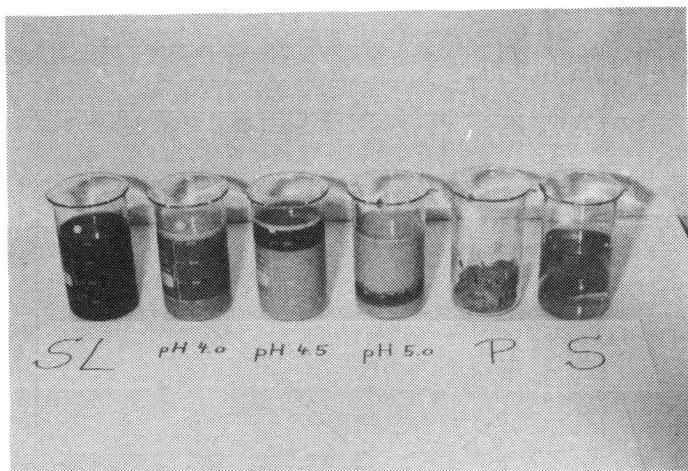


Abb. 3: Fällung einer Calcium-Bisulfitablauge

SL = native Sulfitablauge

pH 4,0 }  
 pH 4,5 } Die Sulfitablauge 30 Minuten nach Zugabe  
 pH 5,0 } des Polyimins bis zum entsprechenden  
 pH, fotografiert

P = Prezipitat

S = Überstand der Fällung

Der durch Ligninsulfonat verursachte COD in der Sulfitablauge läßt sich so um 90% senken. Das Verhältnis von Fällungsmittel zu Ligninsulfonat ist abhängig vom Molekulargewicht, von der Polarität des Polyimins, von der Pufferkapazität des Systems (z.B. niedermolekulare Begleitstoffe wie  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in der Sulfitablauge) und vom pH während der Fällung.

Durch Konstanthalten des pH zwischen 3-3,5 mit Salzsäure ließ sich der Verbrauch an Polyimin um 30% senken, so daß 1 Gewichtsteil Polyimin 22 Gewichtsteile Ligninsulfonat aus der Lösung entfernte. Dabei werden, wie Abb. 4 zeigt, bevorzugt hochmolekulare Anteile des Ligninsulfonates ausgefällt. Auf diese Weise werden nicht nur Ligninsulfonate, sondern auch andere sulfonierte Polyphenole wie z.B. Tannine und Rindenextrakte ausgefällt, in letzterem Fall konnte die hochmolekulare Fraktion zu 100% entfernt werden.

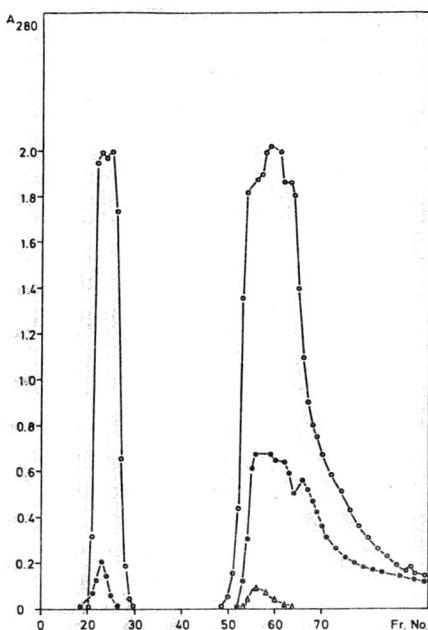


Abb. 4: Sepharose CL6B-Gelchromatographie einer Calcium-Sulfitablauge  
 0—○ native Sulfitablauge  
 ●—● Überstand einer Fällung bei konstantem pH  
 △—△ Überstand einer Fällung der gleichen Sulfitablauge ohne niedermolekulare Begleitstoffe  
 (diese wurden durch Dialyse entfernt)

Niedermolekulare Begleitstoffe in der Sulfitablauge haben nicht nur einen Einfluß auf den Verbrauch an Polyimin, sondern auch auf die Quantität der Fällung.

Bei Buchensulfitablauen mit einem hohen Gehalt an  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kann es daher vorteilhafter sein, diese vor der Fällung zu entfernen, z.B. durch Verhefung oder nach den von Brune et al. 1982, sowie von Ahonen und Rutishauser, 1982, veröffentlichten Methoden.

Der Verbrauch an Polyimin ist aus ökonomischen Gründen natürlich möglichst gering zu halten, andererseits ist eine Regeneration des Fällungsmittels nach folgendem Schema (Abb. 5) möglich:

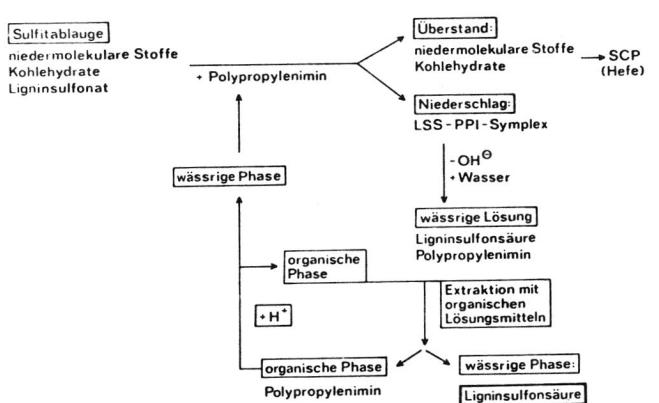


Abb. 5: Schema der Gewinnung von Ligninsulfinsäure aus Sulfitablauge bei Wiederverwendung des Fällungsmittels

Dabei wird das vom Überstand abgetrennte Sediment in Alkali gelöst und das Polyimin aus der alkalischen Lösung mit einer der folgenden Methoden zurückgewonnen:

- 1.) Durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. n-Butanol) wird das Polyimin aus der wäßrigen in die organische Phase extrahiert und das Lösungsmittel entweder durch Destillation zurückgewonnen oder das Polyimin durch Extraktion mit Säuren aus der organischen Phase entfernt.
- 2.) Durch Fällung mit Aceton wird das Lignin-Sulfonat aus der alkalischen Lösung ausgefällt, der Überstand vom Aceton befreit und das Polyimin erneut zur Fällung von Ligninsulfonat verwendet.

Mit diesen Methoden war es möglich, bis zu 80% des Polyimins zurückzugewinnen. Das so erhaltene Ligninsulfonat eignete

sich zur Verklebung von Holz nach der im DBP 30 37 992 dargelegten Methode (Haars und Hüttermann, 1980).

## 2.2 Anwendung des Verfahrens zur Entfernung von Chlorlignin und Chlorphenol aus dem Abwasser von Zellstoff-Fabriken

Wie in Abschnitt I dargestellt, enthalten Bleichereiabwässer sowohl niedermolekulare Chlorphenole als auch hochmolekulare Chlorlignine. Die chlorierten Ligninsulfonate haben sich bislang gegenüber allen biologisch und kombiniert chemisch-biologischen Reinigungsverfahren als resistent erwiesen. (Müller et al., 1977, Schmidt und Kaeding, 1981), während verschiedene Chlorphenole von Mikroorganismen, wenn nicht gänzlich abgebaut, so doch mindestens metabolisiert werden können.

Unserer Meinung nach könnte das Problem mit der unter 1.) beschriebenen Methode auf folgende Art gelöst werden: Zunächst wird die hochmolekulare Fraktion des Abwassers mit Polyimin ausgefällt. Ein Ausfällen solcher Art scheint deshalb erfolgversprechend, da nicht nur die sehr polaren Ligninsulfonate, sondern auch die wenig polaren Tannine mit Polyimin gefällt werden können (Haars et al., 1981, Roffael, unveröffentlicht). Somit ist auch zu erwarten, daß die stark Carbonat-haltigen Chlorlignine (Sameshima und Kondo, 1970), sowie die chlorierten Sulfosäuren (Schmidt und Kaeding, 1981, Krause, 1983) ebenfalls unter bestimmten Bedingungen einen Polyimin-Symplex eingehen sollten. Erste Versuche in diese Richtung, allerdings mit einer völlig anderen Zielrichtung, sind von Mozheiko unternommen worden (Mozheiko et al., 1975). Der Überstand des Polyimin-Symplex soll sodann auf seinen Gehalt an chlorierten Phenolderivaten untersucht werden, d.h. werden die niedermolekularen Chlorphenole ganz, teilweise oder gar nicht mit ausgefällt? Wenn sie im Überstand verbleiben, so ist geplant, diese mittels Polyphenoloxidases, wie sie z.B. von zahlreichen Weißfäulepilzen ins Medium sezerniert werden, zu polymerisieren (Haars und Hüttermann, 1980), um sie so durch Fällungsverfahren zu entfernen. Solche Polymerisate von Phenolen sind oft wasserunlöslich (z.B. Guajacol, von Fomes annosus polymerisiert, fällt im Medium aus).

Falls das Polymerisationsprodukt jedoch wasserlöslich ist, soll versucht werden, es durch Polyimine auszufällen. Die eleganste technische Lösung wäre dabei, das Abwasser über immobilisierte Polyphenoloxidases zu leiten. Da diese Enzymgruppe im Vergleich zu anderen Enzymen eine äußerst stabile Aktivität aufweist (Kharazipour, 1983) und bereits zahlreiche Veröffentlichungen über Methoden zur Immobilisierung für andere Enzyme existieren, stellt die Ausarbeitung dieses Teils des Verfahrens kein unüberwindliches Hindernis dar.

Im Rahmen dieses Programms soll auch untersucht werden, inwieweit eine gemeinsame Behandlung von Dünnlauge und Bleichereiabwässern möglich, wenn nicht sogar vorteilhafter als eine getrennte Aufbereitung wäre.

## Literatur:

Ahonen,A., Rutishauser,N.

Energietechnische und ökonomische Betrachtungen bei der Herstellung von Nebenprodukten in einem Sulfitzellstoffwerk.

Das Papier, 10A, V1-V13 (1982)

Bouveng,H.O., Solyom,P.

Longterm stability of waste lignins in aquatic systems.

Part 2: Stability in saline water.

Svensk Papperstidn. 7, 224-228 (1976)

Brune,G., Schobert,S.M., Sahm,H.

Anaerobic treatment of an industrial wastewater containing acetic acid, furfural and sulphite.

Proc. Biochem. May/june 1982

Crawford,R.L., McCoy,E., Harkin,J.M., Kirk,T.K., Obst,J.R.

Degradation of methoxylated benzoic acids by a Nocardia from a lignin-rich environment: significance to lignin degradation and effect of chloro substituents.

Appl. Microbiol. 26(2), 176-184 (1973)

Franzreb,J.P.

Einige innerbetriebliche Maßnahmen zur Verminderung der Vorfluterbelastung, dargestellt am Beispiel einer Calciumbisulfitfabrik. Papier 30(9), 384-389 (1976)

Götsching,L., Geller,A.

Vortrag anlässlich des Expertengespräches "Abwassersituation bei der Zellstoffindustrie" des BGA, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 17./18.5.1983, Langen/Frankf.

Haars,A., Hüttermann,A.

Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Holzwerkstoffe.

DBP 3037922 (1980)

Haars,A., Hüttermann,A.

Function of laccase in the white-rot fungus Fomes annosus.

Arch.Microbiol. 125, 233-237 (1980)

Haars,A., Hüttermann,A.

Verfahren zur Ausfällung von Ligninsulfonaten aus Sulfitablaugen.

DBP 3038 241 (1980)

Haars,A., Kharazipour,A., Hüttermann,A.

Mikrobielle Transformation von Ligninsulfonsäure.

Forschungsbericht BMFT PTB 8128, 1983

Haars,A., Lohner,S., Hüttermann,A.

Quantitative determination of lignosulfonates from sulfite spent liquors using precipitation with polyethyleneimine.

Holzforschung 35, 59-65 (1981)

Haider,K., Jagnow,G., Kohnen,R., Lim,S.U.

Abbau chlorierter Benzole, Phenole und Cyclohexan-Derivate durch Benzol und Phenol verwertende Bodenbakterien unter aeroben Bedingungen.

Arch. Mikrobiol. 96, 183-200 (1974)

Hakulinen,R., Salkinoja-Salonen,M.S., Saxelin,M.-L.

Purification of kraft bleach effluent by an anaerobic fluidized bed reactor and aerobic trickling filter at semi-technical scale (Enso-Fenox).

Environm. Conf. (1981), 197-203

Kharazipour,A., Hüttermann,A.

Mikrobielle Transformation von Ligninsulfonsäure: Untersuchungen zur Optimierung des Verfahrens zur Herstellung eines Bindemittels für Holzwerkstoffe.

Forschungsbericht BMFT PTB 8128, 1983

Klein

Vortrag anlässlich des Expertengespräches "Abwassersituation bei der Zellstoffindustrie" des BGA, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 17./18.5.1983, Langen/Frankf.

Krause, Th.

Vortrag anlässlich des Expertengespräches "Abwassersituation bei der Zellstoffindustrie" des BGA, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 17./18.5.1983, Langen/Frankf.

Lachenal,D., Choudens,C.

Development of processes in the pulping industry.

Rev. A.T.I.P. 34(6), p.262-276 (1980)

Mozheiko et al.

Khim. Drev. 1, 43-49 (1975)

Quelle: CA 83: 44942b

Müller,W., Korte,F.

Polychlorierte Biphenyle, Nachfolger des DDT?

ChiuZ 7(4), 112-119 (1973)

Mueller,J.C., Leach,J.M., Walden,C.C.

Detoxification of bleached kraft mill effluents - a manageable problem.

Tappi 60(9), 135-137 (1977)

Ott,G., Schmidt,H.

Zur Stabilität von Sulfitzellstoffabwasserligninen gegenüber biochemischer Oxydation.

Zellstoff und Papier 24, 198-201 (1975)

Patt,R.

Vortrag anlässlich des Expertengespräches "Abwassersituation bei der Zellstoffindustrie" des BGA, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 17./18.5.1983, Langen/Frankf.

Salkinoja-Salonen,M, Sundman,V.

Regulation and genetics of the biodegradation of lignin derivatives in pulp mill effluents.

In:Kirk,T.K., Higuchi,T. and Chang,H.(eds.). Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications.

CRC-Press Inc, Boca Raton, Florida, 1980, Vol. II, p 179-198

Sameshima,K., Kondo,T.

Study of the Color of Waste Liquor of Pulp Industry. I. The Relationship between the Color of Waste Liquor in the Kraft Pulp Multistage Bleaching and the Isolated Cl<sub>2</sub>-oxylignin.

J.Jap.Wood Res.Soc. 16, 347-352 (1970)

Sanderman,W.

Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte.

Naturwissenschaften 61, 207-213 (1974)

Schmidt,H., Kaeding,J.

Zur Verbesserung der externen Abwasserreinigung bei der Produktion von Sulfitzellstoff.

Acta hydrochim.hydrobiol. 9, 573-584 (1981)

Schüßler,H., Seyfried,C.F.

Minimierung der Umweltbelastung durch die Zellstoff- und Papier-industrie unter Beachtung dadurch entstehender Betriebs- und volkswirtschaftlicher Kosten und Erträge.

Forschungsbericht 10103058 im Auftrage des UBA, 1982

Schwien,U., Schmidt,E.

Improved degradation of monochlorophenols by a constructed strain.  
Appl. Environm. Microbiol. 44(1), 33-39 (1982)

Seppovaara,O.

Toxiciteten hos Blekeriavloppsvatten i Finska Förhållanden,  
organiska miljogifter i Vatten.

XII. Nordiska Symposiet om Vattenforskning, Nordforsk 1976, 113

Seppovaara,O, Hattula,T.

The accumulation of chlorinated constituents from pre-bleaching  
effluents in a food chain in water.

Pap. Puu 8, 489 (1977)

Weber,H.H., Mann,T.

Abwasserreinigung. Ökologische, technische und ökonomische Aspekte  
Naturwissenschaften 64, 82-86 (1977)

Ziobro,R.J., Cain,J., Wang,C.J.K., Dence,C.W.

Degradation of chlorinated phenols by fungi isolated from the  
effluent of a paper mill.

Abstracts Sec.Int. Mycol. Congr. Tampa, 1977, p. 755

ANFORDERUNGEN AN ABWASSEREINLEITUNGEN DER ZELLSTOFFINDUSTRIE  
AUS DER SICHT DES FREISTAATES BAYERN

L. Huber

Die Auffassung des Freistaates Bayern hinsichtlich der Anforderungen an die Abwassereinleitungen aus der Zellstoffindustrie kann unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Abwasserbehandlung in bayerischen Zellstoffwerken wie folgt dargelegt werden:

1. Mit dem Abwasserabgabengesetz und den Mindestanforderungen nach § 7a WHG ist die entscheidende Grundlage für eine erfolgreiche Sanierung der Abwasserverhältnisse in den Zellstofffabriken geschaffen worden. Dies trifft insbesondere für die Beseitigung des Kochereiabwassers mit einem Erfassungsgrad der verbrauchten Kochsäure von 97 % zu. In diesem Bereich scheinen nur noch geringfügige Verbesserungen möglich.
2. Das wesentliche Problem stellt gegenwärtig die Behandlung und Reinigung der Abwässer aus der Bleicherei und der Eindampfkondensate dar.

Ein derartiger Standpunkt wurde auch von der Arbeitsgruppe 24 § 7a WHG Zellstofferzeugung in ihrem Abschlußbericht vertreten.

3. Die Schädlichkeit der Abwässer aus der Zellstoffbleiche ist hauptsächlich auf die Verwendung von Chlor zurückzuführen. Dabei kommt es zur Bildung von giftigen und persistenten Verbindungen des Chlors mit Ligninstoffen, deren spezifische chemische Charakterisierung jedoch schwierig ist und eine Erfassung derzeit nur über Summenparameter

wie EOX, AOX, T0Cl, möglich ist. Gleichzeitig fallen größere Mengen an Chloriden an, die, wenn eine Rückgewinnung des Magnesiums stattfindet, eine Eindampfung und Verbrennung gemeinsam mit der verbrauchten Kochsäure nicht zulassen. Aufgrund von mehrjährigen Versuchen im technischen Maßstab zeichnet sich grundsätzlich eine weitgehende Substitutionsmöglichkeit des Chlors und evtl. anderer Chlorverbindungen durch Sauerstoff und Peroxid ab. Auch Ozon kann für bestimmte Anwendungsbereiche in Betracht gezogen werden. Nach bisherigen praktischen Erfahrungen ist es möglich, die ersten beiden Verfahren in die Kategorie "Stand der Technik" einzuordnen. Die Eingliederung in übliche Bleichsequenzen stellt offensichtlich bei bestimmten Zellstoffsorten kein grundlegendes Problem mehr dar, so daß einer Einführung der Sauerstoff- und Peroxidbleiche in den nächsten 2 bis 3 Jahren nichts mehr im Wege stehen sollte. Mit diesem Schritt wird eine weitere erhebliche Entlastung der Abwässer aus den Zellstoffwerken herbeigeführt, wie sie sich teilweise in einigen Werken bereits abzeichnet. Es wird gerade der Teil des Bleichereiabwassers unschädlich gemacht, der erwiesenermaßen mit die höchste Verschmutzung und Toxizität aufweist. Damit wird die Möglichkeit ihrer Verbrennung eröffnet.

4. Etwas differenzierter stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit dieser Bleichverfahren einheitlich auf alle Zellstoffwerke. Für die Herstellung von Papierzellstoff in integrierten Werken wäre dies sehr weitgehend möglich, bei veredelten Zellstoffen mit hoher Viskosität ist dagegen ein vollständiger Chlorersatz in der 1. Stufe nach wie vor noch nicht gegeben.

Von entscheidender Bedeutung ist hierbei jedoch die Lage des Zellstoffmarktes mit seiner Nachfrage nach Spezialsorten, die derzeit allein die Wirtschaftlichkeit eines

Von entscheidender Bedeutung ist hierbei jedoch die Lage des Zellstoffmarktes mit seiner Nachfrage nach Spezialsorten, die derzeit allein die Wirtschaftlichkeit eines Werkes und die Konkurrenzfähigkeit gegenüber internationalen Großherstellern von Sulfatzellstoff bestimmen.

5. Die bisher in den Mindestanforderungen vorgesehenen Maßnahmen zur Behandlung der Eindampfkondensate, wie Neutralisation oder Stripping erfüllen nur zum Teil die Beschaffungsanforderungen, welche an diesen hochbelasteten Abwasserteilstrom künftig zu stellen sind. Der hohe Gehalt an biologisch leicht abbaubaren Stoffen, wie Essigsäure, bildet eine besonders gute Voraussetzung für eine biologische Reinigung wie nach dem Belebungsverfahren.
6. Der Betrieb einer biologischen Reinigungsanlage für die Eindampfkondensate bietet dann die Möglichkeit, sonstige Abwässer, wie z.B. Restabwässer aus der Bleicherei, dort mitzubehandeln und damit eine weitgehend schadlose Einleitung in ein Oberflächengewässer zu gewährleisten. Dazu gehört vor allem auch die Verminderung der Toxizität gegenüber Wasserorganismen. In bestimmten Fällen sollte auch geprüft werden, ob eine gemeinsame Reinigung mit kommunalem Abwasser in einer Sammelkläranlage gewisse Vorteile bietet. Es wird angenommen, daß nach Einführung der Sauerstoff- oder Peroxidbleiche die biologische Reinigung in den nächsten Jahren realisiert werden kann.

Die Fortschreibung der Mindestanforderungen nach § 7a WHG sollte unter Berücksichtigung der derzeitigen Lage 1984 erfolgen.

7. Die Finanzierung dieser gesamten Vorhaben wird an die deutsche Zellstoffindustrie hohe Anforderungen stellen. Die von verschiedenen Seiten vertretene Auffassung, Mit-

tel aus der Abwasserabgabe für diese Sanierungsmaßnahme einzusetzen, stößt zunächst auf die Schwierigkeit, daß allein durch den hohen Verwaltungsaufwand bereits beträchtliche Mittel beansprucht werden. Ein ebenfalls diskutierter Vorschlag, die von der Zellstoffindustrie geleistete Abwasserabgabe unmittelbar für Umweltschutzmaßnahmen zu verwenden, ist nach hiesiger Auffassung derzeit nur über § 9/6 Abwasserabgabengesetz möglich. Das Bayerische Innenministerium befaßt sich gegenwärtig in Abstimmung mit dem BMI eingehend mit der anstehenden Problematik.

8. Eine Neuerrichtung von Zellstoffwerken steht in Bayern nicht zur Diskussion, nachdem Pläne für eine neue Sulfatzellstofffabrik nicht mehr weiterverfolgt wurden.

## ANFORDERUNGEN AN ABWASSEREINLEITUNGEN DER ZELLSTOFF- INDUSTRIE AUS DER SICHT DES LANDES BADEN-WÜRTTEMBERG

### D. Streichfuss

#### 1. Standorte der Werke

Die Situation der zellstofferzeugenden Betriebe Baden-Württembergs ist zunächst dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebe ihr jeweiliges Abwasser Gewässern zuleiten, die aus wasserwirtschaftlicher Sicht außerordentlich unterschiedlich bewertet werden müssen. Zwei Werke, Firma PWA, Werk Mannheim, und Fa. Holtzmann, Karlsruhe-Maxau, sind in der vergleichsweise glücklichen Lage, in den Rhein einleiten zu können. Für die beiden übrigen Werke, Firma Schwäbische Zellstoff, Ehingen, und Firma Feldmühle, Werk Baienfurt, bewirken die vorgegebenen Wasserführungen der zugehörigen Flüsse Schwierigkeiten. Im Falle der Donau stellen sich zeitweise, im Falle der Wolfegger Ach/Schussen dauernde Probleme. Viel größere Auswirkungen zeigen jedoch die in beiden Fällen als Unterlieger zu diesen Werken angesiedelten beiden größten baden-württembergischen Wasserwerke, die insbesondere den mittleren Neckarraum mit Trinkwasser zu versorgen haben. Es handelt sich um den Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung (Wasserentnahme Sipplingen am Bodensee) und den Zweckverband Landeswasserversorgung (u.a. Entnahme von Oberflächenwasser aus der Donau). Dem Bodensee wird neben seiner Bedeutung als größter Trinkwasserspeicher des Landes eine überörtliche Bedeutung als Erholungs- und Freizeitraum zugesprochen. Für diese beiden Werke, Schwäb. Zellstoff, Ehingen, und Feldmühle, Werk Baienfurt, ergeben sich somit aus den Gesichtspunkten der Gewässergütevorsorge sowohl im Hinblick auf die abgeleitete organische Abwasserfracht insgesamt, als auch im Hinblick auf Organohalogenverbindungen ungleich höhere Anforderungen.

## 2. Wasser- und abgabenrechtliche Situation

Daneben ist die wasser- und abgabenrechtliche Situation des Landes Baden-Württemberg für Einleitungen aus der Zellstoffindustrie zumindest zum Leidwesen der für den fachrechtlichen Vollzug verantwortlichen Behördenvertreter durch eine mehrfach gespaltene Rechtslage gekennzeichnet.

Die bestehenden Wasserrechtsentscheidungen (Erlaubnisbescheide) sind bisher noch nicht auf die zwischenzeitlich in Kraft getretenen neuen Rechtstatbestände umgestellt worden:

Nicht auf die novellierte Wasserrechtssituation, den Mindestanforderungen (MA) nach § 7a WHG,

nicht auf die neu hinzugetretenen Abwasserabgabengesetze des Bundes und des Landes.

Im Falle des Landes Baden-Württemberg müssen somit derzeit ohne ausformulierte Rechtsbescheide nebeneinander berücksichtigt werden:

- Bestehende Wasserrechtsentscheidungen; ohne Berücksichtigung der Bestimmungen zur Abwasserabgabe und der 19. Abwasser VwV, außerdem enthalten die bestehenden Wasserrechtsbescheide noch KMnO<sub>4</sub>-Verbrauchs-Kenndaten.
- Die 19. Abwasser VwV; zumindest der darin für die Ermittlung der Abwasserabgabe notwendigen Parameter, insbesondere im Hinblick auf die mögliche Halbierung des Abgabensatzes.
- Das Abwasserabgabenrecht des Bundes und des Landes; hier ist außerdem die spezifische Feinheit zu berücksichtigen, daß die MA für die Sparte Zellstoff Frachtwerte vorgeben, während das AbwAG des Landes BW Konzentrationswerte verbindlich vorschreibt.

- Die Richtlinien für die Reinhaltung des Bodensees, als außerordentlich bedeutsame regionale Rechtsvorschrift für das in diesem Einzugsgebiet angesiedelte Zellstoffwerk.

Wie bereits eingangs angesprochen, werden die 4 Zellstoffwerke des Landes in sehr unterschiedlichem Maße gefördert. Die Anforderungen reichen im Grunde von der "7a-WHG-Rechtslage", d.h. der Anwendung der ergangenen 19. Abwasser VwV für Zellstoffbetriebe bis zum "Anforderungsniveau der Bodensee-Richtlinien". Sofern die zuständige Wasserbehörde auf die strikte Einhaltung der Bodensee-Richtlinien in der Fassung von 1972 beharrt, bedeutet der in diesen Richtlinien benannte zulässige  $KMnO_4$ -Verbrauchswert bei Umrechnung auf das CSB-System unter Zugrundelegung des für dieses Werk bekannten Umrechnungsfaktors eine Anforderung von:

14 kg CSB/t Zellstoff.

Die 4 Zellstoffwerke des Landes Baden-Württemberg besitzen demzufolge einen sehr unterschiedlichen technischen Stand in der Abwasservermeidung bzw. Abwasserreinigung. Der Wirkungsgrad erstreckt sich hinsichtlich der spez. CSB-Fracht vom Niveau der in der 19. Abwasser VwV formulierten bzw. wenig darunter angesiedelten Werte bis herab zu ca. 60 kg CSB/t Zellstoff.

Ahnliches gilt im Hinblick auf die bisher zum Tragen gekommenen Maßnahmen zur Vermeidung der Emission von Organochlorverbindungen. Lediglich die beiden "standortbenachteiligten" Firmen haben entsprechende Umstellungen ihrer Bleichtechnologie zwischenzeitlich vollzogen.

Die geschilderte Situation stellt für die Firmen mit hoher Vermeidungstechnik ein Ärgernis dar. Es ist das Bestreben des Landes, eine Angleichung soweit als möglich herbeizu-

führen. Es ist aber davon auszugehen, daß standortbedingte unterschiedliche Anforderungen bestehen bleiben werden.

### 3. Erfahrungen aus dem Vollzug der Abwasserabgabengesetze

In Baden-Württemberg sind bis zu diesem Zeitpunkt für die Zellstoffwerke noch keine Abgabe-Bescheide in Verbindung mit den neu zu fassenden Wasserrechtsbescheiden ergangen. Baden-Württemberg befindet sich daher bezüglich der Abwasserabgabe noch in der sogenannten "Schätz-Phase" beim Vollzug des AbwAG. Dies bedeutet, daß für jedes neue Veranlagungsjahr zur Abwasserabgabe der Regelwert neu zu ermitteln ist. Dabei ist die über das Veranlagungsjahr zur Einleitung gelangte durchschnittliche CSB-Konzentration möglichst genau zu berechnen bzw. zu schätzen. Nach der Rechtsauffassung des Landes BW zu § 6 (1) sind hierfür nicht nur die Ergebnisse der amtlichen Probenuntersuchung, sondern sämtliche Erkenntnisse aus der gesamten amtlichen Überwachungstätigkeit - also auch die Daten einer betrieblichen Eigenüberwachung - zu verwerten.

Im folgenden wird dargelegt, warum dieses Randproblem zu nachteiligen Auswirkungen auf das "Arbeitsklima" zwischen den hiervon fachlich betroffenen Personen des Betriebes und der Behörde führen kann.

### 4. Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus amtlichen Abwasseruntersuchungen und Eigenkontrolldaten

"Parallelproben" sind im Hinblick auf CSB- und BSB<sub>5</sub>-Analytik im Falle des hochbelasteten Abwassers der Zellstoffbranche ( $O_2$ -Zehrungspotenz) nur dann Parallelproben, wenn nicht nur zum Zeitpunkt der Probenahme aliquote Teilmengen der Urprobe abgefüllt werden, sondern diese Teilproben bis zum eigentlichen DIN-gerechten Analysengang die gleiche Vor-

geschichte erleiden. (Zeitspanne von Probenahme bis zum Untersuchungsbeginn, Transport, Vorbehandlung der Probe).

Dies ist praktisch nie der Fall!

Es ist nach unseren Erfahrungen davon auszugehen, daß die amtliche Teilprobe in der Regel zu niedrigeren Werten im Vergleich zu Eigenkontrolluntersuchungen führt.

Bei einem Zellstoffwerk des Landes ergaben z.B. 13 derartige "Parallelproben" aus den Jahren 1980 - 1982 folgende Abweichungen im CSB-Befund:

- amtlicher Befund
  - höher als Eigenkontrolle 1 Probe (+ 3 %)
  - niedriger als Eigenkontrolle 12 Proben ( $\emptyset$  -16 %, max. -25 %)

Ein Untersuchungsbefund des Bundesgesundheitsamtes (Stichprobe 13.07.1982) beim gleichen Werk bestätigte diese Beobachtung (Minderbefund CSB: - 10 %; BSB<sub>5</sub>: - 72 %!).

Aus diesem Tatbestand können verschiedene Schlußfolgerungen abgeleitet werden:

- Die Gewässerbelastung ist höher anzusetzen, als durch die amtliche Überwachung angezeigt wird.
- Zum Nachweis von Grenzwertüberschreitungen ist die mit den dargelegten Mängeln behaftete Abwasseranalytik insoweit geeignet, da man mit dem amtlichen Wert in der Regel "auf der sicheren Seite" liegt.
- Für die Ermittlung der Abwasserabgabe im Hinblick auf einen "richtigen DM-Betrag" ist die amtliche Probenahme nur sehr bedingt geeignet. (Hieraus resultiert auch der Wunsch nach Mitverwertung der Eigenkontrollwerte).

- Zur Verkleinerung der aufgezeigten Abweichungen zwischen amtlicher Probe und sachgerechter Eigenkontrolle sind auch die Operationen mit der Probe im Zeitraum der Vorgeschichte der Probe vor ihrer eigentlichen analytischen Untersuchung möglichst zu standardisieren. Inwieweit dies gelingt, muß derzeit allerdings offen bleiben.

## 5. Entwicklung der Anforderungen an Abwasser aus Zellstoffbetrieben

### 5.1 Organische Belastung des Zellstoffabwassers

Die Kennwerte der MA an das Einleiten von Abwasser aus Zellstoffbetrieben in Gewässer (19. Abwasser VwV, Stand 1983) sind aus der Sicht des Landes Baden-Württemberg für eine längere Laufzeit entschieden zu hoch. Diese Beweggründe können anhand an sich bekannter Daten folgendermaßen verdeutlicht werden:

- Die Umrechnung der spezifischen Daten in der 19. Abwasser VwV für den Bereich Zellstoffbetriebe führt zu den unten zusammengestellten noch zulässigen Einleitungs-Konzentrationswerten.

### Mindestanforderungen (MA) - Stand 1983

Zellstoff gebleicht		Zellstoff veredelt		
Abwas- ser- menge	spez. Daten	Konzen- tra- tionswerte	spez. Daten	Konzen- tra- tionswerte
CSB	200 m <sup>3</sup> /t	-	230 m <sup>3</sup> /t	-
BSB <sub>5</sub>	220 kg/t	1100 mg/l	350 kg/t	1500 mg/l
	70 kg/t	350 mg/l	L 120 kg/t	520 mg/l
			N 80 kg/t	350 mg/l

L = Laubholz

N = Nadelholz

Vor dem Hintergrund der ergangenen MA für andere Industriebranchen, insbesondere aber der 1. Abwasser VwV für Abwassereinleitungen aus kommunalen Kläranlagen sind derartige Konzentrationswerte auf Dauer nicht akzeptabel.

Das für Baden-Württemberg berechnete Abwasserabgabe-Aufkommen für das Veranlagungsjahr 1981 stellt sich wie folgt dar:

Abgabe gesamt	ca. 15,0 Mio DM
Abgabe aus Kommunen	ca. 6,6 Mio DM
Abgabe aus Industrie gesamt	ca. 8,2 Mio DM
Abgabe aus Zellstoffindustrie	ca. 6,0 Mio DM
Abgabe aus sonst. Einleitungen	ca. 0,2 Mio DM

Hieraus wird deutlich, daß die 4 Zellstoffwerke des Landes Baden-Württemberg in der Summe die Gewässer des Landes in etwa in der gleichen Höhe belasten, wie alle Abwassereinleitungen aus den Kommunen zusammengenommen. Ein auch aus diesem Blickwinkel auf Dauer unhaltbarer Zustand.

## 5.2 Organohalogenverbindungen

Im Falle des Zellstoffwerkes Baienfurt führte (neben anderen Gesichtspunkten) diese Substanzklasse im eingeleiteten Abwasser bereits zum offenen Konflikt mit den Wasserversorgungsunternehmen der von der Einleitung betroffenen Öffentlichkeit. Das Land BW und damit auch das Regierungspräsidium Tübingen, als rechtlich zuständige Wasserbehörde für diese Firma, stehen in diesem Punkt unter erheblichem Vollzugsdruck. Es wird gefordert, bis zum 01.01.1985 für diese Substanzklasse im Falle des Werkes Baienfurt sowohl einen Einleitungsgrenzwert (Emissionswert) als auch die zugehörige verbindliche Untersuchungsmethode wasserrechtlich zu verfügen. Wir hoffen, daß das angelaufene Forschungsprogramm des BGA zur Abklärung der noch offenen Fragen uns in dieser Hinsicht Hilfestellung geben kann.

### 5.3 Farbigkeit des Abwassers aus Zellstoffbetrieben

Aufgrund der örtlichen Situation sind wir im Falle des Werkes Baienfurt ebenfalls zu einer wasserrechtlichen Begrenzung der zulässigen Farbigkeit des Abwassers gezwungen. Wir behelfen uns derzeit mit dem früher gebräuchlichen Platin-Farbgrad.

### 5.4 Temperatur des Abwassers

Dieser Abwasserkennwert bereitet in einem Fall beim wasserrechtlichen Vollzug Schwierigkeiten. Die Diskussion über die damit verbundenen Fragen der technisch möglichen Sanierungsart und über abwasserrechtlich notwendige Auflagen ist noch im Gange.

## 6. Erforderliche Sanierungsmaßnahmen für Abwasser aus der Herstellung von Zellstoff

In § 9 (4) AbwAG ist eine Kostenprogression von DM 12/SE, Basisjahr 1981, auf DM 40/SE, Basisjahr 1986 und folgende vorgesehen. Dies bedeutet:

Soll die Abwasserabgabe pro Jahr für das jeweilige Werk auf Dauer wenigstens nicht höher ausfallen, als die Abwasserabgabe 1981 betrug, so muß die Schadstofffracht des Basisjahrs 1981 des jeweiligen Werkes auf ein Drittel des seinerzeitigen Wertes gesenkt werden. Mit Blick auf den derzeitigen Stand der MA für Zellstoffabwasser bedeutet dies, daß rein zahlenmäßig die CSB-Fracht des Abwassers um mehr als den derzeit zulässigen BSB<sub>5</sub>-Anteil am derzeit zulässigen CSB-Wert absinken muß. Daraus kann man zunächst ableiten, daß externe Maßnahmen notwendig werden, die sich in irgend einer Weise mit dem BSB<sub>5</sub>-Anteil des Zellstoffabwassers beschäftigen, solange keine wirksameren internen oder externen Vermeidungs- bzw. Reinigungswege zur Verfügung stehen, die mindestens mit gleichem Wirkungsgrad den Gesamt-CSB absenken.

Desgleichen werden auch Sanierungsmaßnahmen auf dem Gebiet der Organohalogenverbindungen sich auf Dauer nicht abwenden lassen. Der begonnene Weg der Branche in diesem Bereich muß fortgesetzt werden.

Aus meiner persönlichen Sicht besteht daher für die Zellstoffwerke keine Alternative mehr zwischen internen Vermeidungsmaßnahmen, die bisher von Vielen als der allein vernünftige Weg beschworen wurden und externen Abwasserreinigungsmaßnahmen, wie z.B. biologische Verfahren.

Es gibt meiner Meinung nur noch ein sowohl als auch!

Desgleichen dürfte die Zeit für die hierzu notwendigen Entscheidungsschritte allmählich eng werden.

Es liegt auf der Hand, daß mit derartigen Forderungen den deutschen Zellstoffwerken ein gewaltiger Kraftakt abverlangt wird. Deshalb vertrete ich auch die persönliche Meinung, daß eine Finanzierung dieser Sanierungsmaßnahmen ohne eine sinnvolle Regelung bei der Abwasserabgabe kaum möglich sein wird. Dies könnte z.B. durch Zubilligung der Härteklausel § 9 (6) AbwAG erfolgen, wobei ich mir auch die Zubilligung unter wirkungsvollen Auflagen vorstellen kann. Zum mindest ist meines Erachtens notwendig, daß dafür Sorge getragen wird, daß die für die Zellstoffindustrie jeweils festgesetzte Abwasserabgabe auch tatsächlich möglichst verlustfrei zum Sanierungsschwerpunkt Zellstoff zurückfließt.

ANFORDERUNGEN AN ABWASSEREINLEITUNGEN DER ZELLSTOFF-INDUSTRIE  
AUS DER SICHT DES LANDES NIEDERSACHSEN

D. Kollatsch

In Niedersachsen werden in zwei Zellstoffwerken weniger als 15 % des in Deutschland produzierten Zellstoffes hergestellt.

Betrieb A - Edelzellstoffwerk auf Buchenholzbasis

In der Tabelle 1 werden die Mindestanforderungen für diesen Betriebszweig mit den behördlich ermittelten Werten in Prozent der Mindestanforderungen verglichen. Zugrunde liegen jeweils Fracht- und Konzentrationsermittlungen über 24 Stunden (in Klammern: bisher gefundene Maximalwerte über 24 Stunden).

Tabelle 1

Parameter	Mindestanforderungen je t lutro	behördliche Kontrollergebnisse in % der MA im Mittel	(im Maximum)
Wassermenge	230 m <sup>3</sup>	65 %	(70 %)
absetzbare Stoffe	7,0 kg TS	18 %	(30 %)
abfiltrierb. Stoffe	11,5 kg TS	19 %	(31 %)
CSB	350 kg O <sub>2</sub>	47 %	(51 %)
BSB <sub>5</sub>	120 kg O <sub>2</sub>	73 %	(83 %)
G <sub>F</sub>	8	2	( 2 )

Die aus den tatsächlichen gemittelten Einleitungen errechenbaren zusätzlichen Verschmutzungen liegen - bezogen auf die jeweiligen Wasserführungen - in der in Tabelle 2 festgehaltenen Größenordnung:

Tabelle 2

Wasserführung	CSB	BSB <sub>5</sub>
NQ	+ 10 mg/l	+ 6 mg/l
MNQ	+ 5 mg/l	+ 3 mg/l
MQ	+ 2 mg/l	+ 1 mg/l

Welche Möglichkeiten gesehen werden, die Verschmutzungen weiter zu reduzieren, wurde durch Herrn Dr. Massopust, Westfälische Zellstoff AG, im Beitrag "Anaerobe Behandlung der Brüdenkondensate" dargelegt.

Betrieb B - Herstellung gebleichten Zellstoffes aus Nadelholz

In der Tabelle 3 sind die Mindestanforderungen für diesen Betriebsbereich genannt; daneben ist das Mittel der bisherigen behördlichen Kontrollergebnisse, ausgedrückt in % der Mindestanforderung, gestellt. In Klammern werden die bisher gefundenen Höchstwerte aufgeführt, ebenfalls in % der Mindestanforderung. Alle Angaben beziehen sich auf Untersuchungen über jeweils 24 Stunden.

Tabelle 3

Parameter	Mindestanforderungen je t lutro	behördliche Kontrollergebnisse in % der MA	
		im Mittel	(im Maximum)
Wassermenge	200 m <sup>3</sup>	76 %	(80 %)
absetzbare Stoffe	6,0 kg TS	23 %	(32 %)
abfiltrierb. Stoffe	10,0 kg TS	47 %	(58 %)
CSB	220 kg O <sub>2</sub>	85 %	(91 %)
BSB <sub>5</sub>	70 kg O <sub>2</sub>	102 %	(110 %)
G <sub>F</sub>	8	= 4	( 8 )

Für den Vorfluter lässt sich aus der derzeitigen Abwasser-einleitung die in Tabelle 4 dargestellte Verschmutzungszunahme errechnen. Tatsächlich im Gewässer vorgefunden wurden beispielsweise laut Jahresbericht 1979 der "Daten zur Wassergüte der oberirdischen Binnengewässer des Landes Niedersachsen", 1981, Verschmutzungszunahmen von im Mittel + 14 mg/l CSB bei MQ und + 2,3 mg/l Sauerstoffverbrauch (BSB<sub>5</sub> plus Sauerstoffschwund, jedoch ohne Berücksichtigung der gleichzeitigen Sauerstoffaufnahme im Gewässer).

Tabelle 4

Wasserführung	CSB	BSB <sub>5</sub>
NQ	+ 57 mg/l	+ 22 mg/l
MNQ	+ 30 mg/l	+ 12 mg/l
MQ	+ 11 mg/l	+ 4 mg/l
tatsächlich ermittelt bei Ø MQ (1979)	+ 14 mg/l	+ 2,3 mg/l*)

\*) einschl. Sauerstoffschwund, jedoch ohne Neuaufnahme von O<sub>2</sub>

Durch innerbetriebliche Maßnahmen will der Betrieb um 15 t CSB je Tag minimieren und anschließend durch biologische Abwasserbehandlung um weitere 7 t/d CSB.

Damit ergäben sich - bei dem erzeitigen Produktionsumfang - folgende Verbesserungen für das Gewässer, gemessen an CSB (Tabelle 5).

Tabelle 5

Wasserführung	derzeit	durch innerbetriebliche Maßnahmen	plus zusätzliche biologische Reinigung
NQ	+ 57 mg/l	+ 37 mg/l	+ 24 mg/l
MNQ	+ 30 mg/l	+ 19 mg/l	+ 13 mg/l
MQ	+ 11 mg/l	+ 7 mg/l	+ 5 mg/l



ANFORDERUNGEN AN ABWASSEREINLEITUNGEN DER ZELLSTOFF-INDUSTRIE  
AUS DER SICHT DES BUNDES UND SUPRANATIONALER REGELUNGEN

W. Dorau

1. Einleitung

Einleitend zu diesem Beitrag darf der Hinweis nicht fehlen, daß im folgenden nicht aus der Sicht des Vollzuges auf die o.a. Anforderungen eingegangen wird. Vielmehr soll dargestellt werden, welche Überlegungen auf Bundesseite in einer "Fortschreibung der allgemein anerkannten Regeln der Technik und der daraus abgeleiteten "Mindestanforderungen" bzw. "Novellierung der 19. VwV zu § 7a WHG" angestellt werden.

Zum Verständnis der Situation im Zellstoffbereich soll ein kurzer Rückblick beitragen:

Grundlage für das Festsetzen von Anforderungen an Abwasser-einleitungen ist der bekannte § 7a WHG. Nach mehrjährigen Vorarbeiten in der ad-hoc-Arbeitsgruppe 24 wurde im Januar 1982 die 19. Abwasser VwV, gültig für den Bereich der Zellstoff- und Papier-/Pappeherstellung, erlassen. Die 19. Abwasser VwV ist in dem Sinne vorbildlich, als in ihr Schmutzfrachten begrenzt werden - im Gegensatz zu den meisten anderen Abwasser VwV mit Konzentrationsbegrenzungen. Auch in anderer Hinsicht ist die Arbeit der ad-hoc-Arbeitsgruppe positiv zu würdigen, als sie gewissermaßen Mindestanforderungen für abwasserrelevante Produktions-schritte formulierte. Diese im Sinne des § 7a WHG durchaus wünschenswerte Vorgehensweise war freilich dem Zwang entsprungen, daß die meisten Zellstoffwerke damals, wie auch heute, über keine Endabwasserreinigung im traditionellen Sinne verfügen.

Obwohl die 19. Abwasser VwV aus formaler Sicht vorbildlich erscheint, hat die ad-hoc-Arbeitsgruppe bereits in ihrem Abschlußbericht die Empfehlung ausgesprochen, die auf der Basis des damaligen Arbeitsberichtes festgesetzten Mindestanforderungen baldmöglich, d.h. bereits in '82 fortzuschreiben.

Was damals bereits unbefriedigend erschien - und heute noch viel mehr -, ist das Wertenniveau der Grenzwerte in der Verwaltungsvorschrift. Die seinerzeit festgelegten Grenzwerte wurden mit einer ausgeprägten Periode des raschen technologischen Fortschreitens innerbetrieblicher Vermeidungstechnologie begründet. Sicherlich spielte auch die zu erwartende hohe Abwasserabgabe bzw. die Abgabenhalbierung eine Rolle.

Der BUND hat einerseits damals die Argumentation der Zellstoffindustrie akzeptiert und andererseits die Fortschreibung der VwV durch den Start des Forschungsvorhabens beim WaBoLu in Gang gesetzt.

Basis der Fortschreibung wird das Datenmaterial sein, das in dem bis 1984 laufenden Meßprogramm zusammengetragen werden wird. Damit wird auch der zeitliche Rahmen sichtbar, ab wann offizielle Aktivitäten auf Regierungsebene werden starten können. Allerdings hoffen wir, daß aufgrund der solideren Datenbasis relativ schnell eine Aktualisierung der 19. VwV erreicht werden kann.

## 2. Parameter

Nach dem kleinen Rückblick und Ausblick auf den zeitlichen Rahmen möchte ich mich der Parameterauswahl zuwenden. Zur Zeit werden begrenzt

- (1) die spezifische Schmutzwassermenge
- (2) die absetzbaren Stoffe
- (3) die abfiltrierbaren Stoffe
- (4) der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB)
- (5) der Biochemische Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB<sub>5</sub>)
- (6) die Fischgiftigkeit.

Die bisher begrenzten Parameter beschreiben nicht nur bezüglich des Grenzwertniveaus Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässern in Gewässer. Auch die Anzahl bzw. Auswahl der bisherigen Parameter steht unter dem Gesichtspunkt von Mindestanforderungen, d.h.

- Begrenzung der ungelösten Stoffe,
- Begrenzung der sauerstoffzehrenden Substanzen und
- Begrenzung der Giftigkeit gegenüber Fischen.

Die bisherigen Parameter unterscheiden sich nicht hinsichtlich der Parameterart von den harmlosen organisch belasteten Abwässern der Nahrungsmittelindustrie. Sie lassen nicht erkennen, daß es sich bei Zellstoffabwasser wegen der in der Zellstoffbleiche in großer Menge gebildeten organischen Chlorverbindungen bzw. anderer persistenter Stoffe um ein sehr problematisches Abwasser handelt. Die bisherigen Verschmutzungsparameter sind weiterhin notwendig, aber nicht ausreichend.

Ausgelöst durch den Versuch, die seit geraumer Zeit bei der EG in Brüssel stagnierenden Arbeiten an einer Zellstoffrichtlinie wiederzubeleben, kam auf Bundesseite eine Diskussion in Gang, welche Parameter das spezifische Gefährdungspotential von Zellstoffabwasser beschreiben und für Grenzwertfestlegungen geeignet sind.

Der in Brüssel liegende Entwurf enthält Begrenzungen nur für die ungeklärten Stoffe und den Biochemischen und Chemischen Sauerstoffbedarf. Dieser Entwurf ist durch die "Richtlinie des Rates vom 4.5.1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft" überholt worden. Die Richtlinie des Rates zielt in erster Linie auf eine Vermeidung gefährlicher Stoffe. Die Verminderung der durch CSB, BSB<sub>5</sub> und Abfiltrierbare Stoffe gekennzeichneten Gewässerverschmutzungen überläßt sie nationalen Mindeungsprogrammen. Die klassischen Parameter CSB, BSB<sub>5</sub> und Abfiltrierbare Stoffe werden in einer zukünftigen Zellstoffrichtlinie deshalb nicht mehr enthalten sein. Die Richtlinie enthält in der Liste I - auch schwarze Liste genannt - eine Präzisierung dessen, was sie unter "gefährlichen Stoffen" versteht. Auf Zellstoffabwasser bezogen sind es die Anstriche 1 und 4, d.h.

- (1) Organische Halogenverbindungen und Stoffe, die im Wasser derartige Verbindungen bilden können; und
- (4) Stoffe, deren kanzerogene Wirkung im Wasser oder durch das Wasser erwiesen ist.

Nach Artikel 6 der Richtlinie müssen Grenzwerte für die Stoffe der Liste I unter Berücksichtigung der besten verfügbaren technischen Hilfsmittel festgesetzt werden.

Der erste Anstrich ist zumindest gedanklich problemlos in einen Parameter umsetzbar, d.h. in einen Summenparameter "Organisch gebundenes Chlor", und zwar als TOCl-Wert, als "Gesamtes organisch gebundenes Chlor".

Eine Verkleinerung der "Gesamtmenge organisch gebundenes Chlor" auf einen Ausschnitt, z.B. EOX, AOX wäre nach strenger bzw. enger Auslegung des Richtlinientextes nur dann zulässig, wenn der durch das Analysenverfahren nicht erfaßte Anteil organischer Chlorverbindungen unter den von der Richtlinie vorgegebenen Beurteilungskriterien "Toxizität, Langlebigkeit und Bioakkumulierbarkeit" als nicht gefährlich eingestuft werden könnte. Bis jetzt ist jedoch noch kein Ausschnitt aus der Summe organischer Chlorverbindungen bekannt, bei dem alle drei Kriterien zugleich nicht zutreffen.

Eine zweite Möglichkeit der Reduktion der Erfassung und Bewertung auf einen Ausschnitt ist dann denkbar, wenn mit dem durch das Analysenverfahren definierten Ausschnitt ein Abbild der Gesamtmenge erzeugt werden kann, d.h. wenn konstante Beziehungen zwischen Teil- und Gesamtmenge bestehen. Dabei könnte theoretisch die Teilmenge bis auf eine Einzelsubstanz reduziert werden. Die Einzelsubstanz hätte dann die Funktion einer Leitsubstanz und es müßte sichergestellt sein, daß Vermeidungsmaßnahmen die Leitsubstanz wie auch die Gesamtmenge in gleichem Maße reduzieren.

Theoretisch müßten auch die chlorhaltigen Bleichchemikalien begrenzt werden, da sie - lt. Anstrich 1 der Liste I diejenigen Stoffe sind, die im Wasser derartige Verbindungen, d.h. organische Chlorverbindungen, bilden können.

Größere Schwierigkeiten ergeben sich, den Anstrich 4 der Liste 1 - d.h. Stoffe, deren kanzerogene Wirkungen im oder durch das Wasser erwiesen ist - in Parameter umzusetzen.

Die erste Schwierigkeit kommt von der Wirkungsforschung auf uns zu. Der naturwissenschaftliche Ursache-Wirkungs-Nachweis, der allgemein anerkannt ist, existiert für kanzerogene Wirkung nur für wenige Stoffe. In den meisten sogenannten Nachweisen steckt eine Portion Unsicherheit bezüglich der Versuchsbedingungen und Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse. Der Verdacht richtet sich zunächst auf die organischen Chlorverbindungen, und zwar insbesondere auf Chloroform. Chloroform hat sich in Tierversuchen als kanzerogen erwiesen und wäre damit als Parameter für die 19. Abwasser VwV geeignet. Bei der Vielzahl der bei der Chlorbleiche entstehenden organischen Chlorverbindungen liegt jedoch der Verdacht nahe, daß auch weitere organische Chlorverbindungen kanzerogen, mutagen oder teratogen oder allgemein toxisch sind. Diese Stoffe aus dem Vielstoffgemisch des Zellstoffabwassers zu isolieren, ist nur begrenzt möglich.

Selbst wenn es uns gelänge, einige Substanzen zu analysieren bzw. zu isolieren, deren kanzerogene Wirkung allgemein anerkannt wäre, müßte die nächste Hürde überwunden werden:

- Welches sind für die jeweiligen kanzerogenen Stoffe die besten verfügbaren technischen Hilfsmittel, bei deren Anwendung bestimmte Grenzwerte eingehalten werden können?
- Sind es bestimmte Verfahrensbedingungen der Bleiche, sind es bestimmte Bleichchemikalien oder ist es generell die Chlorbleiche, die vermieden werden müßte?

Bei dem gegenwärtigen Wissensstand kann nur die letzte Frage positiv in der Weise beantwortet werden, daß bei Anwendung einer chlorfreien Vorbleiche mit Sicherheit die Menge organischer Chlorverbindungen erheblich reduziert werden kann. Diese Feststellung beruht einschränkend auf der Voraussetzung, daß die Nachbleiche nicht verstärkt werden muß und die Bildung organischer Chlorverbindungen sich nicht gerade zu denjenigen Verbindungen hin verschiebt, die als kanzerogen erkannt worden sind bzw. vermutet werden. Der Ersatz des Chlors auch in der Nachbleiche, möglicherweise durch Ozon, würde die vollständige Vermeidung organischer Chlorverbindungen bringen und bleibt somit aus der Sicht des Umweltschutzes ein vorrangiges Ziel.

Eine gewisse Erleichterung bei der Parameterfindung bezüglich kanzerogener Stoffe ist der Umstand, daß die unter Anstrich 1 der Liste I zu vermeidenden organischen Chlorverbindungen auch diejenigen sind bzw. umfassen, die nach Anstrich 4 der Liste I (d.h. kanzerogene Stoffe) vermieden werden müssen. Dadurch kann hoffentlich die Anzahl der Parameter auf wenige zusätzliche begrenzt werden.

### 3. Technisches Niveau

Bei der Erörterung der Parameter, die zusätzlich zu den jetzigen Parametern der 19. VwV zu § 7a WHG begrenzt werden müssen, ist die Frage nach dem technischen Niveau, das einer Grenzwertsetzung zugrunde liegt, bereits angeklungen.

Bei der Grenzwertfestsetzung müßten theoretisch zwei verschiedene technische Niveaus beachtet werden:

- (1) Das technische Niveau der allgemein anerkannten Regeln der Technik, nach dem Verständnis des § 7a WHG bezogen auf die Produktions- und Abwasserbehandlungstechnologie.  
Dieses technische Niveau findet Anwendung bei den traditionellen summarischen Verschmutzungsparametern, Absetzbare bzw. Abfiltrierbare Stoffe, Biochemischer und Chemischer Sauerstoffbedarf.
- (2) Das technische Niveau der "besten verfügbaren technischen Hilfsmittel" gemäß Artikel 6 der EG-Richtlinie.  
Dieses technische Niveau wird der Begrenzung gefährlicher Stoffe zugrunde gelegt.

Worin unterscheiden sich beide technischen Niveaus, wo liegt Gemeinsames?

Eine der gängigen Formulierungen der a.a.R.d.T. lautet:  
"Als allgemein anerkannte Regeln der Technik gelten solche Regeln, die in der Praxis erprobt und bewährt sind und sich mithin bei der Mehrheit der auf dem betreffenden technischen Gebiet tätigen Fachleute durchgesetzt haben. Anhaltspunkte hierfür sind, daß bei Neuzulassungen entsprechende Anforderungen regelmäßig erhoben werden".

Das Wort "Neuzulassungen" charakterisiert den Fortschrittsaspekt dieser Definition der a.a.R.d.T., da nach gängigen Wertvorstellungen bei Neuanlagen vom Bewährtem das jeweils Beste bzw. Fortschrittlichste zum Zuge kommt oder zumindest kommen sollte. Den Grenzwertfestsetzungen der bisher erlassenen Verwaltungsvorschriften liegt oftmals leider nur der erste Teil der Definition der obigen a.a.R.d.T.-Definition zugrunde, d.h. arithmetische Mittelung über gute und schlechte Anlagen oder schlimmer sogar, Einschluß der schlechtesten Anlagen.

Das jetzige Grenzwert-Niveau der 19. VwV - Teil Zellstof - unterliegt dieser Kritik.

Das Wort "Neuzulassung" in der Definition der a.a.R.d.T. in Verbindung mit der Wertvorstellung des Besten und Fortschrittlichsten ist nach meiner Auffassung nicht weit entfernt von der Vorstellung der "besten verfügbaren technischen Hilfsmittel".

Die sich auf den a.a.R.d.T. im fortschrittlichen Sinne abstützenden Mindestanforderungen nach § 7a WHG dürfen nicht von vornherein und zwangsläufig als Anforderung minderer Qualität mißgedeutet werden, sondern müssen als mindest einzuhaltende Anforderung verstanden werden, die je nach Gefährlichkeit und Schädlichkeit des Abwasser auch sehr streng sein dürfen.

Der Präsident des nordrhein-westfälischen Landesamtes für Wasser und Abfall Ruchay formuliert in einem in der Zeitschrift Forum - Städte - Hygiene Nr. 33 (1982) veröffentlichten Aufsatz vergleichbar:

"Neu ist der nunmehr international eingeführte Begriff "Unter Berücksichtigung der besten verfügbaren technischen Hilfsmittel". Hierunter sind je nach Einzelfall Verfahren zu verstehen, die mindestens den allgemein anerkannten Regeln der Technik entsprechen, aber durchaus auch am Stand der Technik orientiert werden können. entscheidend für den Grad des technischen Standes ist hierbei die wirtschaftliche Verfügbarkeit. Andererseits kann gefolgert werden, daß so festgelegte inter- oder supranationale Mindestanforderungen in kurzer Zeit in der

Bundesrepublik als Anforderungen nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik gelten, da sie dann regelmäßig erhoben und in der Praxis auch als durchführbar angesehen werden."

#### 4. Zusammenfassung

Die im Januar 1982 erlassene 19. VwV - Teil Zellstoff - ist fortschreibungsbedürftig. Das Auseinanderklaffen der in der 19. VwV noch zugelassenen Abwasserbelastungen und der in der Zwischenzeit bereits erreichten Abwasservermeidung sowie auch der geplanten Belastigminderungen wird besonders an den Bezugswerten für die Abwasserabgabe deutlich. Aus den dem BMI übergebenen Planzahlen soll z.B. in 1986 gebleichter Zellstoff im Mittel mit einer CSB-Restfracht von 80 kg CSB/t produziert werden. Einzelne Hersteller wollen bis ca. 1986, andere bis ca. 1990 ein Niveau von ca. 20-40 kg CSB/t erreichen. Die derzeitige Mindestanforderung liegt jedoch noch bei 220 kg CSB/t.

Die durch die EG auferlegte Verpflichtung zur Entlastung der Gewässer von gefährlichen Stoffen führt zur Aufnahme weiterer Parameter in den Katalog von Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG.

In bis 1984 dauernden Untersuchungen wird die Datenbasis für eine Fortschreibung der 19. VwV - Teil Zellstoffherstellung - erarbeitet werden.

## ANALYSE ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN ABWÄSSERN DER ZELLSTOFFBLEICHE

Th. Krause und J. Böttger, Darmstadt

### 1. Einleitung

Zunächst etwas zum Titel: Analyse organischer Verbindungen in Abwässern der Zellstoffbleiche. Das Thema wird im folgenden unter vier Einschränkungen behandelt:

- a) Wir haben uns natürlich auf die Sulfit-Zellstoffbleiche beschränkt - für die Bundesrepublik einleuchtend, weil hier nur nach dem Sulfitverfahren Zellstoff hergestellt wird.
- b) In unseren heutigen Ausführungen wird nur von den Inhaltsstoffen die Rede sein, die während der Chlorierungsstufe im Abwasser anfallen. Z.Z. werden in unserem Institut auch die Abbauprodukte untersucht, die während der Alkaliextraktion entstehen.
- c) Wir haben bisher nur einen Zellstofftyp, einen Magnesiumbisulfitzellstoff mit einer Kappazahl von etwa 34 einer Chlorierung unterzogen und die dabei entstehenden Abbauprodukte untersucht. In nächster Zeit werden wir die Palette noch etwas auf typische andere Zellstoffe ausweiten.
- d) Wir haben keine niedermolekularen Verbindungen analysiert. Wir beschränkten uns auf die Analyse hochmolekularer Produkte im Bereich von Molmassen zwischen 500 und nach oben hin vielleicht 20 000.

### 2. Chlorierung

Die Chlorierung wurde mit Chlormengen im Bereich zwischen 1 und 10 % bezogen auf Stoff an einem gut ausgewaschenen Magnesiumbisulfit-Fichtenzellstoff mit einer Kappazahl von 34 vorgenommen. Bei allen Versuchen blieben Reaktionstemperatur ( $25^{\circ}\text{C}$ ), Reaktionsdauer (1 h) sowie Stoffdichte (5 %) konstant. Das vom Zellstoff abgetrennte Filtrat (Bleichereiablauge) wurde für die Untersuchungen im Kühlschrank ( $4^{\circ}\text{C}$ ) aufbewahrt und der Zellstoff chlorid- und säurefrei gewaschen.

Abbildung 1 zeigt Ausbeute, Kappazahl und Weißgrad der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Chlordinierung. Wie nicht anders zu erwarten war, nehmen Ausbeute und Kappa-zahlen mit wachsender Chlordinierung ab, wobei schon bei Zugabe von 3 % Chlor die Hauptmenge des Restlignins (70 %) herausgelöst wurde.

Der Weißgrad des Zellstoffs, der von der Art und Anzahl der Chromophoren abhängig ist, fällt deutlich um etliche Punkte beim Chloreinsatz von 1 bzw. 3 %, erreicht aber bei 5 % wieder in etwa den Wert des ungebleichten Zellstoffs und steigt schließlich bei 7 und 10 % Chloreintrag an.

Der Weißgradabfall nach 3 % Chloreintrag lässt auf eine starke Zunahme von chromophoren Gruppen im noch verbleibenden Restlignin schließen. Erst ein größeres Angebot von Chlor bewirkt durch Oxidation, Fragmentierung bzw. Einführung von Carboxylgruppen das Herauslösen der im sichtbaren Bereich absorbierenden Substanzen.

Die Ausbeute fällt ab im Maximalfall bis auf 93 %, wir haben also bei 10 % Chloreinsatz etwa 7 % Verlust an organischer Substanz, die als flüchtige oder nichtflüchtige Substanzen in Form von Ligninabbauprodukten oder Kohlenhydratabbauprodukten in den Bleichereiabwässern vorliegen müssen.

## 2. Charakterisierung der nichtflüchtigen Bestandteile aus den Abwässern der Chlorierung

Abbildung 2 gibt eine schematische Darstellung des Trennungsganges sowie der zur Charakterisierung der einzelnen Fraktionen angewandten Analysenmethoden wieder. Die Charakterisierung soll ausschließlich die nichtflüchtigen gelösten Zellstoffbestandteile, die in diesem Schema als Feststoffanteile bezeichnet sind, erfassen. Zur Abtrennung der noch kolloidal vorliegenden Bestandteile wurde die Ablauge zen-

trifugiert und durch eine Membran (Porengröße 0,4 µm) filtriert. Die klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuumtrockenschrank bei 30° C in Gegenwart von Phosphorpentoxid getrocknet. Der Rückstand wird als gelöster nichtflüchtiger Zellstoffbestandteil bezeichnet. Die flüchtigen Bestandteile wurden rechnerisch aus der Zellstoffausbeute bzw. aus den Bleichverlusten und den nichtflüchtigen Anteilen unter Berücksichtigung des Chlorgehalts ermittelt. Daraus ergibt sich, daß z.B. bei 7 % Chlordosierung 30 % der insgesamt herausgelösten Stoffe aus flüchtigen organischen Substanzen bestehen.

Der rechte Teil der Abbildung ist nun der eigentlich interessante, er betrifft die Fraktionierung über Ultrafiltration, d.h. über Membranen bestimmter Porenweite, die es zulassen, nach Molekulargewicht zu fraktionieren. Bevor die chemische Charakterisierung der einzelnen, durch Ultrafiltration gewonnenen, Fraktionen betrachtet wird, soll auf die Analysendaten der unfraktionierten Rückstände eingegangen werden. In Tabelle 1 sind die einzelnen Daten zusammengefaßt. Die Erhöhung des Anteils der gelösten nichtflüchtigen Zellstoffbestandteile mit zunehmender Chlordosierung steht in engem Zusammenhang mit der abfallenden Zellstoffausbeute und Kappazahl. Der Abfall des Aschegehaltes ist auf das Anwachsen des relativen Anteils der organischen Bestandteile zurückzuführen. Auf 100 g Zellstoff bezogen liegt der Aschegehalt bei allen Proben bei ca. 0,3 %. Die Chloridbestimmung erfolgte potentiometrisch. Zur Bestimmung des Gesamtchlors wurde die Probe vor der potentiometrischen Titration nach Schöniger aufgeschlossen. Das organisch gebundene Chlor wurde als Differenz aus Gesamtchlor und anorganischem Chlor berechnet.

Die Erhöhung der Chlordosierung bewirkt deutlich einen Anstieg des organisch gebundenen Chlors. Der geringe Gehalt an anorganischem Chlor läßt sich darauf zurückführen, daß

der größte Teil des Chlorids als Salzsäure vorliegt und beim Einengen der Ablauge ausgetrieben wird. Im Vergleich zum Methoxylgehalt von isolierten Ligninsulfonaten, der bei 10 % liegt, läßt sich erkennen, daß mit steigender Chlordosierung eine starke Demethoxylierung stattfindet. Nach Wurzschmitt-Aufschluß wurde der Schwefelgehalt gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt. Die Proben haben etwa den gleichen Schwefelgehalt. Rechnet man den Schwefelwert auf Sulfongruppen um und bezieht diesen Sulfonatgehalt auf eine Phenylpropaneinheit des Lignins, so werden ca. 3 von 10 Einheiten eine Sulfongruppe aufweisen. Dieser relativ hohe Sulfonierungsgrad dürfte entscheidend zur leichteren Bleichbarkeit der Sulfatzellstoffe im Vergleich zu Sulfatzellstoffen beitragen, da hierdurch eine bessere Wasserlöslichkeit auch höhermolekularer Abbauprodukte bewirkt wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der nicht-flüchtigen organischen Substanz bietet die Trennung in hydrophile und lipophile Verbindungen. Während erstere durch ihren hohen Gehalt an polaren Gruppierungen (Sulfonat- und Carboxylgruppen) und damit ihre gute Wasserlöslichkeit gekennzeichnet sind, werden letztere eher zur Einlagerung ins Fettgewebe und zur Bioakkumulation neigen. Lipophile Verbindungen können durch Extraktion mit Ether abgetrennt werden. Die Etherextraktion wurde direkt an den Bleichereiablaugen (pH 1,2 bis 1,7) 24 h lang mit Hilfe eines Perforators durchgeführt. Nach Entfernung der wäßrigen bzw. etherischen Phase wurde die Masse der Rückstände gravimetrisch bestimmt und auf ihren Gehalt an organisch gebundenem Chlor untersucht. Es zeigte sich, daß der mit Ether extrahierbare Anteil mit steigender Chlordosierung von 3,6 % bei 1 % Chlor auf 20,8 % bei 10 % Chlordosierung zunimmt. Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in den mit Ether extrahierbaren Verbin-

dungen lag, bei Chlordinierung zwischen 5 und 10 % bei 26 bzw. 31 %. Damit liegt dieser Wert beträchtlich über dem der Gesamtsubstanz und ist etwa doppelt so hoch wie der Anteil an organisch gebundenem Chlor in den nicht mit Ether extrahierbaren Substanzen.

#### 4. Fraktionierung mittels Ultrafiltration

Durch Hintereinanderschalten von drei Rührzellen mit unterschiedlichen Membranen (Fa. Amicon), die ein nominelles Ausschlußvolumen in der Reihenfolge < 10 000 Mg, < 5000 MG und < 500 MG aufweisen, wurden vier Fraktionen erhalten: drei Konzentrate und ein Endpermeat. Bei der Ultrafiltration werden Polymere nach ihrer Molekülgröße getrennt. Die Molekülgröße eines Polyelektrolyten (z.B. Ligninsulfonat) ist keine feste Größe, sondern eine Funktion des hydrodynamischen Volumens, das von der Ionenstärke der Lösung abhängt, die ihrerseits wieder von der Polyelektrolytkonzentration abhängig ist. Aus diesem Grund wurde die Fraktionierung an stark verdünnten Chlorierungsabwässern vorgenommen. 800 ml filtriertes Abwasser wurden im Vorratsgefäß vorgelegt und unter einem Druck von 4,5 atü kontinuierlich in die mit 250 ml destilliertem Wasser gefüllten Rührzellen überführt. Bei einem Durchsatz von 30 ml pro h wurde so lange mit destilliertem Wasser dialysiert (drei bis vier Tage), bis das jeweilige Permeat sulfat- und chloridfrei war und nur noch eine geringe Absorption bei 220 nm aufwies. Nach Beendigung der Ultrafiltration wurden die Konzentrate und das Endpermeat am Rotationsverdampfer eingengeht und der Rückstand im Vakuumtrockenschrank in Gegenwart von Phosphorpentoxid getrocknet. Bezogen auf die Gesamtsubstanz lag der Erfassungsgrad bei 90 %. Wie aus dem Stapeldiagramm (Abbildung 3) ersichtlich, bewirkt eine höhere Chlordinierung eine Abnahme der hochmolekularen Substanzen (< 5000 MG). Gleichzeitig findet ein stetiger

Anstieg der Substanzmenge in den Molekulargewichtsbereichen 5 000 bis 500 statt. Bezogen auf die Gesamtsubstanz liegt der Anteil der nichtflüchtigen Substanzen in der gleichen Größenordnung. Hierbei sind aber zusätzlich die anorganischen Substanzen zu berücksichtigen. Nach Abzug der anorganischen Anteile ist zu erkennen, daß bei einer Chlordosierung von 1 % nur 9 % der nichtflüchtigen organischen Substanzen im Permeat zu finden ist. Auffallend ist aber, daß ab 3 % Chlordosierung der Anteil der organischen nichtflüchtigen Substanzen im Permeat etwa gleich bleibt. Wahrscheinlich ist hier eine Grenze erreicht ab der auch bei hoher Chlordosierung kein wesentlicher Abbau höhermolekularer Verbindungen mehr stattfindet.

Auch der Anteil der Substanzen im Molekulargewichtsbereich zwischen 5 000 und 500 bei Chlordosierungen von 7 % und 10 % weist auf das Vorliegen von Bindungen innerhalb des Ligningerüstes hin, die auch bei einem Überangebot von Chlor bei Zimmertemperatur nicht gespalten werden.

#### 4.1 Analyse der einzelnen Fraktionen

Tabelle 2 gibt die gesammelten Analysenergebnisse wieder. Wegen Substanzmangels mußte bei einigen Fraktionen auf die Bestimmung des Schwefel- und Methoxylgehalts verzichtet werden. Die Berechnung des Substitutionsgrades basiert auf der formulierten Struktureinheit des Ligninabbauprodukts (Abb. 7), wobei allerdings evtl. vorliegende Kohlenhydrat-abbauprodukte unberücksichtigt bleiben.

Der Chlorgehalt der Permeat-Fraktion setzt sich aus anorganischem und organischem Chlor zusammen. Bei den anderen Fraktionen, in denen kein Chlorid mehr vorlag, bezieht sich der Chlorgehalt nur auf organisch gebundenes Chlor. Allgemein ist erkennbar, daß der Chlorierungsgrad dieser Fraktionen bei gleicher Chlordosierung keine großen Unterschiede aufweist.

Eine Differenzierung des Chlorgehalts im Feststoffanteil des Permeats in organisch und anorganisch gebundenes Chlor konnte bisher nicht vorgenommen werden, da die verfügbaren Substanzmengen zu gering waren. Im Permeat sind sicher die niedermolekularen Verbindungen, soweit sie nicht flüchtig sind, zu finden, denen bei der Analyse von Bleichereiabwässern aus der Sulfatzellstoffbleiche bislang größte Beachtung geschenkt wurde. Eine weitere Erörterung dieses Punktes erfolgt in der Schlußbetrachtung.

Der Methoxylgehalt, der als Hinweis für das Vorliegen von Aromaten im Gesamtsystem betrachtet werden kann, nimmt ab 5 % Chlordosierung deutlich ab. Geht man davon aus, daß der Methoxylgehalt nur von den Methoxylgruppen der Aromaten herrührt, so würden ca. 16 von 100 monomeren Einheiten in den Hochpolymeren ( $MG \geq 10\,000$ ) als Aromaten vorliegen und ca. 8 von 100 in den niedermolekularen Substanzen ( $MG 500$  bis  $5\,000$ ).

Der Schwefelgehalt weist darauf hin, daß auch nach der Chlorierung ein großer Teil der Sulfonatgruppen erhalten bleibt. Bei Betrachtung der Hochpolymeren ( $>10\ 000$ ) läßt sich erkennen, daß mit steigender Chlordosierung der Sulfonatgehalt abnimmt. Aus dieser Tatsache kann man den Schluß ziehen, daß zuerst Lignosulfonate während der Bleiche herausgelöst werden, die einen relativ hohen Sulfonierungsgrad aufweisen. Wie später bei der Diskussion der IR-Spektren gezeigt wird, läßt sich die Wasserlöslichkeit der Abbauprodukte mit niedrigem Sulfonierungsgrad durch das vermehrte Auftreten von Carboxylgruppen erklären.

An den Fraktionen, die aus der Ablauge einer Bleiche bis 5 % Chlordosierung gewonnen wurden, wurde der chemische Sauerstoffbedarf (CSB in g O<sub>2</sub>/g Substanz) gemessen. Dieser Wert nahm mit steigendem Molekulargewicht von 0,92/MG 500-5 000) auf 1,03 (MG  $>10\ 000$ ) geringfügig zu.

Für aus Sulfitablauge isolierte Ligninsulfonate wurde hingegen ein Wert von 1,56 gemessen. Daraus ist zu folgern, daß bereits während der Chlorierung eine beträchtliche Oxidation stattfindet, die bewirkt, daß der weitere Sauerstoffverbrauch bis zur vollständigen Oxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O beträchtlich geringer ist. Die auf verschiedenen Wegen rechnerisch bestimmmbaren Sauerstoffanteile zeigten gute Übereinstimmung mit dem in Abbildung 7 gezeigten Modell der Ligninabbauprodukte.

In bezug auf die Hemmung nach Offhaus (1) verursachten die höheren chlorierten Abbauprodukte bei gleicher Konzentration (200 mg/l) eine stärkere Peptonhemmung.

#### 4.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Auswertung und Interpretation von IR-Spektren wird umso schwieriger, je komplexer die chemische Struktur der untersuchten Probe ist. In Verbindung mit dem IR-Spektrum eines aus Sulfitablauge isolierten Lignosulfonats und unter Einbeziehung der UV-spektralphotometrischen Untersuchungen, der Fraktionierungsprodukte sowie des Methoxyl- und Sulfonatgehalts lassen sich jedoch Aussagen über die aufgenommenen IR-Spektren machen, für die die in Abb. 4 dargestellten Spektren von Ligninsulfonat und Abbauprodukten beispielhaft sind. Das Lignosulfonat weist im Bereich zwischen  $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  den typischen aromatischen Fingerprint auf. Aus den IR-Spektren der Abbauprodukte ist zu erkennen, daß mit steigendem Chloreinsatz der aromatische Charakter verlorengeht. So ist der Fingerprint bei 1 % Chlordosierung noch erkennbar, bei 3 % schwach und ab 5 % lassen sich mittels IR-Spektroskopie keine Aromaten mehr nachweisen. Dieser Dearomatisierungsprozeß steht im engen Zusammenhang mit der Demethoxylierung, wie es die stetige Abnahme des Methoxylgehalts in Tabelle 1 aufzeigt.

Die intensive Bande bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , die im IR-Spektrum des Lignosulfonats nicht vorliegt, wird durch Carbonylschwingungen verursacht, wobei es sich um 1,3 Diketone oder um Mehrring-Chinone handelt. Bezüglich der Intensität der Bande war zu erkennen, daß bis 5 % Chlordosierung eine Verstärkung eintritt, und bei höherem Chlor-einsatz die Intensität wieder abnimmt. Die nachfolgende Bande bei  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , die schwach im Lignosulfonatspektrum auftaucht, wird auf Carboxyl- und/oder Carbonylschwingungen zurückgeführt. Da bei potentiometrischer und Polyelektrolyttitration ein bedeutend höherer Alkali- bzw. Polyelektrolytverbrauch zu verzeichnen ist als er den Sulfongruppen entspricht, kann man davon ausgehen, daß diese Banden den Carboxylschwingungen zuzuordnen sind.

Aus der wachsenden Intensität kann man schließen, daß die isolierten Ligninabbauprodukte mit steigender Chlordosierung stärker oxidiert werden und damit einen höheren Carboxylgehalt aufweisen. Da die Wasserlöslichkeit der Ligninabbauprodukte eine Funktion der Molekülgröße und der Anzahl der hydrophilen Gruppen ist, wird der geringere Sulfatgehalt der Fraktionen mit  $MG \geq 10\,000$  (Tabelle 2) durch den ansteigenden Carboxylgehalt kompensiert.

#### 4.3 UV-spektroskopische Untersuchungen

Die Abb. 5 zeigt die UV-Spektren der unfractionierten Substanzen aus den Chlorierungsabwässern in Abhängigkeit von der Chlordosierung. Es ist daraus deutlich zu entnehmen, daß die Intensität der typischen Ligninbanden bei 280 nm und 200 nm mit zunehmender Chlordosierung abnimmt. Eine daraus zu ziehende Schlußfolgerung ist, daß auch der aromatische Charakter der im Abwasser enthaltenen Substanzen verlorengeht.

#### 4.4 Schlußfolgerungen

In Abbildung 6 ist der bisher aufgeklärte Mechanismus der Ligninreaktionen während einer Chlorierung in schematischer Zusammenfassung wiedergegeben. Es erfolgt zunächst eine Substitution am Benzolkern, d.h. es wird wahrscheinlich in 7 und/oder 5-Stellung chloriert. Als Folgereaktion schließt sich eine Fragmentierung des Lignin-Makromoleküls unter Abspaltung der Seitenkette an. Weiterhin wird demethoxiliert und unter Oxidation am C3 und C4 des Kerns der aromatische Charakter aufgehoben. Die Oxidation verläuft schließlich unter Ringspaltung bis zur Stufe der Mono- oder Dicarboxylsäure. Es bleiben immer noch polymere Abbauprodukte erhalten, deren monomere Einheiten auf Grund der gesammelten Analysendaten in etwa die in Abbildung 7 gezeigte Struktur zugeschrieben werden kann. Daneben bleiben - wenn auch nur in geringem Umfang - aromatische Einheiten erhalten.

Zusätzlich entstehen niedermolekulare Verbindungen ( $\text{MG} > 500$ ), deren Anteil jedoch 20 % der insgesamt vorhandenen organischen Verbindungen nicht übersteigt.

Eine zunehmende Chlordosierung bewirkt folgende Veränderungen der nichtflüchtigen Abbauprodukte:

- a) Relative Abnahme der Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (10 000) zugunsten solcher mit mittleren bis niedrigen Molekulargewichten (500 - 5 000).
- b) Zunehmende Demethylierung und Abnahme des aromatischen Charakters.
- c) Zunahme des organisch gebundenen Chlors in allen Fraktionen.
- d) Zunahme des Carbonyl- und Carboxylgehalts.
- e) Zunahme des mit Ether extrahierbaren Anteils.

## 5. Chlorbilanz

Bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus zwischen Chlor und Restlignin wurde schon darauf hingewiesen, daß sowohl Substitutions- als auch Oxidationsreaktionen stattfinden. Welcher der beiden Reaktionstypen bevorzugt abläuft, ist abhängig von der eingesetzten Chlormenge, Temperatur, pH-Wert, Stoffkonsistenz und nicht zuletzt von der jeweiligen Konstitution des Restlignins im ungebleichten Zellstoff. Aus den Untersuchungen von Grangaard (2) und Kempf (3) geht hervor, daß mit steigender Chlordosierung Oxidationsreaktionen anteilmäßig bevorzugt werden, und zwar erhöht sich der Anteil linear von 40 auf 60 % bei Chlordosierungen zwischen 1 - 12 % bezogen auf otro Stoff. Bei Oxidationsreaktionen entsteht aus dem eingesetzten Chlor vollständig Chlorid, dagegen wird bei Substitutionsreaktionen die Hälfte des Chlors organisch gebunden, die andere Hälfte liegt als Chlorid vor. Gesetzt den Fall, daß zu gleichen Anteilen

Substitution und Oxidation stattfinden, so würden 25 % des eingesetzten Chlors organisch gebunden und 75 % gehen in die reduzierte Form des Chlorids über. Bei dieser theoretischen Betrachtung, die als Richtwert angesehen werden kann, wurden die möglichen Additionsreaktionen des Chlors an vorliegenden Doppelbindungen im Ligningerüst nicht berücksichtigt. Weiterhin kann man nicht ausschließen, daß bestimmte chlorierte organische Verbindungen wieder durch Folgereaktionen von anderen nucleophilen Reaktanden z.B.  $\text{OH}^-$  substituiert, d.h. dechloriert werden. Der Grad der Übereinstimmung dieser theoretischen Betrachtungen mit experimentell gefundenen Werten ist aus der Abbildung 8 zu entnehmen. Die Chlorbilanz bezieht sich auf 7 % Chlor-dosierung bzw. 70 kg Chlor pro Tonne Zellstoff. Nach Ablauf der Chlorierung liegen 77,1 % des eingesetzten Chlors als anorganisches Chlor vor, 75,7 % in der Säureform und 1,4 % als Salz. Der hohe Gehalt an Salzsäure bzw. der geringe Anteil an Salzen lässt sich auf die intensive Zellstoffwäsche (Entfernung von Magnesium-, Kalium- oder Natriumionen) vor der Chlorierung zurückführen. 20,6 % wurden als organisch gebundenes Chlor ermittelt, wobei 16,3 % in den isolierten Abbauprodukten der Bleicherei-abwässer enthalten waren; der Restbetrag von 4,3 % ist in dem nicht herausgelösten Restlignin kovalent gebunden. Diese chlorierten Substanzen werden bei den nachfolgenden Bleichstufen (Alkaliextraktion, Hypochlorit-, Chlordioxid) herausgelöst. Dabei kann zum einen, besonders im alkalischen Medium (Alkaliextraktion und Hypochloritstufe), eine De-chlorierung stattfinden, zum anderen ist aber auch eine weitere Chlorbindung in der Chlordioxidstufe möglich. Nach Addition des experimentell ermittelten anorganischen und organischen Chlors verbleibt noch ein Restbetrag von 2,3 %. Auf dieses Beispiel bezogen wären es 1,61 kg Chlor, die an die anfallenden 16,5 kg flüchtigen organischen Substanzen kovalent gebunden sein müssen.

Es sei aber betont, daß letzterer Wert eine rein rechnerische Größe darstellt und nicht auf analytischem Wege ermittelt wurde.

In der Tabelle ist zusätzlich der Anteil des organisch gebundenen Chlors in der Bleichereiablauge der C-Stufe eines Sulfatzellstoffes angeführt. Daß hier bedeutend weniger (etwa um den Faktor 4) organisch gebundenes Chlor anfällt, liegt darin begründet, daß während der Chlorierung weniger Restlignin aus dem Sulfatzellstoff herausgelöst wird, was wiederum auf die sehr viel geringere Hydrophilität (keine Sulfonatgruppen) zurückzuführen ist.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten danken wir der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. sowie dem Verband Deutscher Papierfabriken e.V..

Literatur

- 1) Offhaus, R.  
Abwasserbewertung mit Hilfe von Toxizitäts-Belebtschlammversuchen  
Z.f.Wasser- u. Abwasserforschung 2, 171-179 (1969) Nr. 5
- 2) Grangaard, D.H.  
Bleaching I. The Chlorination of Pulp  
Tappi 39, 270-276 (1956) Nr. 5
- 3) Kempf,A.W. und Dence,C.W.  
Structure and Reactivity of Chlorlignin. II.  
Alkaline Hydrolysis of Chlorinated Kraft Pulp  
Tappi 53, 864-865 (1970) Nr. 5

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1: Ausbeute, Aufschlußgrad (Kappazahl) und Weißgrad der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Chlordosierung
- Abb. 2: Schema des Analysenganges und der Analysenmethoden
- Abb. 3: Änderung der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit von der Chlordosierung
- Abb. 4: IR-Spektren von Lignosulfonat (isoliert aus Sulfitablaage) und Ligninabbauprodukten (Chlordosierung: 7 %)
- Abb. 5: UV-Spektren von Abbauprodukten in Abhängigkeit von der Chlordosierung
- Abb. 6: Reaktionen des Lignins in der Chlorierungsstufe
- Abb. 7: Monomerer Baustein eines Ligninabbauprodukts nach der Chlorierung
- Abb. 8: Cl<sub>2</sub>-Bilanz nach der C-Stufe

Kappazahl

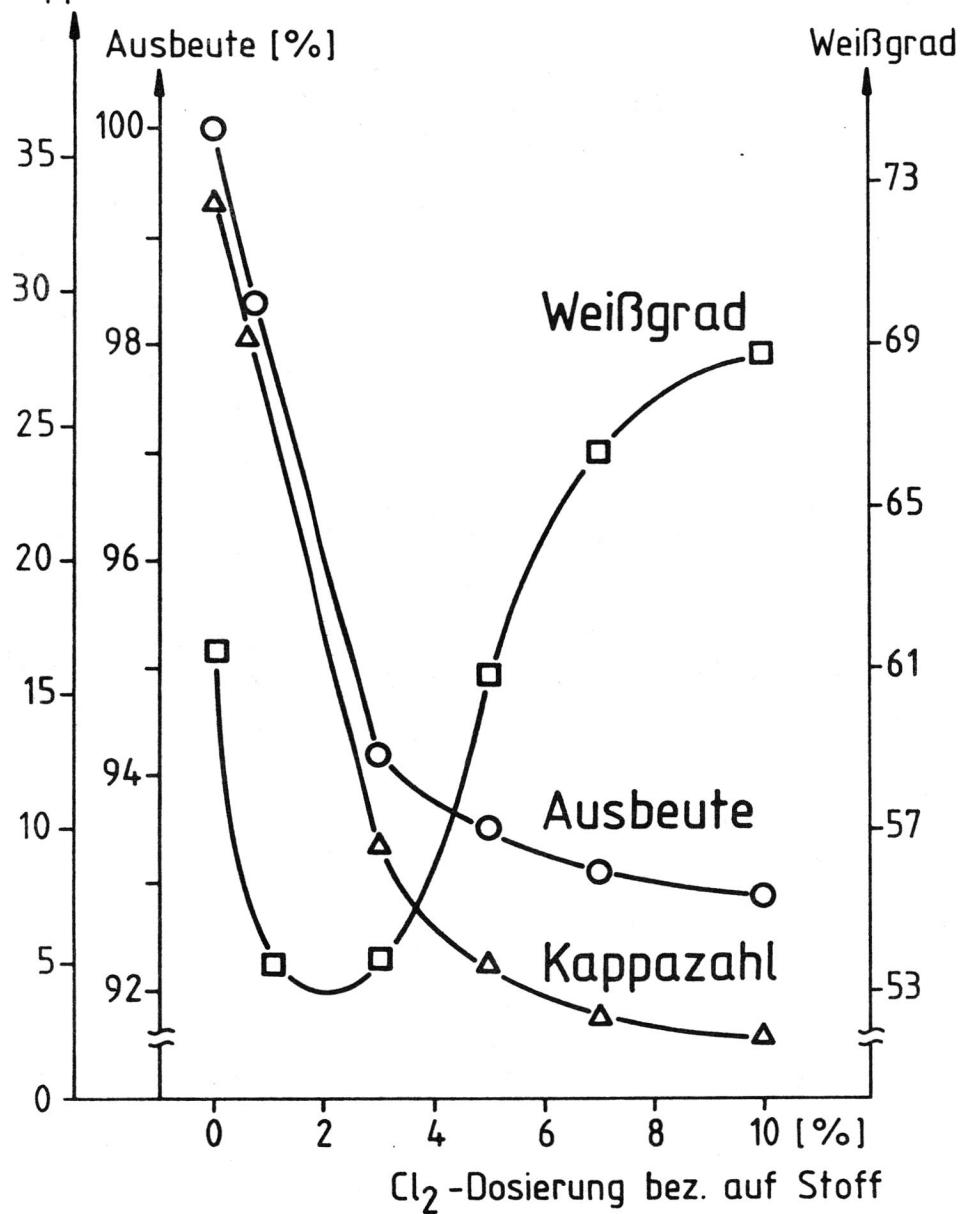
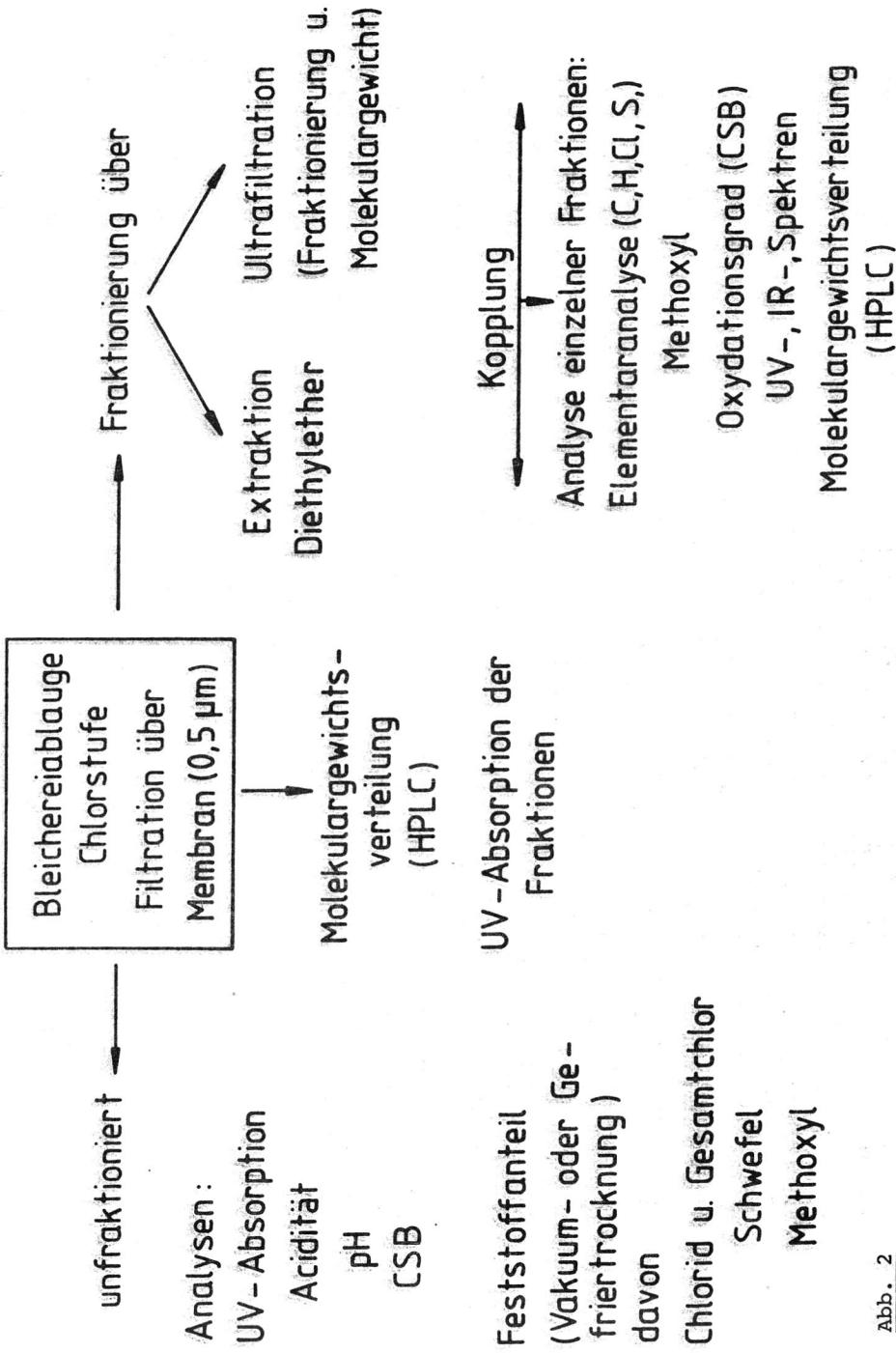


Abb. 1



kg/t Zellstoff

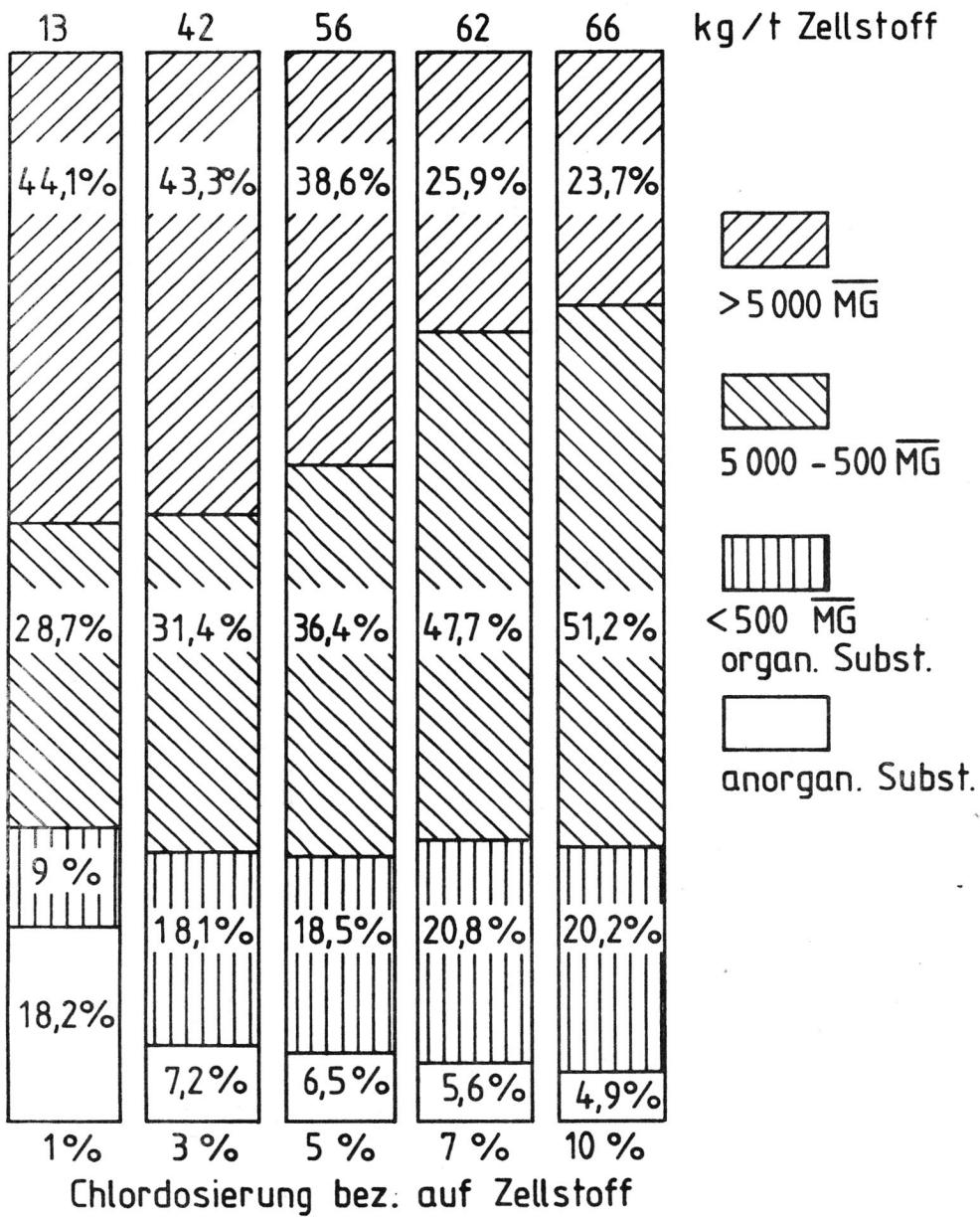
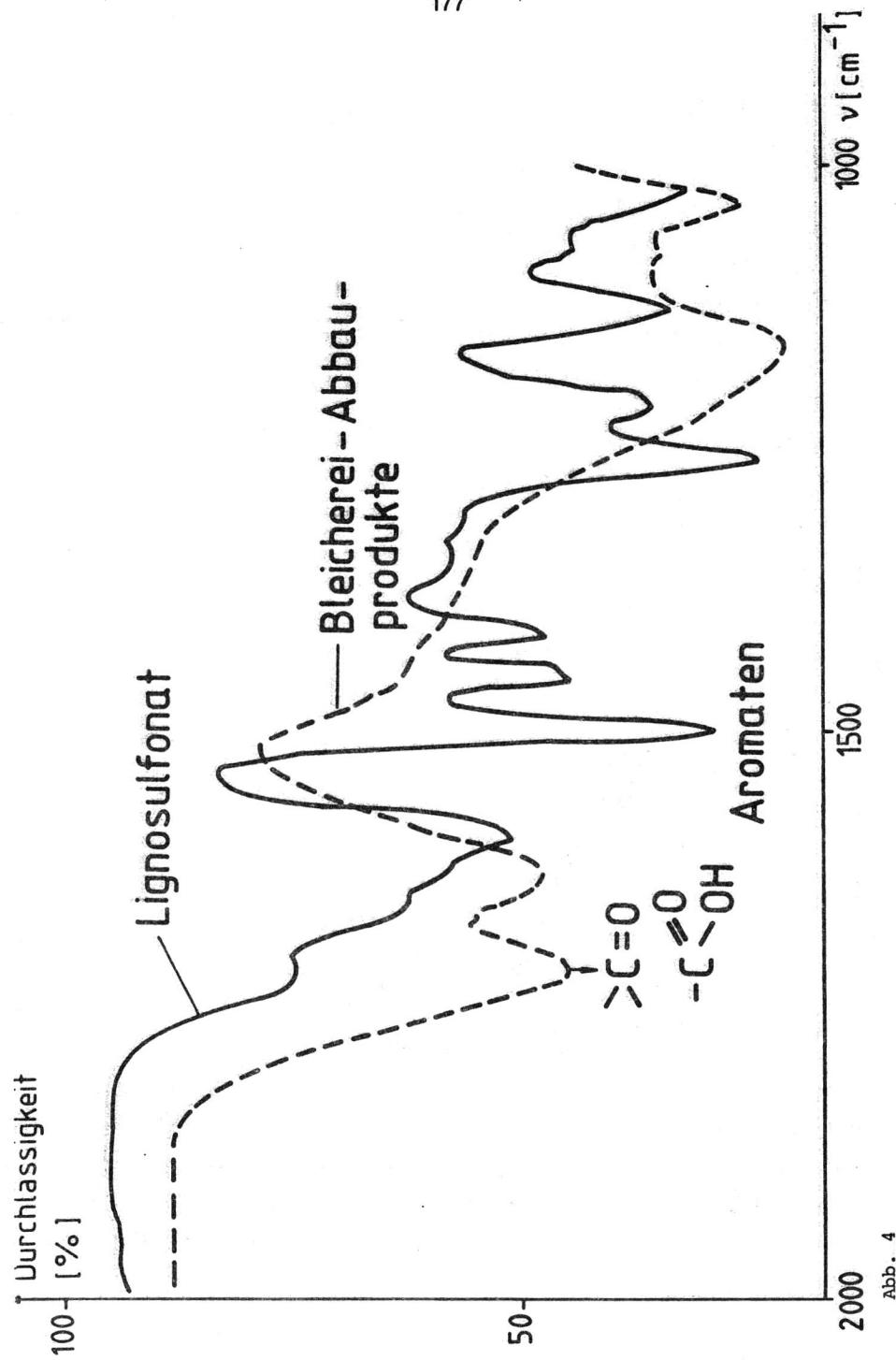


Abb. 3



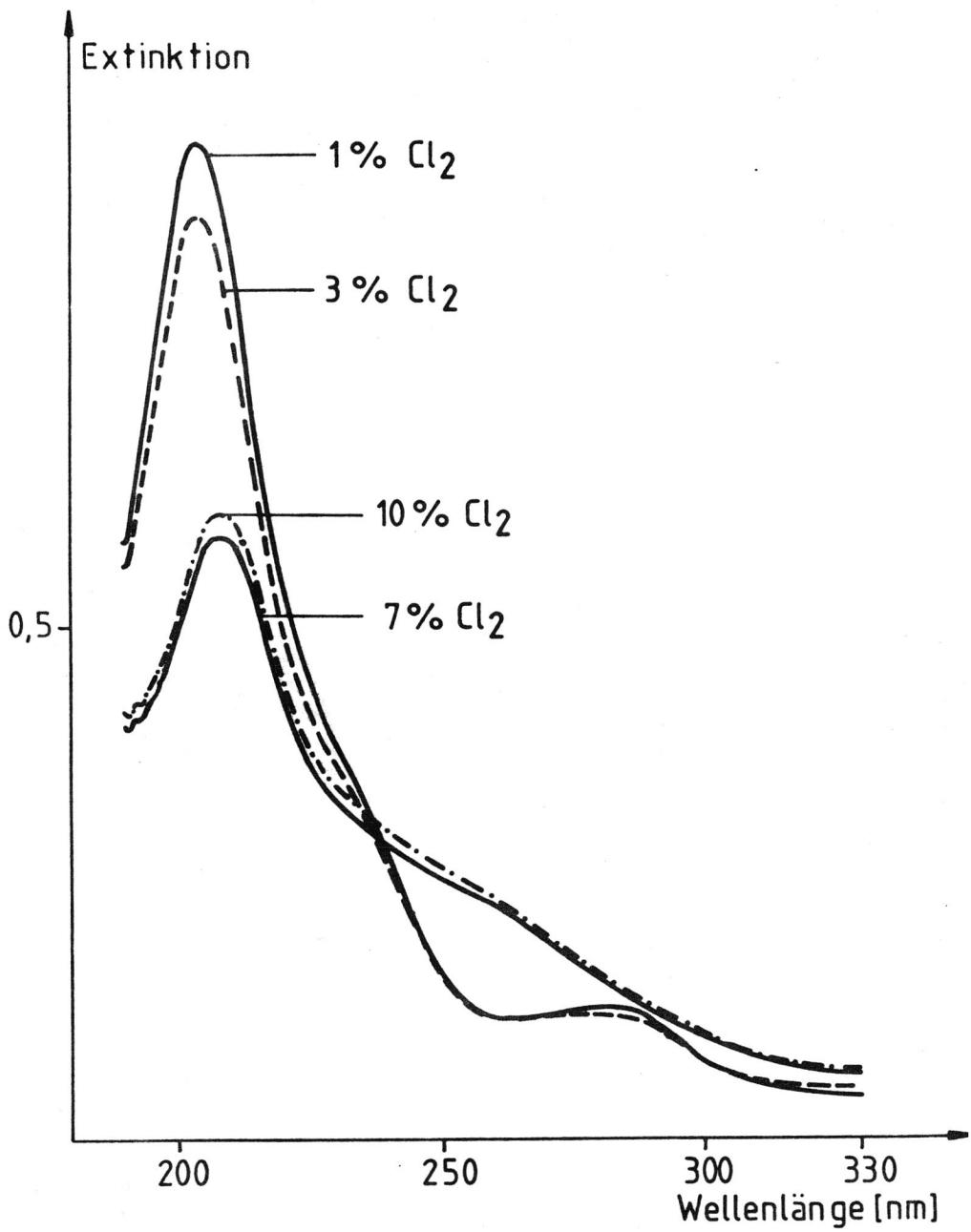


Abb. 5

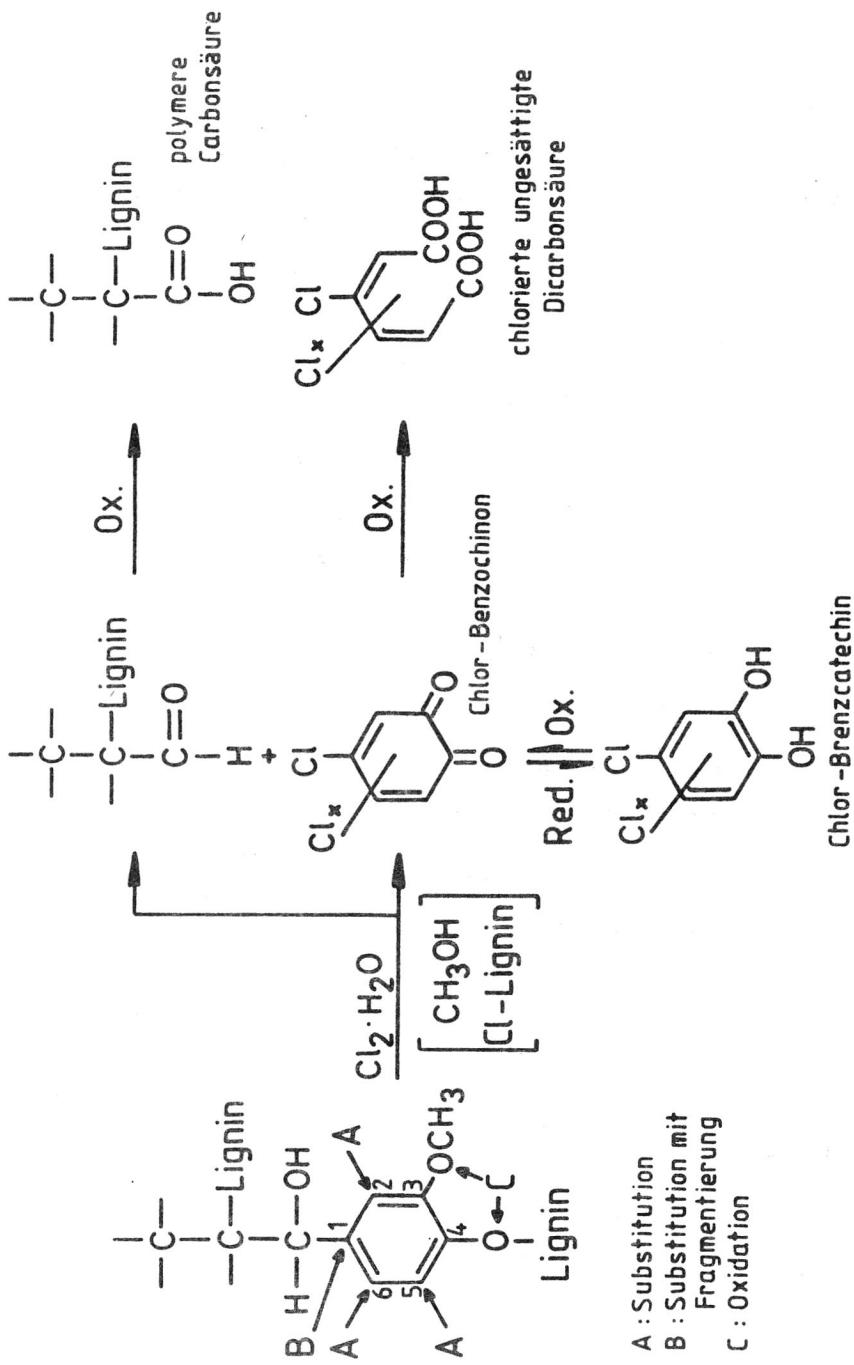
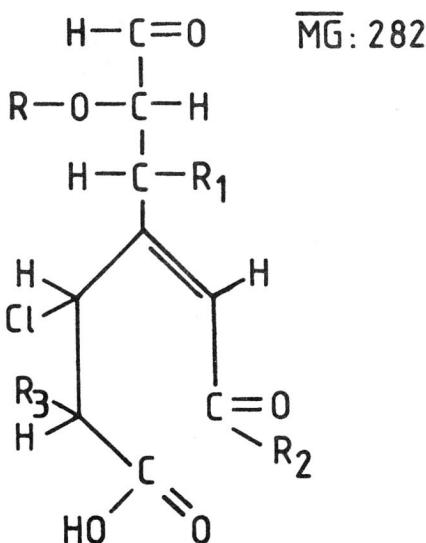


Abb. 6



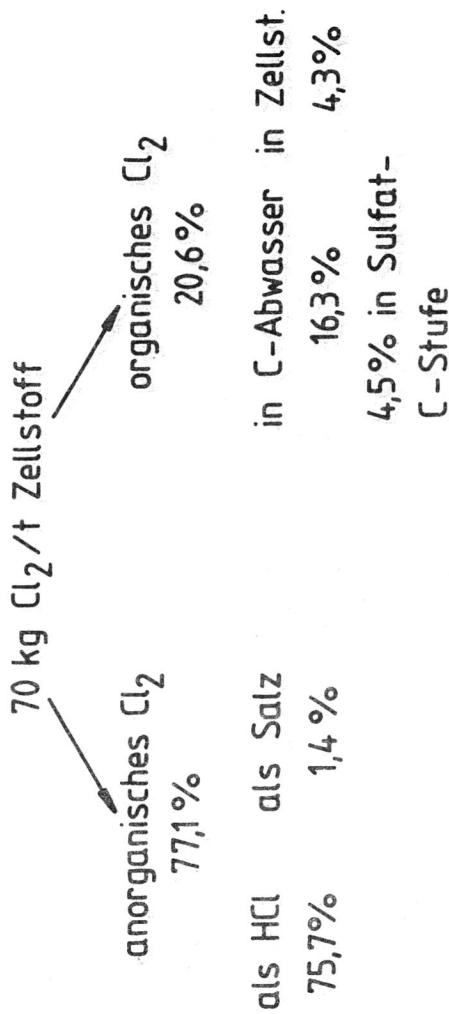
$R$  : Chlorlignin

$R_1$  :  $-SO_3H$ ;  $-H$ ;  $\approx O$

$R_2$  :  $-H$ ;  $-OCH_3$ ;  $-OH$

$R_3$  :  $-H$ ;  $-Cl$

### Cl<sub>2</sub>-Bilanz nach der C-Stufe 1)



Restbetrag: 2,3% : flüchtige chlorierte organ. Substanzen

- 1) Fichte-Mg-bisulfit; Kappazahl: 34 Ausbeute: 94,5 %  
Bleichbedingungen: 7% Cl<sub>2</sub>; 20°C; 1h Kappazahl: 4

TAB. 1: Charakterisierung gelöster nichtflüchtiger Zellstoffbestandteile in Abhängigkeit der Chlordosierung

Chlordosierung bezogen auf otro Zellstoff %	gelöste nicht- flüchtige Bestand- teile bez. auf 100 g otro Stoff In g	Aschege- halt in %	Charakterisierung der gelösten nichtflüchtigen Anteile			Gesamt- Schwefelgehalt In %
			Gesamtschlör In %	Chlorgehalt anorg. Chlor als Cl In %	Methoxygehalt org. gebundenes Chlor in % 1)	
1	1,3	18,2	14,8	6,1	8,7	4,0
3	4,2	7,2	16,8	3,5	13,3	3,0
5	5,6	6,5	17,6	3,0	14,6	1,3
7	6,2	5,6	19,9	1,4	18,5	0,9
10	6,6	4,9	21,5	1,2	20,3	0,8
						3,7

1) Differenz Gesamtschlör - anorg. Chlor

TAB. 2: Analyse der Fraktionen

Cl <sub>2</sub> -Dosierung bezogen auf Stoff %	MG-Ausschlussbereich	Fraktionen		C1 S	Gehalt in % OCH <sub>3</sub>	Substitutionsgrad		
		C1	S			-Cl	-SO <sub>3</sub> H	-OCH <sub>3</sub>
1	- 10 000	13,1	5,4	-	1,0	0,47	-	-
	- 5 000	11,6	-	-	0,9	-	-	-
	- 500	13,0	3,0	-	1,0	0,26	-	-
3	Permeat 500	21,0	-	-	-	-	-	-
	- 10 000	14,2	3,1	4,1	1,1	0,27	0,37	-
	- 5 000	13,5	-	3,3	1,0	-	0,30	-
5	Permeat 500	11,1	4,2	2,6	0,9	0,37	0,23	-
	- 10 000	16,5	2,6	1,6	1,3	0,22	0,15	-
	- 5 000	17,2	3,4	-	1,4	0,29	-	-
7	Permeat 500	17,4	3,6	1,0	1,4	0,47	0,09	-
	- 10 000	22,6	3,4	0,25	-	-	-	-
	- 5 000	-	-	-	-	-	-	-
10	Permeat 500	22,9	4,2	0,35	-	-	-	-
	- 10 000	23,0	1,8	1,6	1,8	0,15	0,15	-
	- 5 000	18,5	-	-	1,5	-	-	-
10	Permeat 500	21,0	3,6	0,9	1,6	0,31	0,08	-
	- 10 000	24,0	3,9	0,3	-	-	-	-
	- 5 000	-	-	-	-	-	-	-



## ANWENDUNG DER AOX-METHODE ZUR ERFASSUNG ORGANISCHER HALOGENVERBINDUNGEN IN ABWÄSSERN

M. Schnitzler, Karlsruhe

Für die summarische Analyse der organischen Halogenverbindungen werden in der Literatur zahlreiche Verfahren vorgeschlagen. Sie unterscheiden sich vor allem in der jeweils angewendeten Anreicherungsmethode.

Über eine Anreicherung der organischen Wasserinhaltstoffe durch Ausblasen erhält man das ausblasbare (engl.: purgable) organisch gebundene Halogen POX,

durch Flüssig-Flüssig-Extraktion das extrahierbare organisch gebundene Halogen EOX

und durch Adsorption das adsorbierbare organisch gebundene Halogen AOX.

Bislang liegen keine Ergebnisse vergleichender Untersuchungen an Oberflächen- oder Abwässern vor, nach denen man einen der drei Parameter POX, EOX oder AOX wegen seiner besonderen hygienischen Bedeutung bevorzugen sollte. Erstes Ziel summarischer Analysen muß daher sein, die organischen Halogenverbindungen möglichst vollständig zu erfassen.

Bei der AOX-Methode werden die organischen Wasserinhaltstoffe aus der sauren, nitrathaltigen Probenlösung auf Aktivkohle adsorbiert. Die beladene Aktivkohle wird abfiltriert und zur vollständigen Abtrennung von anorganischem Chlorid mit Nitratlösung behandelt. Anschließend wird die beladene Kohle im Sauerstoffstrom verbrannt und die dabei entstandenen Halogenide als Chlorid direkt mikrocoulometrisch erfaßt /1,2,3/. Untersuchungen an zahlreichen

Wässern haben gezeigt, daß mit der AOX-Methode die organischen Halogenverbindungen erheblich weitergehend erfaßt werden als mit einer Flüssig-Flüssig-Extraktion. Ganz besonders gilt dieser Sachverhalt für die nichtflüchtigen Verbindungen in Zellstoffabwässern, in denen über die EOX-Analyse, durchgeführt nach einem DIN-Entwurf /4/, zwischen etwa 0,5 und 2 % der mit der AOX-Methode erfaßten Menge an organisch gebundem Halogen gefunden wurden /5, 6/. Bei der gemeinsamen Bestimmung von flüchtigen und nichtflüchtigen Verbindungen in Zellstoffabwässern steigt dieser Prozentsatz geringfügig auf etwa 5 % an.

Ausgehend von den beschriebenen Beobachtungen erscheint es daher zweckmäßig, die AOX-Werte zur Beurteilung von Abwässern heranzuziehen. Bei der AOX-Bestimmung kann die Vollständigkeit der Anreicherung unter anderem folgendermaßen überprüft werden /7, 8/:

1. Über eine Messung des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs DOC vor und nach der Anreicherung erhält man ein Maß für den Anreicherungsgrad bezüglich der gesamten organischen Substanz.
2. Durch eine wiederholte Adsorption im Filtrat nach der ersten Adsorption mit frischer Kohle kann man das Ausmaß der Anreicherung für die organischen Halogenverbindungen überprüfen und schließlich auch die Gesamtkonzentration TOX berechnen /6/.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß bei Einhaltung der Randbedingungen der AOX-Analyse in der Regel über 90 % der gesamten organischen Substanz bereits im ersten Adsorptionsschritt erfaßt werden /3/. Bei der AOX-Analyse von verschiedenen Abwässern aus der chemischen Industrie lag die im zweiten Adsorptionsschritt noch erfaßte Menge an organisch gebundenem Halogen unter der Nachweisgrenze.

Bei Zellstoffabwässern wurden in der zweiten Adsorptionsstufe maximal 10 % der insgesamt erfaßten Menge an organisch gebundenem Halogen gefunden. Eine rechnerische Überprüfung ergab dabei, daß die Summe der in der ersten und zweiten Adsorptionsstufe erfaßten Menge an organisch gebundenem Halogen dem gesamten organisch gebundenen Halogen TOX entsprach /6/.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die flüchtigen und nicht-flüchtigen Verbindungen entweder über den POX allein oder eine Kombination von POX und AOX erfaßt werden können /6/. Die Anwendung der Kombination im POX und AOX ist vor allem dann zweckmäßig, wenn suspendierte Feststoffe für eine getrennte Untersuchung abgetrennt werden sollen /6, 9/.

Über eine Anreicherung der organischen Wasserinhaltsstoffe durch Adsorption an Aktivkohle erfaßt man auch die organischen Schwefelverbindungen /10/. Nach folgendem Konzept können daher Wässer gemeinsam auf ihren Gehalt an organisch gebundenem Halogen und Schwefel untersucht werden /6/.

1. Anreicherung der organischen Wasserinhaltsstoffe auf einer schwefel- und halogen- sowie aschearmen Aktivkohle.
2. Verdrängung der störenden Chlorid- und Sulfationen durch Nitrat.
3. Verbrennung der beladenen Aktivkohle im Sauerstoffstrom.
4. Ionenchromatographische Detektion der gebildeten Halogenide und von Sulfat.

Unter Verwendung einer Aktivkohle, die aus verkoktem Zucker hergestellt worden war, wurden verschiedene Wässer untersucht. Nach den dabei erhaltenen Ergebnissen erscheint es

zweckmäßig, zur weitergehenden Beschreibung und Beurteilung organischer Wasserinhaltsstoffe sowohl das organisch gebundene Halogen als auch den organisch gebundenen Schwefel in Wässern zu ermitteln. Mit Hilfe der vorgestellten Methode kann dies zeitsparend in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.

Literatur

- /1/ Kühn, W.: Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohle.  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1974.
- /2/ Engler-Bunte-Institut: Analytische Erfassung von organischen Halogenverbindungen in Wässern.  
Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls Wasserchemie der Universität Karlsruhe (TH) 15, (1980), 115 - 190.
- /3/ Sander, R.: Untersuchungen zum optimalen Einsatz von Chlor bei der Aufbereitung von Oberflächenwässern.  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1981.
- /4/ DIN: Entwurf - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX) (H 8), DIN 38409 Teil 8.  
Beuth Verlag, Berlin, 1982.
- /5/ Kühn, W.: Chlorkohlenwasserstoffe im Grundwasser - Probleme und Maßnahmen.  
Wiener Mitteilungen 51, (1983), V 1 - V 28.
- /6/ Schnitzler, M.; Lévay, G.; Kühn, W.; und Sontheimer, H.: Zur summarischen Erfassung organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in Wässern.  
Vom Wasser 61, (1983), im Druck.
- /7/ Sontheimer, H. und Schnitzler, M.: EOX oder AOX ? - Zur Anwendung von Anreicherungsverfahren bei der analytischen Bestimmung von chemischen Gruppenparametern.  
Vom Wasser 59 (1982), 169 - 179

- /8/ Schnitzler, M.: Control - Methods for the Enrichment of Organic Water Pollutants by Adsorption onto Activated Carbon in the Determination of Adsorbable Organic Sulphur (AOS).  
Proceedings of Working Party 8, Cost Project 64 B  
bis, Voorburg, The Netherlands, March 1983.
- /9/ Schnitzler, M. und Piet, G.J.: Guidelines for the Determination of Adsorbable Organic Halogen in Waters.  
Proceedings of Working Party 8, Cost Project 64 B  
bis, Voorburg, The Netherlands, March 1983.
- /10/ Schnitzler, M. und Sontheimer, H.: Eine Methode zur Bestimmung des gelösten organisch gebundenen Schwefels in Wässern (DOS).  
Vom Wasser 59, (1982), 159 - 167.

## ERFAHRUNGEN MIT DEN SUMMENPARAMETERN AOX UND EOX

W. Christmann und M. Erzmann

1. Einleitung

Bei der Analyse von Organohalogenverbindungen im Zellstoff-abwasser können gaschromatographisch nur wenige Einzelverbindungen bestimmt werden. Zur Erfassung möglichst vieler Organohalogenverbindungen stehen die summarischen Bestimmungsmethoden AOX und EOX zur Verfügung.

EOX bezeichnet dabei die unter den Analysenbedingungen extrahierbaren -, AOX die an Aktivkohle adsorbierbaren Organohalogenverbindungen.

2. EOX

Die als DIN-Entwurf vorliegende EOX-Methode beinhaltet folgende Arbeitsschritte:

- zweistufige Extraktion mit n-Pentan und Diisopropylether in speziellen Meßkolben mit Magnetrührern
- Abtrennung des Extrakts und
- Verbrennung in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme nach Wickboldt

Das entstehende Chlorid wird coulometrisch oder mit einer ionensensitiven Elektrode bestimmt.

Besondere Schwierigkeiten bei der Anwendung der EOX-Methode für Zellstoffabwässer ergeben sich durch die unvollständige Phasentrennung zwischen Extraktionsmittel und Wasser. Selbst nach einer Standzeit von 30 min konnte keine Verbesserung erreicht werden. Für die Rückgewinnung des eingesetzten Extraktionsmittels werden folgende Schritte erforderlich:

- gemeinsame Zentrifugation (3000 U/min, +4°C) der Emulsionen beider Extraktionsschritte
- nach Abtrennung des Wassers, Restentwässerung mit 15 - 20 g Natriumsulfat
- Nachwaschen des Natriumsulfats mit frischem Extraktionsmittel.

Allerdings konnte auf diese Art nur 40 % der eingesetzten Extraktionsmittel zurückgewonnen werden. Eine Verdünnung des Abwassers mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:4; 1:5 und 1:10 brachte ebenfalls keine erkennbare Verbesserung von Phasentrennung und Rückgewinnung. Es wurden jedoch in Abhängigkeit der Verdünnungen unterschiedliche Konzentrationen gemessen, Bei allen weiteren Untersuchungen wurde deshalb nur noch mit der unverdünnten Probe gearbeitet; im routinemäßigen Betrieb sind etwa 6 - 8 Messungen pro Tag möglich.

Da die Flüssig-Flüssig-Extraktion sowohl bei der Einzelstanzanalytik mittels Gaschromatographie (GC) als auch bei der EOX-Analyse Anwendung findet, lag es nahe, EOX-Extrakte gaschromatographisch zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde Chloroform aus EOX-Extrakten von fünf 24-h-Mischproben eines hochbelasteten Teilstromes und des Gesamtlaufes einer Zellstofffabrik mit GC-ECD bestimmt. Im Abwasserteilstrom betrug der Chloroformanteil 29 - 50 %, im Gesamtlauf wurden 17 - 24 % gemessen.

Somit konnte nachgewiesen werden, daß Chloroform in beachtlichem Maße durch den EOX erfaßt wird und im Fall des Zellstoffabwassers eine wichtige Einzelsubstanz im Abwasser ist. Daran anschließend war natürlich zu fragen, inwieweit das Analysenergebnis durch Ausgaseffekte während der Probenvorbehandlung verfälscht wird. Hierzu wurde eine Stichprobe mit einem Chloroformanteil von 23 % des EOX in einer 5 l Glasflasche lange und kräftig geschüttelt, der Gasaustausch mit der Außenluft war sichergestellt. Der EOX-Wert konnte auf diese Weise um 5 % gesenkt werden. In einem zweiten Versuch wurde die Stichprobe über einen Ablaßhahn in ein 90 cm tiefer stehendes Becherglas umgefüllt. Hier reduzierte sich durch Ausgasen der Leichtsieder der EOX-Wert um 12 %.

Da die gemessenen Werte sich im Größenbereich der Meßgenauigkeit der EOX-Methode befinden, wurde der Probenhandhabung für die EOX-Bestimmung keine spezielle Aufmerksamkeit im Fall des Zellstoffabwassers gewidmet (siehe auch 4).

### 3. AOX

Die Durchführung der AOX-Methode erfolgt mit dem vom Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe entwickelten Standardverfahren:

- 100 ml der Wasserprobe werden mit 50 mg Aktivkohle und 5 ml Nitratlösung versetzt. Der pH-Wert wird auf 3 bis 3,5 eingestellt. Danach wird die Probe 1 - 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt.
- Die beladene Aktivkohle wird abfiltriert und zur weiteren Entfernung von anorganischem Chlorid mit Nitratlösung und destilliertem Wasser gewaschen.

- Anschließend wird die Kohle mit dem Filter bei 1000°C im Sauerstoffstrom verbrannt.
- Die Verbrennungsgase werden im Argonstrom in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und die Chloridionen indirekt coulometrisch bestimmt.

Das beschriebene Standardverfahren schreibt eine Begrenzung auf DOC-Gehalte von höchstens 10 mg/l vor. Da Zellstoffabwasser bis zu mehreren hundert mg DOC/l enthalten kann, ist eine Verdünnung der Probe notwendig. Außerdem wird bei einer nur geringen Verdünnung des Zellstoffabwassers durch die hohen AOX-Konzentrationen das coulometrische Meßsystem überlastet und die Zeitdauer für den Meßvorgang bis zur Re-Equilibrierung der Zelle unvertretbar verlängert.

Um einen generell anwendbaren Verdünnungsgrad zu ermitteln, wurde eine Abwasserprobe in den Verdünnungen 1:100, 0,5:100 und 0,2:100 der AOX-Bestimmung unterworfen.

Tab. Nr. 1: Untersuchungen zum Einfluß einer Abwasserverdünnung auf die AOX-Konzentration

Verdünnung	AOX (mg/l)			Mittelwert mg/l
	1	2	3	
1 :100	251	244	-	248
0,5:100	242	238	248	243
0,2:100	243	241	-	242

Wie Tabelle Nr. 1 zeigt, stimmen die gefundenen Werte gut überein. Die zu untersuchenden Zellstoffproben werden daher je nach zu erwartender Belastung verdünnt. Damit können bis

zu 20 Messungen pro Tag durchgeführt werden. Anschließend ist eine Reinigung und Regenerierung der Meßeinrichtung notwendig.

Um die Vollständigkeit der Adsorption zu überprüfen, wurden bei einer hochbelasteten Abwasserprobe sowohl 50 mg als auch 100 mg Aktivkohle zur Adsorption eingesetzt.

Tab. Nr. 2: Abhängigkeit des AOX-Wertes von der eingesetzten Aktivkohlemenge  
Zellstoffabwasser, Verdünnung 1:1000

Aktivkohlemenge	AOX (mg/l)	Mittelwert (mg/l)
50	231,0 235,5	233,0
100	221,8 240,0	231,8

Wie Tab. 2 zeigt, ist bei der vorgenommenen Verdünnung der Einsatz von 50 mg A-Kohle ausreichend. Es können einer Menge von 23 µg Chlorid entsprechende Organohalogenverbindungen, was einem hochbelasteten Zellstoffabwasser entspricht, problemlos adsorbiert werden.

Um den Einfluß von anorganischem Chlorid auf den AOX-Wert zu bestimmen, wurden zu der verdünnten Abwasserprobe (100 ml) vor dem Schütteln verschiedene Mengen anorganisches Chlorid zudotiert.

Tab. Nr. 3: Einfluß von anorganischem Chlorid auf den AOX-Wert Zellstoffabwasser, Verdünnung 1:1000

Zugabe von anorgan.- Chlorid	AOX (mg/l)	Mittelwert (mg/l)
ohne Zusatz	206,1 204,2	205,2
6 mg $\cong$ 60 mg/l Probe	198,1 217,1	207,9
30 mg $\cong$ 300 mg/l Probe	300,0 255,0	281,5
30 mg nachgewaschen mit Nitratlös.	206,0 220,0	213,4

Wie aus der Tabelle Nr. 3 ersichtlich ist, hat eine Konzentration von 60 mg/l Cl<sup>-</sup> in der Probe keinen Einfluß auf die meßbare AOX-Konzentration. 300 mg/l wirken störend, können aber mit Nitratlösung ausgewaschen werden.

#### 4. Präzision der EOX- und AOX-Methode

Zur Untersuchung der Präzision wurden an 9 Teilvolumina einer Probe der EOX-Wert und an zehn anderen Teilvolumina einer Probe der AOX-Wert bestimmt.

Tab. Nr. 4: Untersuchungen zur Präzision der EOX-Methode

Probennummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EOX ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	2490	2040	2410	2460	2640	2490	2640	3210	2640
Mittelwert und Variationskoeffizient	2560 $\pm$ 12 %								

Tab. Nr. 5

Probennummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AOX ( $\text{mg}/\text{l}$ )	187,7	195,0	224,5	202,5	198,0	195,0	206,0	204,2	198,7	217,1
Mittelwert und Variationskoeffizient	202,9 $\pm$ 5 %									

Bei der EOX-Bestimmung ergibt sich somit ein Variationskoeffizient von 12 %, bei der AOX-Bestimmung einer von 5 %.

##### 5. Wiederfindungsrate bei EOX und AOX

Zur Untersuchung der Wiederfindungsrate wurden verschiedene Zellstoffabwasserproben mit organisch gebundenem Chlor aufgestockt. Verwendet wurde dazu 1,1,1-Trichlorethan als Repräsentant der neutralen, leichtflüchtigen Stoffe und Parachlorphenol für die Gruppe der schwach sauren, schwerflüchtigen Substanzen.

Um mögliche Matrixeffekte im Zellstoffabwasser zu bestimmen, wurden die gleichen Aufstockungen an destilliertem Wasser vorgenommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6, 7 und 8 dargestellt.

Tab. Nr. 6: Untersuchungen zur Wiederfindung mit EOX  
 Aufstockung mit Parachlorphenol um 3,5 mg Cl/1  
 Aufstockung mit 1,1,1-Trichlorethan um 3,2 mg Cl/1

	EOX ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Wiederfindungs- rate %
Ausgangskonzentration	2890	
Nach Aufstockung mit Parachlorphenol	4430	44
Nach Aufstockung mit 1,1,1-Trichlorethan	4450	50

Tab. Nr. 7: Untersuchungen zur Wiederfindung mit AOX  
 Aufstockung mit Parachlorphenol um 530 mg Cl/1  
 Aufstockung mit 1,1,1-Trichlorethan 522 mg/Cl/1

	AOX (mg/l)	Wiederfindungs- rate %
Ausgangskonzentration	200	
Nach Aufstockung mit Parachlorphenol	718	99
Nach Aufstockung mit 1,1,1-Trichlorethan	577	71

Tab. Nr. 8: Ergebnisse der Untersuchungen mit destilliertem Wasser

	Parachlorphenol	1,1,1-Trichlorethan
Wiederfindungsrate EOX	54 %	48 %
Wiederfindungsrate AOX	99 %	70 %

Während mit dem EOX-Verfahren unabhängig von der eingesetzten Substanz nur rund 50 % wiedergefunden werden, ist für die AOX-Methode eine deutliche Unterscheidung feststellbar.

1,1,1-Trichlorethan, als leichtflüchtige Substanz wird zu etwa 70 %, das schwerflüchtige Parachlorphenol zu 99 % wiedergefunden. Matrixeffekte waren in den verwendeten Zellstoffabwässern nicht gegeben.

Für eine differenzierte Aussage zur Erfassung leichtflüchtiger Substanzen wurden verschiedene Lösungen angesetzt und der Gehalt an organisch gebundenem Chlor als EOX und AOX bestimmt. Die Wiederfindung für die untersuchten Substanzen ist in Tabelle Nr. 9 aufgezeigt.

Tab. Nr. 9: Untersuchungen zur Wiederfindung mit EOX und AOX

Substanz		Siedepunkt °C	Molekulargewicht	Wiederfindungsrate (%)	
				AOX	EOX
Dichlormethan	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	85	7	58
Chloroform	$\text{CHCl}_3$	62	119	57	34
1,1,1-Trichlorethan	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	74	133	70	48
1,2,2-Trichlorethylen	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	87	132	97	-
Tetrachlormethan	$\text{CCl}_4$	76	154	86	80
1,2-Dichlorethan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	84	99	54	75
Dichlormonobrommethan	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	90	164	79	90
Dibrommonochlormethan	$\text{CHClBr}_2$	120	208	91	100
Tetrachlorethylen	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	121	166	98	35

Eine eindeutige Beziehung zwischen Wiederfindung, Molekulargewicht, Siedepunkt oder Chlorierungsgrad lässt sich für beide Methoden nicht angeben. Es ist aber aus Tabelle 9 ersichtlich, daß die Einzelsubstanzen quantitativ sehr unterschiedlich erfaßt werden.

## 6. Einfluß unterschiedlicher Probenlagerung auf EOX

Es wurde der EOX einer größeren Zellstoffabwasserprobe sofort nach der Entnahme der Proben bestimmt und Probenteile in Glas bei + 4°C, in Polyethylen bei + 4°C und in Polyethylen bei - 18°C verschieden lang gelagert und anschließend analysiert. Ein Teil der Proben wurde vor der Lagerung vom Original-pH 5 - 6 auf pH 2 angesäuert. Als besonders günstig erwies sich die Lagerung der Probe ohne Ansäuern in Polyethylenflaschen bei - 18°C. Auch nach einer Lagerdauer von 32 Tagen lag die Abweichung vom Ausgangswert innerhalb des Streubereiches der Methode.

Die vor kurzem abgeschlossene Untersuchungsreihe für den AOX zeigt, daß auch dort die Lagerung in Polyethylenflaschen bei - 18°C Ergebnisse zeigt, die sich im Rahmen der Präzision dieser Methode befinden.

## 7. Vergleich AOX/EOX

Eine Bewertung der AOX- und EOX-Methode sollte sich möglichst von objektiven Fakten leiten lassen. Neben der breiten Einführung des AOX im Trinkwasserbereich, die für den Gebrauch dieses Summenparameters im Abwasserbereich sprechen, können als Fakten das Erfassungsspektrum, die Wiederfindungsraten, die Handhabbarkeit und der Probendurchsatz pro Laborant und Tag herangezogen werden.

Im Fall des Zellstoffabwassers wird mit EOX offensichtlich von der Gesamtmenge der Organohalogenverbindungen nur ein kleiner Anteil erfaßt. Bei unseren Untersuchungen lag das Verhältnis AOX/EOX bei 40:1, d.h. AOX erfaßt summarisch 40 mal mehr als EOX.

Die Wiederfindungsrate von leichtflüchtigen Einzelsubstanzen ist in etwa bei beiden Methoden gleich.

Im Hinblick auf die Handhabbarkeit der Methoden, die Präzision und die zu bewältigende Probemenge ist der AOX dem EOX überlegen. Im Falle des Zellstoffabwassers kann daher jetzt festgestellt werden, daß eher der AOX für die summarische Bestimmung der Organohalogenverbindungen geeignet ist.



## WIRKUNGSBEZOGENE BIOLOGISCHE TESTSYSTEME

P.D. Hansen

Durch die moderne instrumentelle Analytik ist nur ein kleiner Teil der in der Umwelt auftretenden Chemikalien zu identifizieren und quantitativ zu erfassen.

Um die komplexe Wirkungsweise der Umweltchemikalien zu erkennen und zu bewerten, sind biologische Testsysteme mit ihrem breiten Ansprechspektrum besonders leistungsfähig. Die große Zahl und Vielfalt der schädlichen Stoffe, die in der Umwelt auftreten, lässt es als aussichtslos erscheinen, die toxischen Eigenschaften dieser Substanzen im einzelnen zu untersuchen.

Die herkömmlichen Biotestverfahren haben letztlich jedoch nur die Mortalität als Testkriterium. Es sind Teste, bei denen z.B. beim LD<sub>50</sub> oder LC<sub>50</sub> diejenige Schadstoffmenge oder Schadstoffkonzentration festgestellt wird, bei der 50 % der eingesetzten Testorganismen den Test nicht überleben. Allerdings ist die Mortalität als Testkriterium nur ein sehr grobes Raster der sogenannten Screening-Teste. Weiterführende Testverfahren erfassen auch die subletalen Effekte und erlauben eine Aussage über die biologische Wirkungsweise der Wasserinhaltsstoffe. Die besondere Schwierigkeit dieser Biotestverfahren hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit liegt einerseits in der individuellen biologischen Variabilität der Testorganismen, andererseits aber auch darin, daß die Organismen in der Regel auf eine Umweltbelastung mit einer begrenzten Möglichkeit von Kompensationsmechanismen reagieren. Die Schadstoffe erzeugen hierbei häufig, je nach Einwirkungsdauer und Konzentration, in glei-

cher Abfolge subletale Effekte; bei Fischen sind dieses z.B. erhöhte Krankheitsanfälligkeit, Verhaltensstörungen, Kiemenschäden, Organveränderungen oder auch der Verlust der Fortpflanzungsfähigkeit. Hierbei sind subletale Effekte solche Reaktionen von Organismen auf Umweltveränderungen, die oft unerkannt in Zelle, Gewebe und Organ ausgelöst werden, ökologisch jedoch erst als Individuen, Populationen oder Bioocoenose Bedeutung erlangen, da hierdurch die Überlebens- und Konkurrenzfähigkeit einer Art innerhalb ihres Lebensraumes eingeschränkt wird.

Zur Erfassung der subletalen Effekte ist es nicht immer ausreichend, nur die exponierte Elterngeneration auf die Wirkungsweisen von Umweltchemikalien hin zu untersuchen, denn die biologische Wirkung tritt möglicherweise erst in der folgenden Generation auf und lässt sich auch erst dann hinsichtlich morphometrischer Veränderungen, physiologischer, zytologischer und zytogenischer Parameter verfolgen. Es ist daher sinnvoll, die in der Umwelt oder in einer Abwassereinleitung exponierten Elterntiere zur Laichzeit bzw. Eiablage und Befruchtung ins Labor zu bringen, um hier anhand von Untersuchungen zur Eierbrütung, Schlupfrate, Larvalentwicklung und Freßaktivität nach Umstellung vom Dottersackstadium bis zum adulten Tier die Wirkungsweise der Wasserinhaltstoffe in der Folgegeneration ( $F_1$ ) zu erkennen und zu bewerten. Gerade die Kombination von Freilanduntersuchungen und Untersuchungen unter standardisierten Laborverhältnissen verbessert die Bewertungsmöglichkeit und Beweissicherung der "wirkungsbezogenen Effekte" in oder an einem Testorganismus.

Bei der Auswahl der Testorganismen ist grundsätzlich zu entscheiden, ob standardisierte, im Labor gezüchtete Organismen oder aber Freilandtiere zu verwenden sind. Es ist zugleich die Frage der Konditionierung der Testtiere. Die Freilandtiere leben oftmals an der Grenze ihres Existenzminimums

und haben daher eine andere Kapazität der Deponierung der Schadstoffe, und auch der Ablauf und Einsatz der Kompensationsmechanismen der Testtiere wird beeinflußt. Die Tatsache, daß mit den im Labor kultivierten Testtieren andere Ergebnisse (HANSEN 1980) erzielt werden als mit Freilandtieren, läßt zumindest die ausschließliche Verwendung von Standardorganismen als fraglich erscheinen. Die zu messenden, wirkungsbezogenen Parameter sind nur über eine Langzeitexposition der Testtiere zu erfassen. Es ist hierbei zweckmäßig, die an das Versuchssystem adaptierten Freilandtiere einzusetzen, deren Vorgeschichte man genau kennt und jederzeit nachvollziehen kann. Als Organismen eignen sich Süßwassermuscheln wie *Unio pictorum*, *Dreissena polymorpha* und *Anodonta cygnea*; bei den Süßwasserfischen ist u.a. der Einsatz von Regenbogenforellen (*Salmo gairdneri*) von Interesse, da viele Autoren zur Prüfung der hier zu untersuchenden Zelluloseabwässer mit Salmoniden gearbeitet haben.

Anstelle der herkömmlichen, für Biotestverfahren gebräuchlichen, statischen und semistatischen Testsysteme sind für die wirkungsbezogenen biologischen Testsysteme mit Langzeitexposition Durchflußsysteme (s. Abb. 1) erforderlich. Über eine Misch- und Dosierstation werden die entsprechenden Abwasserabläufe mit Fluß- oder Betriebswasser so eingestellt bzw. verdünnt, daß eine Langzeitexposition der Testtiere in den entsprechend eingerichteten Rundstrombecken nebst Kontrollbecken möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit ist die Exposition der Testtiere im Vorfluter, z.B. im Flüß unterhalb und oberhalb des Abwasser-einleiters, in kugelförmigen, an Schwimmkörpern befestigten Netzgehegen (s. Abb. 1) oder aber in kleinen Netzkäfigen, die von einem Doppelrumpf-Schwimmkörper (s. Abb. 2) in unterschiedlicher Wassertiefe und am Boden unter Einschluß der Flüßsedimente ausgebracht werden können. Nach einer Literaturübersicht zum biologischen Monitoring von Abwässern der Zelluloseindustrie (Kämmereit & Plute 1983 unveröffentlicht) gibt es Hin-

weise zum Einfluß auf das Wachstum der Fische. Untersucht wurden Längenwachstumsrate, Gewichtswachstumsrate, Konditionsfaktor, Körperzusammensetzung und Nahrungsausnutzung. Es wurde zunächst für lachsartige Fische in einem 96 Stunden-Test der LC<sub>50</sub>-Wert für Bleichereiabwasser festgestellt. Zur Messung subletaler Effekte konnte dann bei einer Testkonzentration von von 25 % des LC<sub>50</sub>-Wertes in Langzeituntersuchungen eine Stimulation des Längenwachstums (Mc Laay & Brown 1974) und ein signifikant erniedrigtes Gewichtswachstum (Webb & Brett 1972) nachgewiesen werden. Bei nur 0,1 % des LC<sub>50</sub>-Wertes trat immer noch eine Erhöhung des Wasser-, Protein- und Fettgehaltes der Testfische auf (Stoner & Livingston 1978). Die Autoren Webb & Brett (1972) stellten eine Verringerung des Futterquotienten fest und halten aufgrund ihrer Untersuchungen den Parameter Nutzungs ausnutzung für empfindlicher als das Gewichtswachstum hinsichtlich subletaler Effekte.

Bei der Untersuchung von Zelluloseabwässern und deren subletalen Effekten ergaben sich Schädigungen an Kiemen, Leber, Nieren und Darm (Lehtinen & Oikari 1980 und Verma et al. 1979). Veränderungen an Kiemen sind ein geeignetes Frühwarnsystem; es traten apikale Schwellungen der Sekundärlamellen, Erosion der Kiemenfilament spitzen sowie Basalmembranstrukturveränderungen auf. Weiterhin waren Hyperämie, Haemosiderosis, Nekrose und eine erhöhte Schleimzellenzahl festzustellen. An der Leber trat Deformation, Vakuolation, Nekrose, erhöhte Granulatentwicklung im Cytoplasma sowie eine Schrumpfung der Kerne auf. In der Niere wurde Blutzellenverklumpung, Degeneration der Blutgefäße und der Nierentubuli festgestellt und am Darm traten Erosion, Auflösung der Epithelgrenzen, Vakuolation und z.T. Nekrose auf. In den Untersuchungen von Lehtinen & Oikari (1980) waren im Gegensatz zu den Kontrollen alle dem BKME ausgesetzten Fische stark mit Parasiten (*Oodinium*) befallen. Bei Blutuntersuchungen wurde eine Steigerung der Erythrozytenzahl festgestellt, was durch eine Beeinträchtigung des Gasaustau-

ches (Kiemenschädigung) bedingt sein kann. Weiterhin erfolgte unter dem Einfluß von Bleichereiabwässern der Zellstoffindustrie eine Erhöhung der Plasmaglucose- und -lactatkonzentration sowie eine Erniedrigung des Leber- und Muskelglykogengehaltes (Mc Leay & Brown 1975, 1979).

Die mutagene Wirkung von schadstoffbelasteten Sediment- und Fischleberextrakten untersuchten Kinae et al. (1981 a, b) mit Hilfe von Reversions-Essays. Dabei stellten sie ein erhöhtes DNA-Schädigungspotential (*B. subtilis*) und mutagene Effekte (*S. typhimurium*) für den Sediment- und Fischleberätherextrakt fest. Durch fraktionierte Analysen wurde versucht, die mutagenitätsverursachenden Substanzen zu klassifizieren.

Bei der Vielzahl der angesprochenen morphologischen, physiologischen und biochemischen Parameter werden zukünftige Untersuchungen zeigen, inwieweit sich die Einzelbefunde zu einer Aussage hinsichtlich biologischer Schadwirkung zur Beurteilung von Zelluloseabwässern verdichten lassen.

Literatur

1. Hansen, P.-D.: Uptake and transfer of the chlorinated hydrocarbon Lindane ( $\gamma$ -BHC) in a laboratory freshwater food chain, Environ. Pollut.Ser. A, 21, 1980, 97-108
2. Kinae, N., Hashizume, T., Makita, T. Tomita, I., Kimura, I., Kanamori, H.: Studies on the toxicity of pulp and paper effluents. - I. Mutagenicity of the sediment samples derived from kraft paper mills. Water Res. 15 1981 17-24
3. Lehtinen, K.-J. and Oikari, A.: Sublethal effect of kraft pulp mill waste water on the perch, *Pervis fluviatilis*, studied by rotary-flow and histological techniques. Ann.Zool.Fennici 17 1980 255-259
4. Mc Leay, D.J. and Brown, D.A.: Growth stimulation and biochemical changes in juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) exposed to bleached kraft pulpmill effluent for 200 days. J.Fish.Res.Board Ca. 31 1974 1043-1049
5. McLeay, D.J. and Brown, D.A.: Effects of acute exposure to bleached kraft pulpmill effluent on carbohydrate metabolism of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) during rest and exercise. J.Fish.Res. Board Ca. 32 1975 753-760
6. Mc Leay, D.J. and Brown, D.A.: Stress and chronic effects of untreated und treated kraft pulpmill effluent on the biochemistry and stamina of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). J.Fish.Res.Board 36 1979 1049-1059
7. Smith, L.L., Kramer, R.H. and Oseid, D.M.: Long-term effects of conifer ground wood paper fibre on walleyes. Trans.Am.Fish.Soc. 95 1966 60-70

8. Stoner, A.W. and Livingston, R.J.: Respiration, growth and food conversion efficiency of pinfish (*Lagodon rhomboides*) exposed to sublethal concentrations of bleached kraft mill effluent. *Environ. Pollut.* 17 1978 207-217
9. Verma, S.R., Shulka, S.G.R. and Dalela, R.C.: Histological changes in a few tissues of *Notopterus notopterus* induced by sublethal concentrations of pulp, paper and mixed pulp and paper wastes. *Acta hydrochim.hydrobiol.* 7 (1) 1979 77-86
10. Webb, P.W., Brett, J.R.: The effects of sublethal concentrations of whole bleached kraft mill effluent on the growth and food conversion efficiency of underyearling sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). *J.Fish.Res.Board Can.* 29 1972 1555-1563

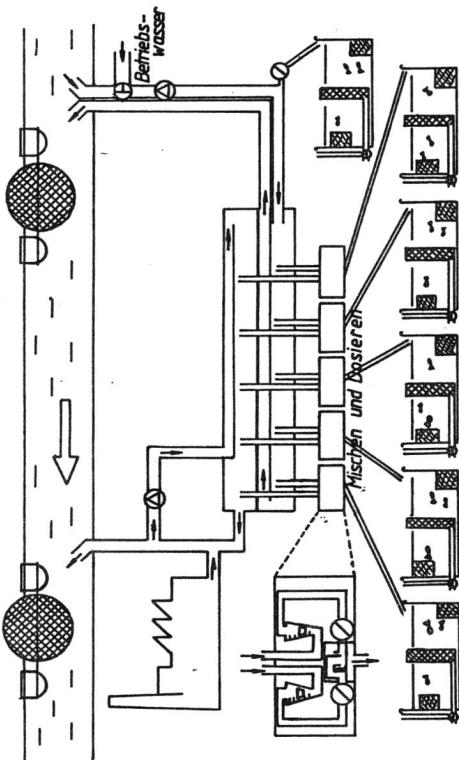


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Langzeitexposition von Testorganismen im Abwasser-  
ablauf und dessen Verdünnungsstufen sowie im Vorfluter einer Industrie-  
betriebes

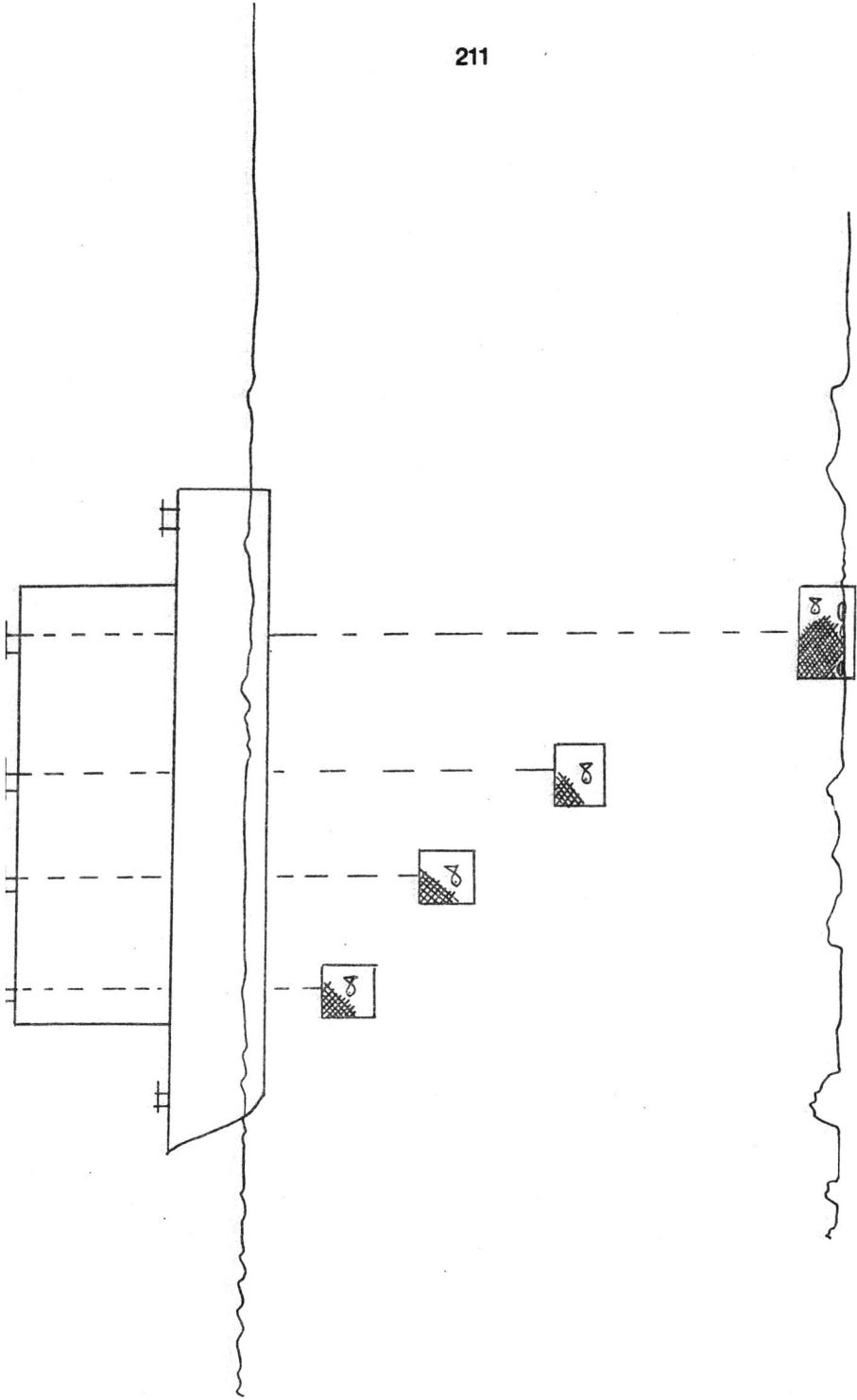


Abb. 2: Doppelrumpf-Schwimmkörper zur Ausbringung von Testorganismen in unterschiedlichen Wassertiefen unter Einbeziehung des Flussediments



### **Anschriften der Autoren:**

Prof. Dr. K. Aurand

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1  
1000 Berlin 33

Dr. D. Bock

Holtzmann & Cie.  
7566 Weisenbachfabrik

Dr.-Ing. J. Böttger

Institut für Makromolekulare Chemie  
Abt. Cellulose und Papierchemie  
Technische Hochschule Darmstadt  
Alexanderstr. 24  
6100 Darmstadt

Dr. W. Christmann

Institut für Wasser-, Boden- und  
Lufthygiene des BGA  
Außenstelle Frankfurt  
Kennedyallee 97

Dr. E. Drasen

PWA Raubling GmbH

8201 Raubling

Dr. H.A. Dörper

Westfälische Zellstoff Aktiengesellschaft Werk Bonaforth  
Postfach 1580  
3510 Hann.-Münden 1

Dr. W. Dorau

Umweltbundesamt  
Bismarckplatz 1  
1000 Berlin 33

Prof. Dr.-Ing. W.v.d. Emde

Institut für Wassergüte und Landschaftsbau  
Technische Universität Wien  
Karlsplatz 13  
A-1040 Wien

Dipl.-Ing. M. Erzmann

Institut für Wasser-, Boden- und  
Lufthygiene des BGA  
Außenstelle Frankfurt  
Kennedyallee 97  
6000 Frankfurt

Dr. J.P. Franzreb

Schwäbische Zellstoff Aktien-  
gesellschaft Ehingen  
Postfach 1365  
7930 Ehingen

Dr. A. Geller	Institut für Papierfabrikation Technische Hochschule Darmstadt Alexanderstr. 22 6100 Darmstadt
Prof.Dr.-Ing. L. Götsching	Institut für Papierfabrikation Technische Hochschule Darmstadt Alexanderstr. 22 6100 Darmstadt
Frau Dr. A. Haars	Forstbotanisches Institut der Universität Göttingen Büsgenweg 2 3400 Göttingen-Weende
Dr. P.D. Hansen	Institut für Wasser-, Boden- und Luftthygiene des BGA Versuchsfeld für spezielle Fragen der Umwelthygiene Schichauweg 58  1000 Berlin 49
Dr. L. Huber	Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung Kaulbachstr. 37  8000 München 22
Dr. A. Hüttermann	Forstbotanisches Institut der Universität Göttingen Büsgenweg 2  3400 Göttingen-Weende
Dr.-Ing. H. Irmer	Institut für Wasser-, Boden- und Luftthygiene des BGA Außenstelle Langen Voltastr. 10  6070 Langen
Dr. H. Klein	Schwäbische Zellstoff AG Ehingen Postfach 1365  7930 Ehingen
Dr. D. Kollatsch	Niedersächsisches Wasserunter- suchungsamt Hildesheim  3200 Hildesheim





**Buchveröffentlichungen aus dem  
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes**

- Aurand, K. (Hrsg.)  
**Kernenergie und Umwelt, 1976** 38,- DM
- Aurand, K., Hässelbarth, U., Müller, Gertrud,  
Schumacher, W., Steuer, W. (Hrsg.)  
**Die Trinkwasserverordnung:  
Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungs-  
unternehmen und Überwachungsbehörden, 1976** 38,- DM
- Döhring, Edith und Iglisch, I. (Hrsg.)  
**Probleme der Insekten- und Zeckenbekämpfung:  
ökologische, medizinische und rechtliche Aspekte, 1978** 38,- DM
- Ising, H. (Hrsg.)  
**Lärm – Wirkung und Bekämpfung, 1978** 28,- DM
- Aurand, K., Hässelbarth, U., Lahmann, E.,  
Müller, Gertrud, Niemitz, W. (Hrsg.)  
**Organische Verunreinigungen in der Umwelt –  
Erkennen, Bewerten, Vermindern, 1978** 86,- DM
- Aurand, K. und Spaander, J. (Hrsg.)  
**Reinhaltung des Wassers: 10 Jahre deutsch-  
niederländische Zusammenarbeit, 1979** 34,- DM

Aurand, K., Hässelbarth, U. und Müller, Gertrud (Hrsg.)	
Wolter, R. und Biermann, H. (Bearbeiter)	
Atlas zur Trinkwasserqualität der Bundesrepublik	
Deutschland (BIBIDAT), 1980	98,- DM
Aurand, K. (Hrsg.)	
Bewertung chemischer Stoffe im Wasserkreislauf, 1981	76,- DM
Aurand, K., Gans, I. und Rühle, H. (Hrsg.)	
Radioökologie und Strahlenschutz, 1982	96,- DM

Erich Schmidt Verlag, Berlin

**Berichte aus dem  
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes**

- WaBoLu-Berichte  
1/1981** Sonneborn, M. (Hrsg.)  
Erfassung und Bewertung mutagener Stoffe in Wässern.  
Fachtagung des Instituts für Wasser-, Boden- und  
Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes,  
Berlin, 12. Juni 1980, 46 S.
- WaBoLu-Berichte  
2/1981** Lahmann, E., Konieczny, L., Palm, H., Prescher, K.-E.,  
und Schöndube, M.  
Ergebnisse von automatisch-stationären und manuellen  
Stickoxyd-Bestimmungen in Berlin.  
30 S. und 90 Anl.
- WaBoLu-Berichte  
3/1981** Aurand, K. und Fischer, M.  
Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leicht-  
flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe.  
Seminar des Fortbildungszentrums Gesundheits- und  
Umweltschutz Berlin e.V.,  
Berlin, 4.-5. Dezember 1980, 99 S.
- WaBoLu-Berichte  
4/1981** Milde, G.  
Grundwasserhygienische Arbeiten als Voraussetzung von  
einwandfreien Trinkwasserversorgungen. 24 S.
- WaBoLu-Berichte  
5/1981** Fischer, M., Müller, Gertrud und Roßkamp, Elke  
Study of carciogenic substances in water. 50 S.
- WaBoLu-Berichte  
6/1981** Wegner, J. (Hrsg.)  
Kränenhaushygiene.  
Seminar des Fortbildungszentrums Gesundheits- und  
Umweltschutz Berlin e.V.  
Berlin, 25.-26. Oktober 1978, 90 S.
- WaBoLu-Berichte  
7/1981** Arndt, J., Gans, I. und Rühle, H.  
Bestimmung des Radionuklidgehaltes im Abwasser aus  
Kernkraftwerken. Ringversuch 1979, 106 S.

**Berichte aus dem  
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes**

**WaBoLu-Berichte  
1/1982**

**Aurand, K. und Filip, Z. (Hrsg.)  
Hygienische Untersuchungen in Schwimmbadanstalten,  
62 S.**

**WaBoLu-Berichte  
2/1982**

**Fett, W.  
Meteorologische Studien zur Lufthygiene.  
1. Staubniederschläge in der Umgebung einer kontinuierlichen  
Einzelquelle: Berechnung, Verteilung und Beziehung zur  
Staubkonzentration. S. 7-20  
2. Betrachtungen zur klimatologischen Trendanalyse der  
Schwefeldioxidimmission in deutschen Städten. S. 21-39**

**WaBoLu-Berichte  
3/1982**

**Arndt, J. und Gans, I.  
Untersuchungen zur Emission von Phosphor 32, Eisen 55  
und Nickel 63 mit Abwässern aus Kernkraftwerken in der  
Bundesrepublik Deutschland.  
95 S.**

**Schriftenreihe des Vereins für  
Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. in Berlin-Dahlem**

Nr. 1 *	Stooff; Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung	
Nr. 2	Meinck; Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	DM 7,--
Nr. 3	Kisker; Die Überwachung der Grundstückskläranlagen	DM -,50
Nr. 4	Kolkwitz; Ökologie der Saproben	DM 5,--
Nr. 5 *	Beger; Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie	
Nr. 6 *	Meinck, Stooff, Weldert, Kohlschütter; Industrie-Abwässer	
Nr. 7 *	Lüdermann; Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere	
Nr. 8	Büsscher; Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat	DM 2,60
Nr. 9	Meinck/Thomaschk; Untersuchungen über den aneroben Abbau von Viskoseschlamm	DM 4,40
Nr. 10	Beyreis/Heller/Bursche; Beiträge zur Außenlufthygiene	DM 9,60
Nr. 11	Steinkohlenflugasche	DM 15,--
Nr. 12 *	Bethge, Löbner, Nehls, Kettner, Lahmann; Außenlufthygiene, 1. Folge	
Nr. 13 *	Bethge, Sü scher, Zinkernagel, Löbner; Außenlufthygiene, 2. Folge	
Nr. 14a*	Kruse; Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa	
Nr. 14b	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa	DM 8,60

Nr. 15	Löbner; Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands	DM 2,--
Nr. 16	Naumann/Heller; Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen	DM 2,50
Nr. 17	Aurand/Delius/Schmier; Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren)	DM 4,--
Nr. 18 *	Naumann; 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	
Nr. 19	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 17,60
Nr. 20	Sattelmacher; Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser	DM 4,80
Nr. 21	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin	DM 4,80
Nr. 22	Langer/Kettner; Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln	DM 5,10
Nr. 23	Lahmann; Luftverunreinigungen in den Vereinigten Staaten von Amerika	DM 5,60
Nr. 24 *	Mauch; Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in Mitteleuropäischen Gebieten	
Nr. 25	Lahmann/Morgenstern/Grupinski; Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen	DM 6,80
Nr. 26	Kempf/Lüdemann/Pflaum; Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren	DM 8,50
Nr. 27	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 10,80
Nr. 28	Lahmann; Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr	DM 13,40

Nr. 29	Heller/Kettner; Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen	DM 11,60
Nr. 30	Meteorologie und Lufthygiene	DM 19,80
Nr. 31 *	Die Desinfektion von Trinkwasser	
Nr. 32	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung	DM 29,40
Nr. 33	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene	DM 30,80
Nr. 34	Gewässer und Pestizide 1. Fachgespräch	DM 15,20
Nr. 35	Kettner; Geruchsbelästigende Stoffe	DM 15,--
Nr. 36	Durchlässigkeit von Lockersedimenten – Methodik und Kritik	DM 9,20
Nr. 37	Gewässer und Pflanzenschutzmittel 2. Fachgespräch	DM 27,40
Nr. 38	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst	DM 34,60
Nr. 39	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion – MIK-Werte und Schutzzonen 1972	DM 4,60
Nr. 40	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen	DM 21,50
Nr. 41	Lufthygiene 1974	DM 26,--
Nr. 42	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland	DM 70,--
Nr. 43	Schwimmbadhygiene	DM 35,--
Nr. 44	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	DM 18,--
Nr. 45	Siedlungshygiene und Stadtplanung	DM 31,--
Nr. 46	Gewässer und Pflanzenschutzmittel 3. Fachgespräch	DM 32,--
Nr. 47	Dulson; Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft	DM 28,--

Nr. 48	<b>Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate</b>	DM 35,50
Nr. 49	<b>Lahmann/Prescher; Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen</b>	DM 33,50
Nr. 50	<b>Oetting; Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergematerialien und einer Hochofenschlacke</b>	DM 43,20
Nr. 51	<b>Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV 4. Fachgespräch</b>	DM 33,50
Nr. 52	<b>Aktuelle Fragen der Umwelthygiene Arbeiten des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes</b>	DM 62,—
Nr. 53	<b>Aurand/Seifert/Wegner: Luftqualität in Innenräumen</b>	DM 69,50
Nr. 54	<b>Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Wassergüte und aktuelle Fragen der Wasserwirtschaft und des Umweltschutzes Kolkwitz-Symposium 1981</b>	DM 12,50
Nr. 55	<b>F. R. Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen</b>	DM 29,—

**Gustav Fischer Verlag · Stuttgart**

Mit \* gekennzeichnete Nummern sind vergriffen

**Mitglieder des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. bezahlen nur  
30 % der vorgenannten Preise mit Ausnahme der Schriftenreihe Nr. 42 –  
Vorzugspreis für Mitglieder – DM 45,--.**

**Der gemeinnützige Verein fördert insbesondere die wissenschaftlichen Arbeiten  
des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes.**

**Wer an Informationen über den Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.  
interessiert ist oder Mitglied dieses Vereins werden möchte, wende sich bitte an  
den Geschäftsführer, Herrn Dipl.-Ing. H. Schönberg, Tel: 030 – 866 23 42  
(Postanschrift: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.**

**Postfach, D-1000 Berlin 33)**

**ISBN 3-437-30447-X**