SCHRIFTENREIHE
DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902
HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. E. TIEGS
Nr. 9

Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm

von

F. Meinck und G. Thomaschk

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART
1955

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. E. TIEGS

Nr. 9

Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm

von

F. Meinck und G. Thomaschk

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1955

Alle Rechte vorbehalten
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany

Druck: A. W. Hayn's Erben, Berlin West

Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm

Von F. Meinck und G. Thomaschk

Allgemeines

In den Kunstseide- und Zellwollefabriken, die nach dem Viskoseverfahren arbeiten, fällt bei der Abwasserklärung ein Schlamm an, der praktisch unverwertbar ist und daher ein lästiges Abfallprodukt bildet. Bisher konnte er nur auf Halde gepumpt und dort entwässert oder nach kurzer mechanischer Entwässerung abgefahren und zum Auffüllen von Bodensenken verwendet werden. Die Beseitigung des Viskoseschlammes kann den einzelnen Werken beträchtliche Kosten verursachen, denn der Schlammanfall erreicht Beträge von 20 000 t und mehr im Jahr. Es ergibt sich daher das Problem, nach anderen Möglichkeiten zu suchen, um sich des Schlammes zu entledigen und gleichzeitig die damit verbundenen Kosten seiner Beseitigung zu senken. Der Viskoseschlamm ist teilweise organischer Natur und enthält, wie später noch genauer angegeben wird, u. a. celluloseartige Bestandteile in Form der koagulierten Viskose und der aus dem Rohmaterial herausgelösten und später durch Säurewirkung ausgeflockten Hemicellulosen. Die genannten Bestandteile können bekanntlich durch Einwirkung anaerober Bakterien einem biochemischen Abbau unterworfen werden. So lag der Gedanke nahe, den Viskoseschlamm durch Cellulosegärung zu zersetzen. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Gedanke aufgegriffen und untersucht, ob und unter welchen praktisch in Betracht kommenden Bedingungen er zu verwirklichen ist.

Die Zersetzung organischer Abfallprodukte durch Einwirkung anaerober Bakterien bei der Schlammfaulung und die daraus resultierenden technischen Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete der Abwasserreinigung brauchen hier nicht näher erörtert zu werden, da sie als bekannt vorausgesetzt werden können. Es sollen daher nur noch kurz die allgemeinen Gesichtspunkte der Vorgänge bei der Methangärung Erwähnung finden.

Die Schlammzersetzung (Schlammfaulung) erfolgt durch anaerobe Bakterien, deren Tätigkeit und Abbauleistung von bestimmten Faktoren abhängt. Durch diese sind sie positiv oder negativ zu beeinflussen. Die Bakterien benötigen zum Leben eine abbaufähige, organische Substanz (4). Sie entwickeln sich nur unter Ausschluß von Sauerstoff. Zur Aufrechterhaltung ihres Stoffwechsels werden bestimmte Nährstoffe (z. B. N, P, K, Na, Mg) benötigt. Sie sind empfindlich gegen Druck- und Temperaturschwankungen (5), bevorzugen einen bestimmten pH-Bereich, und werden durch toxisch wirkende chemische Zusätze abgetötet oder gehemmt. Im Faulschlamm besteht eine Symbiose der verschiedensten Bakterienarten und

Protozoen. Die eigentlichen Methanerzeuger sind: Methansarcina methanica, Methanococcus Mazéi, Methanobacterium Söhngenii und Methanobacterium Omelianski, — vier Arten, die nicht sporenbildend sind, sondern sich durch Zellteilung vermehren (5). In der Fachliteratur sind die Ansichten darüber geteilt, in welcher Form und über welche Zwischenstufen der Abbau der organischen Substanz vor sich geht. Bei der Cellulose wird aber einheitlich folgendes Schema unter anderen möglichen aufgezeigt (4, 5):

1. Umwandlung der Polysaccharide in Monosaccharide
   $(C_6H_{10}O_5)_x + x\ H_2O \longrightarrow x\ C_6H_{12}O_6 + y$ cal,
2. Abbau der Monosaccharide zu Fettsäuren
   $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_3H_6O_3 + y$ cal,
3. Abbau der Fettsäuren zu Gasen
   $2\ C_3H_6O_3 \longrightarrow 3\ CH_4 + 3\ CO_2$.

Die hier aufgezeigte zweite Stufe zeigt nur e i n mögliches Beispiel unter vielen anderen auf. Es liegt in der Natur der Sache, daß der Stoffwechsel der in Symbiose lebenden großen Zahl von Bakterienarten in der Zwischenstufe nicht zur Bildung von Milchsäure allein führt. Nachgewiesenermaßen treten auch Ameisen-, Essig-, Propion-, Valerian- und Buttersäure auf. Durch verschiedene Hefebakterien werden dabei auch Alkohole und Ketone gebildet. Es ist nicht verwunderlich, wenn sich in der dritten Abbaustufe das Verhältnis von gebildeter Kohlensäure zu Methan sehr verschiebt, je nachdem, ob etwa aus $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$ oder aber aus $4\ CH_3CH_2COOH + 2\ H_2O \longrightarrow 7\ CH_4 + 5\ CO_2$ entstehen. Bei dem hier allein interessierenden Celluloseabbau gibt das Studium der einschlägigen Literatur keine befriedigende Auskunft darüber, welche Bakterienarten im einzelnen an jedem Umwandlungs- und Abbauprozeß teilhaben. Man beschränkt sich heute auf die Annahme, daß alle in Symbiose im Faulschlamm lebenden Bakterienarten in der einen oder anderen Form am Abbau beteiligt sind.

In der Praxis der Schlammzersetzung wird zwischen der normalen alkalischen und der unerwünschten sauren Gärung unterschieden. Bei der alkalischen, d. h. der Methangärung, wird die Cellulose nach dem aufgezeigten Schema über die Monosaccharide und Fettsäuren zu Methan und Kohlensäure abgebaut. In der letzten Abbaustufe leisten zweifellos die genannten Arten der methanbildenden Bakterien die Hauptarbeit. Ob sie jedoch an allen drei Umwandlungsstufen beteiligt sind oder der erste Abschnitt, die Bildung der Fettsäuren aus den Polysacchariden und Zuckern, von den bekannten Säurebildnern (Buttersäure-, Milchsäure- und Essigsäurebakterien) mehr oder minder allein bestritten wird und die Methanbakterien hauptsächlich den Abbau der Fettsäuren übernehmen, bleibt nach dem oben Gesagten offen. Von „saurer Gärung" spricht man in der Praxis der Faulung vor allem dann, wenn eine Störung des biologischen Gleichgewichtes im Faulraum eintritt. Es kommt dabei zu einem so starken Überwiegen der Fettsäuren, daß der weitere Abbau schon allein durch die Säurewirkung stark gehemmt wird. Das Auftreten geringer Mengen von Schwefelwasserstoff (Spuren bis maximal 3,5 %) im Faulgas, bei einzelnen Versuchen während

der gesamten Gasungsdauer, sowie auch mikroskopische Befunde beweisen die Anwesenheit von Sulfat-reduzierenden Bakterien im Faulschlamm.

Die Methangärung läßt sich bei Temperaturen zwischen 0 und 55 ° C und sogar noch darüber durchführen, wobei mit ansteigender Temperatur eine Zunahme der Gasbildung zu verzeichnen ist. Die Lebenstätigkeit der Methanbakterien weist bei ungefähr 30 ° und bei 55 ° Celsius zwei schwach ausgeprägte Maxima auf. Bei den hier zu beschreibenden Versuchsreihen wurde das untere Maximum von 30 ° gewählt. Die Gasungen dauern dann zwar länger als bei der höheren Temperatur. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei einer eventuellen technischen Durchführung der Cellulosegärung in der Praxis eine thermophile Ausfaulung bei 55 ° wegen der zu hohen Heizungskosten nicht zweckmäßig ist und die Laborversuche soweit als nur möglich den späteren technischen Bedingungen angepaßt werden sollten. Die Empfindlichkeit der Methanbakterien gegen Schwankungen von Druck, Temperatur, pH-Wert sowie gegen Gifte und gegen das Fehlen von lebensnotwendigen Nährsalzen wurde eingangs schon erwähnt. Im Laufe ihrer Tätigkeit bauen die Methanbakterien 1/3 bis 2/3 der im Schlamm vorhandenen organischen Substanz ab. Sie scheinen Verbindungen alipathischer Natur bevorzugt anzugreifen, während ringförmige Verbindungen, wie z. B. Lignin, weniger leicht abgebaut werden. Ist ihre Lebensbasis verbraucht, so sterben sie größtenteils ab. Nur wenige resistente Stämme bleiben leben, die sich nach Zugabe neuer Nahrungsstoffe in kürzester Zeit durch fortlaufende Zellteilung vermehren.

Versuchsanordnung

Bei den Versuchen, die im Viskoseschlamm enthaltene organische Substanz durch Methangärung abzubauen, wurde nicht mit Reinkulturen der in Betracht kommenden Bakterienarten, sondern, vornehmlich aus praktischen Gründen, ein gut eingearbeiteter Faulschlamm aus einer städtischen Abwasserreinigungsanlage als Träger der den Abbau bewirkenden Organismenwelt verwendet. In solchem Schlamm finden sich nämlich auch Cellulose zersetzende Bakterien in ausreichender Menge. Es wurde einer bestimmten Menge Impfschlamm eine entsprechende Menge Viskoseschlamm zugefügt. Die Abbauvorgänge wurden in der Hauptsache durch laufende Bestimmung der gebildeten Gasmenge und Gaszusammensetzung, außerdem durch Beobachtung der äußeren Beschaffenheit (Farbe, Geruch usw.) des Schlammes verfolgt. Abweichungen vom normalen Verlauf des Abbaus wurden durch Gegenüberstellung mit den Befunden, die mit unversetztem Faulschlamm erhalten wurden, erkannt.

Die Durchführung des Faulprozesses erfolgte mit Standapparaturen nach Abb. 1. Die Flaschen mit einem Rauminhalt von 500 ccm standen in verschlossenen Brutschränken. Zur Ableitung der sich in den Flaschen bildenden Gase führten Glasrohre aus den Brutschränken über eingebaute Dreiweghähne zu Gasbüretten (Inhalt 100 ccm) mit angeschlossenen Ausgleichsgefäßen. Büretten und Ausgleichsgefäße waren mit Sperrflüssigkeit nach

Bunte gefüllt. Der Einbau der Dreiweghähne bezweckte die Entleerung der Büretten und die Gasentnahme zur Gasanalyse. Die Verbindungen saßen Glas auf Glas in paraffinierten Vakuumgummischläuchen. Alle Apparaturen waren absolut gasdicht. Prüfungen auf Gasdurchlässigkeit erfolgten in kurzen regelmäßigen Abständen. Während eines Jahres waren einund-

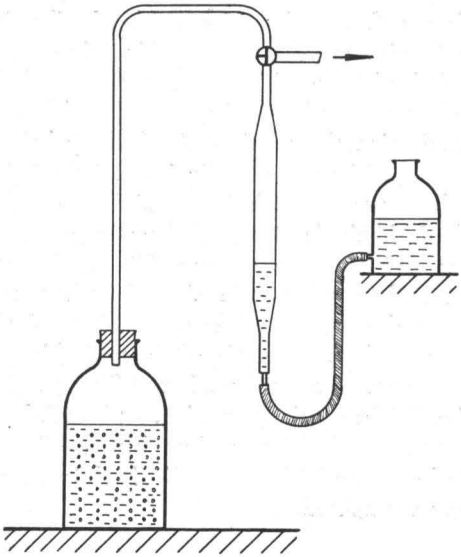


Abb. 1. Standapparaturen für die Faulgasmessung.

zwanzig solcher Standapparaturen in ständigem Betrieb. Später wurden die Versuche in größeren Gefäßen von drei Liter Inhalt fortgesetzt und die ermittelten Gasmengen im Gaszähler gemessen.

Zusammensetzung von Viskose- und Faulschlamm

Der aus einer Spinnstoffabrik gelieferte Viskoseschlamm setzt sich seiner Herkunft nach aus Abfällen der Viskosereifung, Hemicellulosen, Spinnabfällen sowie Rückständen der Wasserreinigung und -aufbereitung, der Raum- und Hofentwässerung und anderen aus den Betriebsabwässern sich ausscheidenden Stoffen (1), unter anderem z. B. Schwefel, zusammen. Sein Wasser ist schwefelsauer und enthält u. a. gelöste Eisen- und Zinksalze. Während die Herkunft der Zinksalze sich aus der Zusammensetzung der Spinnbadflüssigkeit erklärt, also fabrikationsbedingt ist, rührt das Eisen in den Abwässern wahrscheinlich von Korrosionen her, die durch die Schwefelsäure an Eisenteilen ausgelöst werden. Der Schlamm wurde qualitativ und quantitativ untersucht. Die nachfolgenden Analysenergebnisse beziehen sich in der ersten Spalte auf den gelieferten nassen Viskoseschlamm. In der zweiten Spalte wurden die Ergebnisse auf den Trockenrückstand des Viskoseschlammes berechnet. Da im Abwasserfach die zweite Angabe üblich ist, beziehen sich

sämtliche späteren Angaben über Zusammensetzung oder Zugaben dementsprechend auf den jeweiligen Trockenrückstand der betreffenden Substanz.

Zusammensetzung von Viskoseschlamm					
pH: 4,45. Azidität: 11,4 ccm n NaOH/l. Entwässerungsfähigkeit: 415 ccm/l · h. Trockenrückstand: 9,2—9,9 %. Glührückstand: 5,6—6,5 % = 63 % der Trockensubstanz					
	bezogen auf:			bezogen auf:	
	nassen Schlamm %	Trockensubstanz %		nassen Schlamm %	Trockensubstanz %
SiO_2	3,0—3,4	34	Cellulose	2,2	23,0
Zn^{++}	0,6—0,7	7	Hemicellulose ..	1,64	17,3
Fe^{++}	0,12	1,26	organ. C	1,675	17,7
Ca^{++}	0,05	0,53	TiO_2	0,056	0,59
Na^{+}	1,4 —1,5	15	PO_4^{---}	0,02	0,21
Al^{+++}	0,18—0,2	2	Cl^{-}	Spuren	
Mg^{++}	0,1 —0,12	1,16	Σ S	1,8—1,95	19,5
N	Spuren		H_2S—S	0,3	3,16
			freier S	0,3—0,4	3,7

Während die chemischen Untersuchungen im allgemeinen nach den im Wasserfach gebräuchlichen Bestimmungsmethoden ausgeführt wurden (8, 9), erfolgte die Bestimmung der Cellulose und Hemicellulose nach den von Sieber (10) angegebenen Methoden. Der zum Impfen benutzte jeweilige Faulschlamm (F. I bis F. VI) aus den städtischen Kläranlagen in Karolinenhöhe (Westberlin) zeigte folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Zusammensetzung von städtischem Klärschlamm					
pH: 6,5—7,5. Entwässerungsfähigkeit: 300—500 ccm/l · h. Trockenrückstand: 8,0—9,0 %. Glührückstand: 2,5—3,0 % = 32 % der Trockensubstanz					
	bezogen auf:			bezogen auf:	
	nassen Schlamm %	Trockensubstanz %		nassen Schlamm %	Trockensubstanz %
SiO_2	1,05	12,4	Fe^{++}	0,48	5,7
Zn^{++}	0,06	0,7	Ca^{++}	0,18	2,2
Mg^{++}	0,11	1,3	Na^{+}	0,37	4,4
K^{+}	0,42	5,0	PO_4^{---}	0,175	2,06
Σ N	0,6	7,05	Σ S	0,09	1,06
org. C	1,75	20,06			

Seine äußere Beschaffenheit entsprach der eines gut eingearbeiteten Faulschlammes.

Die Zusammenfassung der Analysenergebnisse zeigt, daß der Viskoseschlamm neben 90 % Wasser bis zu 3,8 % (bzw. 40,3 %) organische Substanz als Cellulose und Hemicellulose enthält, die den Bakterien als Nahrung dienen kann und somit abbaufähig ist. Obwohl die Zusammensetzung seiner organischen Substanz von der des städtischen Klärschlammes völlig abweicht, ist die prozentuale Menge des organisch gebundenen Kohlenstoffs in beiden

Fällen ziemlich gleich. Mit gewissem Vorbehalt darf daraus gefolgert werden, daß bei glattem Verlauf der Abbauvorgänge auch die gebildeten Gasmengen je Gramm organischer Substanz größenordnungsmäßig übereinstimmen werden. An Stoffen mit bekannter bakterizider Wirkung sind 7,5 % Zn^{++} und 3,7 % Schwefel im Viskoseschlamm vorhanden. Diese sehr hohen Prozentgehalte an Giftstoffen im VK. dürften der Grund dafür sein, daß bislang kein Versuch unternommen wurde, ihn biologisch abzubauen, haben doch schon SIERP und ZIEGLER (11) bei ihren Untersuchungen über den Einfluß von Zinksalzen auf die Faulung von städtischem Klärschlamm festgestellt, daß bereits 0,3 % Zn^{++} toxisch wirken und jede Methanbildung unterbinden.

Durchführung der Faulversuche

Die Durchführung der Faulversuche im Labor geschah folgendermaßen: Jeweils 250 ccm Faulschlamm wurden mit oder ohne Zusätze in die Standflaschen gefüllt. Die Gummidichtungen der Flaschen wurden danach mit einem gasdichten Paraffinüberzug versehen. Die aus dem Faulschlamm entwickelten Gasmengen wurden täglich gemessen und die Werte zur Kontrolle in Tagesdurchschnittsdiagramme und Gassummendiagramme eingetragen. Aus räumlichen Gründen mußte für die vorliegende Veröffentlichung eine Auswahl unter diesen Diagrammen getroffen werden. Nur solche sind hier wiedergegeben, die zur Veranschaulichung oder zum besseren Verständnis der textlichen Ausführungen notwendig erschienen. Zu Beginn und am Ende der Gasungsperioden jedes Ansatzes wurden Trockenrückstand, Glühverlust, Fettsäuregehalt und pH-Wert bestimmt. Weiterhin wurden durch Probenahmen während der Gasungsdauer in kurzen Abständen Schwankungen des pH-Wertes und des Fettsäuregehaltes festgestellt und registriert. Die Temperatur der Brutschränke, in denen die Flaschen standen, war auf 30° eingestellt. Die beobachteten Temperaturschwankungen betrugen ± 2°. Nur einmal trat infolge einer Stromstörung durch Kabeldefekt ein Temperaturabfall in einem Brutschrank von 5° ein. Hierauf reagierten die Ansätze sehr empfindlich, indem die Gasausbeute um 25 % abnahm. Da durch auftretende Schwimmdeckenbildung die glatte Abführung der Gase behindert wurde, wurden die Schwimmdecken durch tägliches Umschütteln der Standflaschen, wo es notwendig war, zerstört. Im Verlaufe der Versuche wurde das in den Büretten aufgefangene Faulgas im Gasanalysenapparat nach ORSAT auf seine qualitative und quantitative Zusammensetzung in periodischen Zeitabständen untersucht.

a) Versuche mit Faulschlamm

Der Faulschlamm stellt inhaltlich keine völlig homogene Masse dar. Selbst nach intensiver Mischung im Multimix haben gleiche Mengen ein und desselben Schlammes nicht den gleichen chemischen und auch bakteriellen Inhalt. Es mußte zunächst festgestellt werden, wie stark die Schwankungen in der Gasausbeute bei verschiedenen Ansätzen derselben Schlammprobe waren. Abb. 2 und Abb. 3 zeigen die Ergebnisse nach einer Gasungsdauer von 99 Tagen. Man erkennt, daß gleiche Mengen Faulschlamm auch ungefähr gleiche Gasmengen in den Endsummen, teilweise auch sogar im Tagesdurchschnitt ergeben. Eine besonders gute Übereinstimmung geben die Gasungs-

kurven der Schlammproben N_2 und O_2 im Tagesdurchschnitts- wie auch im Gassummendiagramm. Nur die Probe A_3 zeigte eine größere Abweichung, die allerdings noch im Rahmen der zu tolerierenden Schwankungsbreiten solcher Messungen lag.

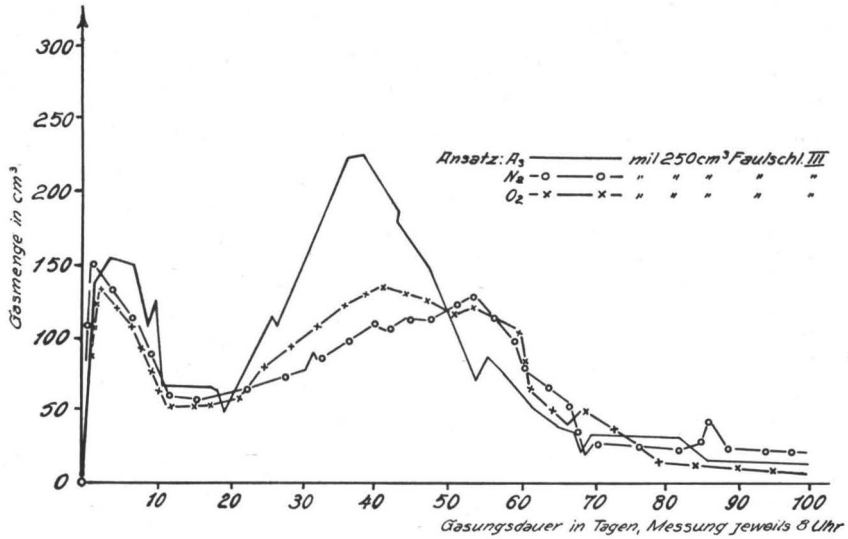


Abb. 2. Gasausbeute in drei Ansätzen von je 250 ccm des gleichen Faulschlammes.

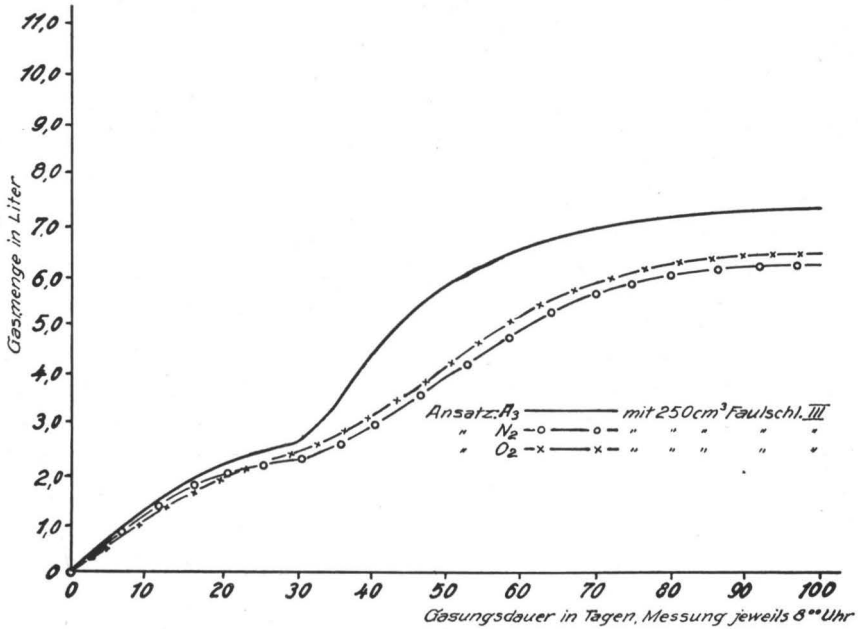


Abb. 3. Gassummendiagramm von drei Proben des gleichen Schlammes (Schlammenge 250 ccm).

b) Einfluß von Viskoseschlamm

Als nächstes wurde festgestellt, ob der untersuchte Viskoseschlamm zersetzungsfähig war oder nicht und bei welcher Zugabekonzentration sich eine Giftwirkung bemerkbar machte. Neben den Kontrollansätzen (A_1, C_1, G_1) (vgl. Abb. 4), die nur 250 ccm Faulschlamm enthielten, wurden einem Ansatz (B_1) noch 12,5 ccm und einem weiteren Ansatz (D_1) 50 ccm Viskoseschlamm bei gleichen Faulschlammengen (250 ccm) zugefügt. Das Verhältnis Faulschlamm zu Viskoseschlamm betrug im Ansatz B_1 20 : 1 und im Ansatz D_1 5 : 1. Wenn in diesem und auch in allen folgenden Abschnitten der Ausdruck „Kontrollansatz" gebraucht wird, so ist damit stets ein Ansatz gemeint, der

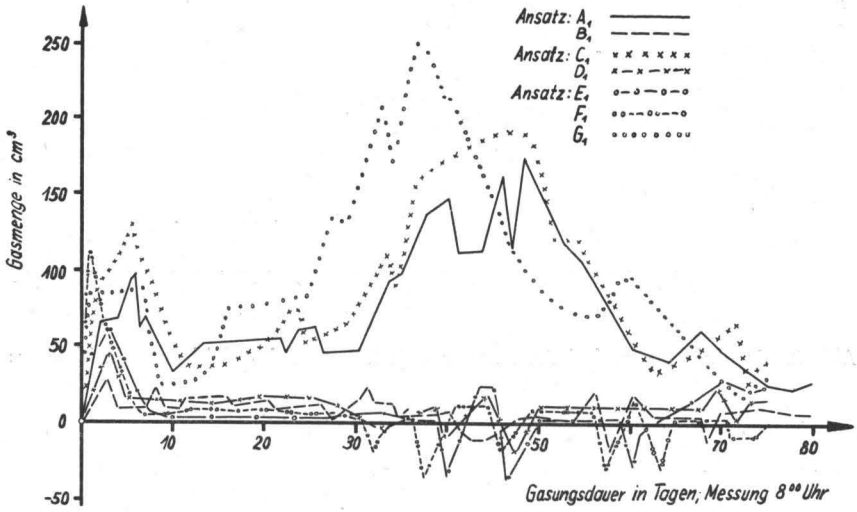


Abb. 4. Verhalten von Faulschlamm mit Zusätzen von Viskoseschlamm im Mischungsverhältnis 5 : 1 bzw. 20 : 1 sowie mit Zusätzen von schlammwasserfreiem Viskoseschlamm und von Viskoseschlammwasser.

A_1, C_1, G_1 = Kontrollansätze (Faulschlamm o h n e Zusätze),
B_1 = Faulschlamm + Viskoseschlamm im Mischungsverhältnis 20 : 1,
D_1 = Faulschlamm + Viskoseschlamm im Mischungsverhältnis 5 : 1,
E_1 = 250 cm³ Faulschlamm + 40 g Viskoseschlammrückstand,
F_1 = 250 cm³ Faulschlamm + 60 ccm Viskoseschlammwasser.

außer 250 ccm des in dieser Ansatzgruppe benutzten jeweiligen Faulschlammes keinerlei weitere Zusätze irgendwelcher Art erhalten hat. Aus den Kurvenverläufen in Abb. 4 ist klar abzulesen, daß schon bei dem Mischungsverhältnis 20 : 1 (B_1) eine toxische Wirkung des Viskoseschlammes auf die Bakterientätigkeit besteht und die Gasungen praktisch aufhören. Im Diagramm zeigen die aufgetragenen täglichen Gasmengen eine normale gute Gasentwicklung der Kontrollansätze, während aus den viskoseschlammhaltigen Ansätzen vom fünften Tage an nur noch sehr geringe Gasmengen entweichen. Die Giftwirkungen wurden in achtzig Tagen nicht überwunden. An der Azidität und dem niedrigen pH-Wert des zugesetzten Viskoseschlammes konnte die Beeinträchtigung der Lebenstätigkeit der Bakterien nicht gelegen haben. Dazu dienten als Beweis die pH-Messungen der Ansätze. Die pH-

Werte lagen alle im schwach alkalischen Bereich zwischen 7,0 und 7,75. Demnach mußte die Giftwirkung auf andere Ursachen zurückzuführen sein.

Die Vollanalyse des Viskoseschlammes hatte eine beträchtliche Anzahl anorganischer Stoffe angezeigt, unter denen vor allem das Zn^{++} und der freie, fein verteilte Schwefel als Gifte in Betracht kamen. Über die toxischen Wirkungen von Ionen des Mg, Ca, Na, Al, Fe, Ti und Si bei der Methangärung im Faulschlamm konnten keinerlei Hinweise gefunden werden. Dem Titan werden sogar jegliche toxische Eigenschaften auf Kleinstlebewesen überhaupt — auch in größten Konzentrationen — abgesprochen (12, 13). Ca^{++}, Mg^{++} sowie Al^{+++} und Fe^{++}/Fe^{+++} wirken lediglich störend in Überkonzentrationen. Al^{+++} undFe^{++}/Fe^{+++} dann allerdings auch nur durch Säurebildung infolge Hydrolyse und Übersteigerung der Azidität. Aus diesen Gründen wurde das Augenmerk vor allem auf Zn^{++} und Schwefel, aber auch auf das in verhältnismäßig großer Menge vorliegende Eisen gerichtet.

Es wurde versucht, durch Auswaschung des Viskoseschlammes die Hauptmenge der löslichen Zinksalze zu entfernen, um die Giftwirkung zu beseitigen. Aus dem Verlauf der Kurven E_1 gegenüber dem des Kontrollansatzes G_1 in Abb. 4 geht jedoch hervor, daß selbst nach sehr gründlicher Auswaschung mit destilliertem Wasser der Viskoseschlamm fast die gleiche Giftwirkung behalten hatte und die Gasentwicklung nach kurzer Zeit praktisch aufhörte. Das mit Zn^{++} angereicherte Waschwasser ergab dieselbe Wirkung (F_1).

Die Erfolglosigkeit solcher Auswaschung des Viskoseschlammes mit Wasser ist wahrscheinlich mit dem recht guten Haftvermögen von Zink-Ionen an Cellulose zu erklären. Zeigt doch das langgestreckte Kettenmolekül der Cellulose sehr starke adsorptive Eigenschaften. Die Auswaschung des Viskoseschlammes durch besondere Maßnahmen verbessern zu wollen, erübrigt sich im Hinblick auf die Schwierigkeiten und Kosten der technischen Durchführung.

In den folgenden Versuchsreihen wurde nun systematisch durch Zusätze von Salzen des Zn^{++} und Fe^{++} sowie von freiem kolloidem Schwefel untersucht, in welchen Konzentrationen dieselben dem Impfschlamm zugesetzt werden dürfen, ohne daß dadurch eine dauernde Beeinträchtigung der Ausfaulung eintritt.

c) Einfluß von Zink

Sierp und Ziegler (11) haben in langen Versuchsreihen festgestellt, daß sich Zusätze von 0,1 % Zn^{++} als lösliches Zinksalz stimulierend, von 0,3 % Zn^{++} toxisch und von 1,0 % Zn^{++} sogar letal auf die Schlammfaulung auswirken. Diese Versuche wurden mit den oben angegebenen Zinkzugaben wiederholt. Die Abb. 5 und 6 zeigen Verlauf und Ergebnisse der Gasungen der Ansätze dieser Versuchsreihe. Betrachtet man den Kurvenverlauf in ihnen, so ist den Tagesdurchschnittswerten (Abb. 5) zu entnehmen, daß 0,1 % Zn^{++} (N_1) am Anfang ein krasses Maximum und 1,0 % Zn^{++} (R_1) ein starkes Minimum der Gasentwicklung bewirken. Im Laufe der Gasungsdauer von einhundert Tagen zeigt sich aber, daß dort, wo eine Giftwirkung anfänglich zu verzeichnen war, diese nicht ständig anhielt, sondern nach überraschend kurzer Zeit überwunden wurde. Der Zeitpunkt, zu dem die Gasentwicklung ihr Maximum erreichte, war zwar bei den einzelnen Ansätzen verschieden, die Gasendsummen glichen sich aber weitgehend aus. Im Gassummendiagramm (Abb. 6) finden wir dann im Endergebnis, daß der

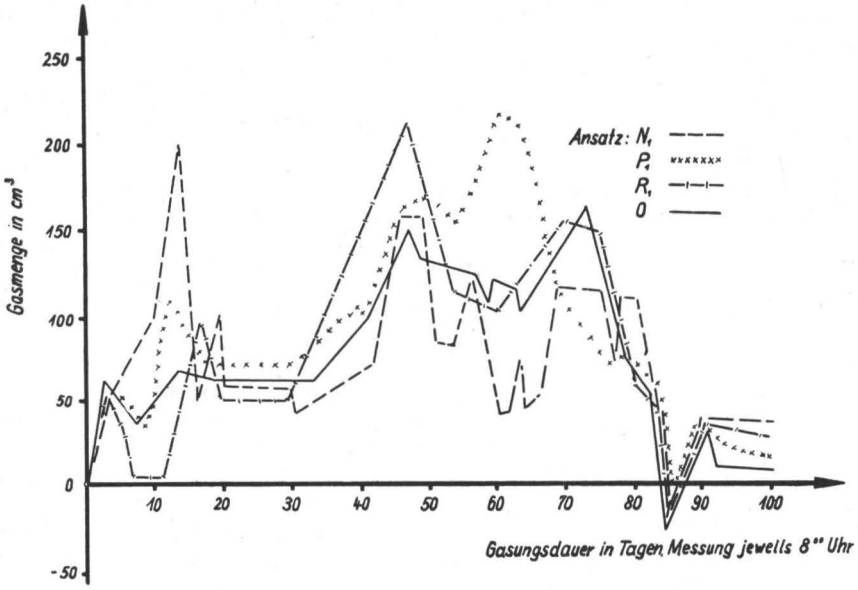


Abb. 5. Wirkung von Zinkzugaben auf den Verlauf der Schlammfaulung.

O_1 = Faulschlamm ohne Zusätze,
N_1 = Faulschlamm mit 0,1 % Zn^{++} als $ZnSO_4 \cdot 7\,HO_2$,
P_1 = Faulschlamm mit 0,3 % Zn^{++} als $ZnSO_4 \cdot 7\,HO_2$,
R_1 = Faulschlamm mit 1,0 % Zn^{++} als $ZnSO_4 \cdot 7\,HO_2$.

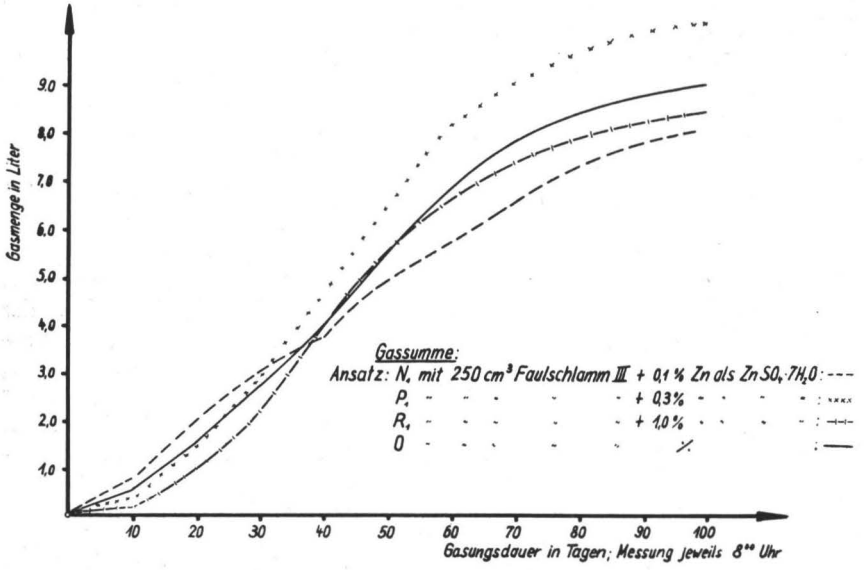


Abb. 6. Gassummendiagramm zu Abb. 5.

Ansatz mit 1,0 % Zn^{++} praktisch die gleiche Gasmenge wie der Vergleichsansatz ohne Zink erbrachte und daß ferner durch die Zugabe von 0,3 % Zn^{++} keine toxische, sondern eher eine stimulierende Wirkung zu verzeichnen war. Zur Erklärung dieser von den Feststellungen SIERPS und ZIEGLERS völlig abweichenden Resultate mag u. a. die Tatsache dienen, daß nach Abschluß der Gasungen das zugesetzte Zink nicht mehr in löslicher Form als $ZnSO_4 \times 7\ H_2O$ vorlag, sondern zu etwa 30 % als nicht-ionisiertes $Zn(OH)_2$ und zu 70 % als ebenfalls nicht-ionisiertes Zinksulfid analysiert wurde. Demzufolge traten unter den Bedingungen, die bei diesen Versuchen eingehalten wurden, Umsetzungen ein, die die Giftwirkung des Zinks aufheben. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß in einem im biologischen Gleichgewicht befindlichen Faulschlamm zunächst das Zink als Hydroxyd ausgefällt wird und bereits

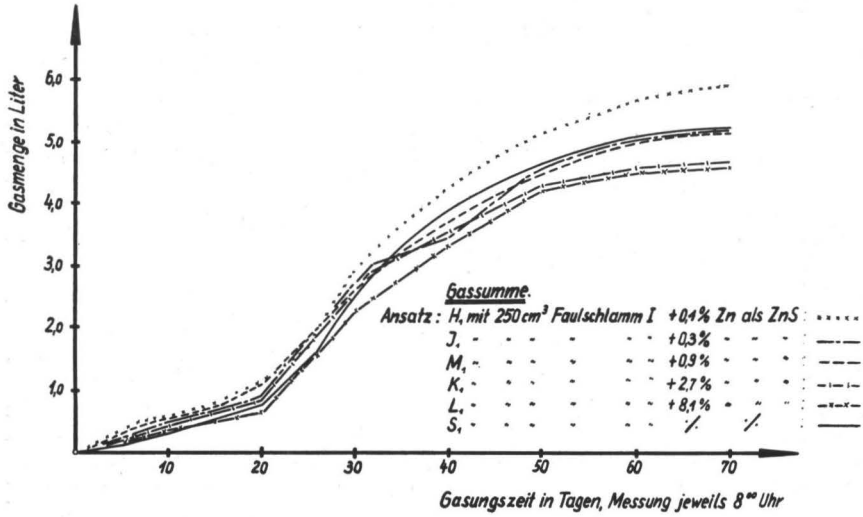


Abb. 7. Einfluß von Zinksulfidzusätzen auf den Verlauf der Schlammfaulung.

dadurch für Bakterien den größten Teil seiner Giftwirkung einbüßt. Aus dem Zinkhydroxyd bildet sich dann im Laufe der Zeit nach Maßgabe des frei werdenden Schwefelwasserstoffs das Zinksulfid, das praktisch unlöslich ist und daher auch keine Giftwirkung mehr ausübt.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen ergibt sich aus den Ergebnissen der nächsten Versuchsreihe. In dieser wurden dem Faulschlamm steigende Mengen Z i n k s u l f i d zugesetzt (von 0,1 % bis 8,1 %).

Der Kurvenverlauf im Tagesdurchschnittsdiagramm ist in 70 Tagen bei allen sechs Ansätzen ähnlich. Darum zeigt auch das Gassummendiagramm (Abb. 7) eine beinahe ideal zu nennende Gleichmäßigkeit im Anstieg der Gaskurven. Der für die beiden Ansatzgruppen benutzte Faulschlamm reagierte neutral. Die laufenden pH-Bestimmungen ergaben nur Werte über 7,0. Daß SIERP und ZIEGLER im Gegensatz zu den obigen Befunden bei ihren Versuchen bereits bei Zink-Konzentrationen von 0,3 % eine stark ausgeprägte bakterizide Wirkung durch das Ausbleiben der Gasentwicklung feststellten, ist wahrscheinlich mit der anderen Versuchsanordnung und -durchführung

zu erklären. Diese dürfte die Vorgänge bei der Schlammzersetzung entscheidend beeinflußt haben. Zunächst hatten SIERP und ZIEGLER für ihre Versuche keinen Faulschlamm, sondern eine Mischung von Faul- und Frischschlamm benutzt. Beim Frischschlamm hat die anaerobe Zersetzung praktisch noch nicht eingesetzt. Er sieht aschgrau aus, stinkt bisweilen widerlich. Alle Einzelbestandteile, wie Papier, Kotballen, Stoffreste usw., sind gut zu erkennen und voneinander trennbar. Er reagiert schwach sauer (pH etwa 6,2). In diesem Medium hat sich das biologische Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Die Lebensgemeinschaft der am Abbau beteiligten Organismen hat eine labile Zusammensetzung, die durch äußere Einflüsse leicht gestört werden kann. Vermutlich haben die Zusätze von Zinksulfat in diesem Sinne gewirkt. Daß ihre Wirkung nicht aufgehoben und das biologische Gleichgewicht nicht wieder hergestellt wurde, wird vermutlich auf Temperatureinflüsse zurückzuführen sein. Zwar ist in den Arbeiten von SIERP und ZIEGLER keine Angabe zu finden, bei welchen Temperaturen sie ihre Faulversuche durchführten. Aus den Abbildungen der benutzten Gasapparaturen muß man aber nach deren Zahl und Bauweise schließen, daß bei Raumtemperaturen gearbeitet wurde. Sollte unsere Vermutung stimmen, so waren bei SIERP und ZIEGLER die Versuchsbedingungen wesentlich ungünstiger, da nicht nur die Temperatur niedriger war, sondern auch wahrscheinlich Temperaturschwankungen größeren Ausmaßes eingetreten sind. Bei 30 ^{0} arbeiten die Bakterien im Schlamm viel intensiver als bei Zimmertemperatur. Im Brutschrank bewegen sich die Temperaturschwankungen um $\pm$ 2^0; im Raum können sie wesentlich stärker sein. Aus diesen Gesichtspunkten heraus wird es verständlich, daß die gefürchtete „saure Gärung" zunächst die Überhand gewann und bei den absinkenden pH-Werten die Giftwirkung des Zinks zur vollen Entfaltung gelangte. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde in Anlehnung an die Versuchsdurchführung von SIERP und ZIEGLER ein Faulschlamm-Frischschlamm-Gemisch 1 : 1 verwendet und die Ansätze nach Zusatz der entsprechenden Zinksulfatmengen bei 30 ^{0} im Brutschrank gehalten. Aber auch unter diesen Bedingungen wurde, wie man aus der Abb. 8 ersehen kann, die Giftwirkung des Zinks schnell aufgehoben. Offenbar spielt also bei diesen Vorgängen die Temperatur als beschleunigendes Moment bei der Wiederherstellung des biologischen Gleichgewichtes eine ausschlaggebende Rolle. Allerdings mag auch die Beschaffenheit des Frischschlammes, der in den Berliner Kläranlagen in bereits leicht angefaultem Zustand anfällt und dadurch wahrscheinlich günstigere Beschaffenheit für die Faulung aufweist als völlig frischer Schlamm und zur leichteren Unschädlichmachung des Zinks führt, von gewissem Einfluß gewesen sein.

d) Einfluß von Eisensalzen

Bei den Versuchen mit Eisensalzen umfaßte die Untersuchungsreihe fünf Ansätze mit Zusätzen von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, gestaffelt von 1,0 % bis 15,0 %. In der Abb. 9 zeigt sich nur dann eine störende Wirkung in der Faulschlammgasung, wenn durch Hydrolyse zu großer Eisensalzmengen, vielleicht nach dem Schema

$$FeSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2SO_4,$$

viel freie Schwefelsäure entsteht, die den Schlamm ins saure pH-Gebiet drückt und ihm eine zu große Azidität verleiht. Gegen Säure sind Methanbakterien

äußerst empfindlich. Der störende Einfluß ist aber nur bei den Ansätzen D_2 mit 7,5 % Fe^{++} und E_2 mit 15 % Fe^{++} vorhanden und prägt sich im Gassummendiagramm sehr deutlich aus. Die laufend gemessenen pH-Werte (vgl.

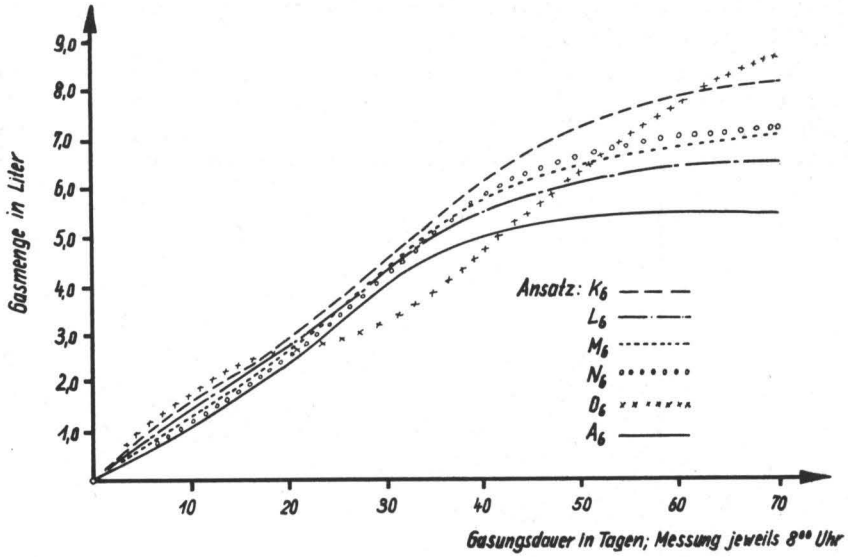


Abb. 8. Einfluß von Zinksulfatzusätzen auf die Schlammfaulung bei Verwendung eines Gemisches gleicher Anteile von Frisch- und Faulschlamm.

A_6 = Kontrollansatz mit 250 ccm Faulschlamm,
K_6 = Kontrollansatz mit 250 ccm Faul- und Frischschlamm-Gemisch,
L_6 = mit 0,1 % Zn^{++}, M_6 = mit 0,3 Zn^{++}, N_6 = mit 1,0 % Zn^{++}.

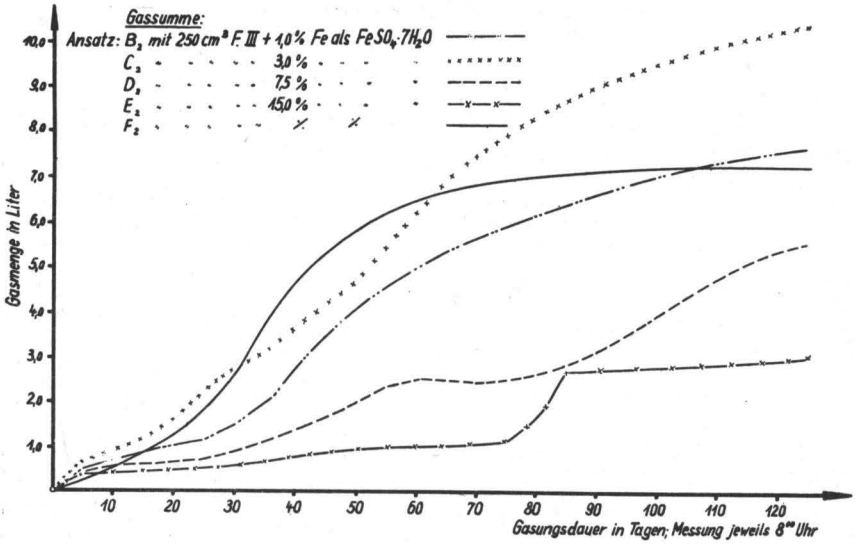


Abb. 9. Einfluß von Eisensulfatzusätzen auf die Schlammfaulung.

Abb. 10) zeigen bei diesen beiden Ansätzen einen Abfall von pH 7,5 ins saure Gebiet, aus dem sie erst nach einer Gasungsdauer von 50 Tagen langsam in den alkalischen Bereich zurückkehren. Dagegen verlassen die übrigen Ansätze das alkalische Medium nicht. Durch die Zugabe von 3,0 % Fe^{++} tritt in C_2 eine stimulierende Wirkung auf die Methangärung ein. Die Gasausbeute steigert sich gegenüber dem Kontrollansatz um 30 %.

In dieser Gruppe konnte während einer Gasungsdauer von 130 Tagen gezeigt werden, wie schwierig es ist, einen gut arbeitenden und daher gut puffernden Faulschlamm durch Zusatz von Wasserstoff- oder Hydroxylionen zu veranlassen, seinen eingespielten pH-Bereich zu verlassen. Alle OH- und

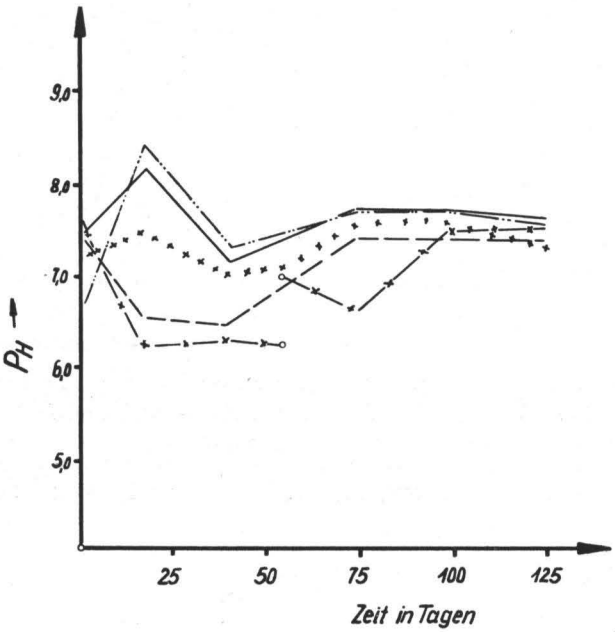


Abb. 10. Ergebnisse der pH-Messungen bei den Versuchen mit Eisensulfat.

Ansatz: B_2 mit 250 cm³ Faulschlamm III + 1,0 % Fe als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ —··—
C_2 mit 250 cm³ Faulschlamm III + 3,0 % Fe als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ×××
D_2 mit 250 cm³ Faulschlamm III + 7,5 % Fe als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ — — —
E_2 mit 250 cm³ Faulschlamm III + 15,0 % Fe als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ —×—
F_2 mit 250 cm³ Faulschlamm III ———

H-Ionen, deren Zugabe in Alkali- oder Säureform erfolgte, wurden, sofern sie nicht in solchen Mengen zugeführt wurden, daß sie den Schlamm abtöteten, innerhalb weniger Stunden von ihm weggepuffert.

e) Einfluß von fein verteiltem Schwefel

Die Analyse des Viskoseschlammes hatte einen Gehalt von 3,7 % freiem Schwefel ergeben. Die Giftwirkung von freiem, fein verteiltem Schwefel auf Bakterien ist allgemein bekannt. Es mußte deshalb untersucht werden, wann und welche Hemmungen der Gasentwicklung durch Schwefelzugaben im Faulschlamm eintreten. Für diese Versuche wurde von der Firma Borchers in Goslar,

die sich u. a. mit der Herstellung von feinst verteiltem Schwefel als Pflanzenschutzmittel befaßt, ein kolloider Schwefel ohne Netzmittelzusatz bezogen. In seinem Verteilungsgrad zeigte dieser Schwefel bereits BROWNsche Molekularbewegung. Außer der Kontrollprobe S_2 wurden fünf Ansätze (H_2, I_2, K_2, M_2, L_2) mit unterschiedlichen Schwefelmengen von 0,002 % bis 5,0 % versehen. Die Gasungen dauerten 85 Tage. Der Abb. 11 kann man entnehmen, daß schon die Zugabe von 0,2 % Schwefel die Faulung am

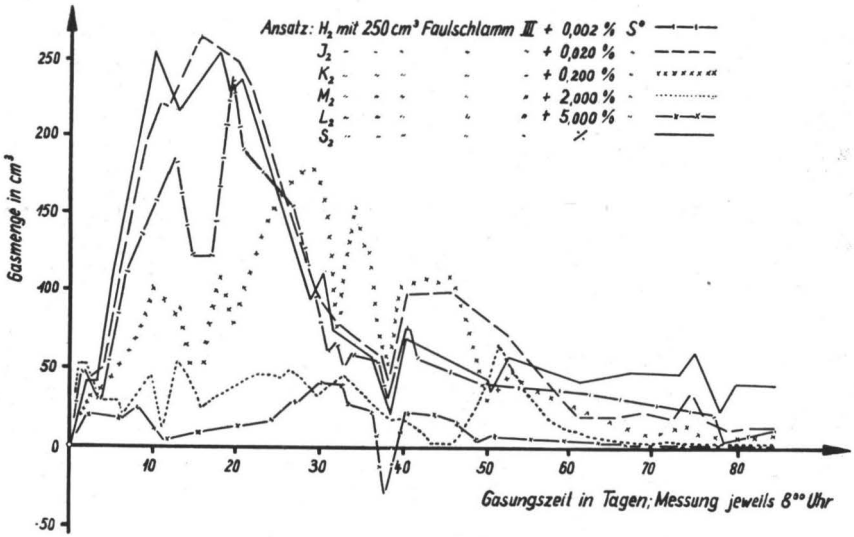


Abb. 11. Einfluß von fein verteiltem Schwefel auf die Gasentwicklung bei der Schlammfaulung.

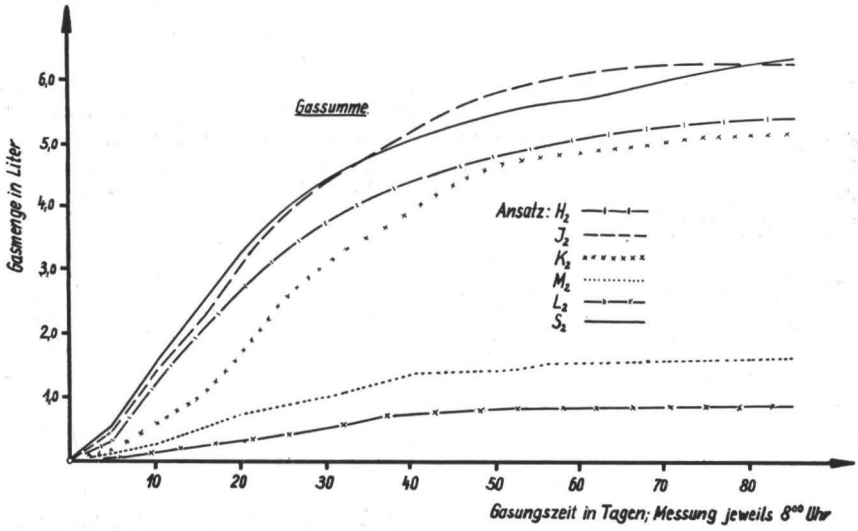


Abb. 12. Gassummendiagramm zu Abb. 11.

Anfang verlangsamt. 2,0 % und 5,0 % Schwefel hemmten die Methangärung sehr stark und ließen die Gesamtgasausbeuten auf 1/4 bzw. 1/6 der Gasmenge des Kontrollansatzes absinken (s. Abb. 12); die gemessenen pH-Werte lagen bei diesen Ansätzen auch ständig um 3/10 bis 5/10 unter denen der übrigen Ansätze. Bei den Ansätzen mit 2,0 % und 5,0 % Schwefelzusatz bildeten sich dichte weiße Kahmhäute auf der Schlammoberfläche. Die mikroskopisch-biologische Untersuchung dieser Kahmhäute ergab:

Probe L_2 (mit 5,0 % S): Weißliche Kahmhaut mit massenhaft langen, kettenbildenden Stäbchenbakterien, spärliche, stark korrodierte und verquollene Faserreste, z. T. mit gallertbildenden Kokken besetzt; mehr vereinzelt Schwefelbakterien (Beggiatoa minima mit S-Tröpfchen), farblose rhombische Kalkkristalle, Cysten von Protozoen, hefeartige Zellen. Wasser aus tieferen Schichten: Bestandteile wie in der Kahmhaut, doch Kettenbakterien weit spärlicher; massenhaft sehr feine schwärzliche Körperchen (kolloidaler Schwefel?).

Probe M_2 (mit 2,0 % S): Weißliche Kahmhaut, praktisch von gleicher Beschaffenheit wie Probe L_2, im Wasser tieferer Schichten wiederum massenhaft sehr feine schwärzliche Körperchen (Schwefel?), reichlich Diplokokken.

Probe S_2 (Kontrollansatz ohne Schwefelzugabe): Farblose, sehr dünne Kahmhaut mit sehr feinfädigen Stäbchenbakterien (dominierend), stark zerfallenen und meist verquollenen Detritus- und Faserresten mit Diplokokken; spärlicher hefeartige Zellen und rundliche Kalkdrusen! Wasser aus tieferer Schicht: massenhaft sehr kleine Kokken, spärliche, mehr oder weniger zersetzte Faserreste und Detritus sowie lange Fadenbakterien.

f) Einfluß von Zweistoffzusätzen

In den bisher beschriebenen Standversuchen wurde stets die Giftwirkung nur einer Komponente untersucht. Da jedoch im Viskoseschlamm nachweislich zwei toxisch wirkende Elemente vorhanden sind, nämlich Zn^{++} und S, so mußte geprüft werden, ob durch das Zusammenwirken beider Komponenten eine additive oder gar multiple Giftwirkung zu verzeichnen ist. Zu diesem Zwecke wurde eine Versuchsreihe mit acht Faulproben angesetzt, bei denen die Zinkzusätze von 0,3 % bis 1,0 % und die des Schwefels von 0,1 % bis 1,0 % gesteigert wurden. Der verwendete Faulschlamm war zu Beginn der Versuche stark zersetzt, wodurch sich die Gesamtfaulzeit auf 40 Tage beschränken ließ.

Betrachtet man die Kurven in der Abb. 13, so ist eine deutlich stimulierende Wirkung des 0,3 %-Zinkzusatzes (G_4) und eine anfänglich hemmende Wirkung der 0,6 %-Zinkzugabe (H_4) festzustellen. Gegenüber dem Kontrollansatz O_4 gasten alle Ansätze mit Zink- und Schwefelzugaben anfänglich weniger stark; im Laufe der Zeit ließ aber die hemmende Wirkung nach, so daß in der Gesamtgasausbeute kein besonders prägnanter Unterschied festzustellen war. N_4 zeigte bei Schwefelzugabe von 1,0 % nach Bildung einer Kahmhaut nach zwanzig Tagen nur leichte Hemmniswirkungen. Die Zugabe von 1,0 % Zn^{++} im Verein mit 0,2 % S behinderte die Gasung anfänglich besonders stark (M_4). Alle gemessenen pH-Werte lagen im schwach alkalischen Gebiet (7,1 bis 7,7). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe ergaben, daß zumin-

dest keine multiple Giftwirkung bei solchen Zweistoffzusätzen eintritt. Eine gewisse additive Wirkung der beiden Komponenten Zn^{++} und S ist, wenn auch nur undeutlich, noch erkennbar, wenn der Zinkanteil größer als 0,3 % ist.

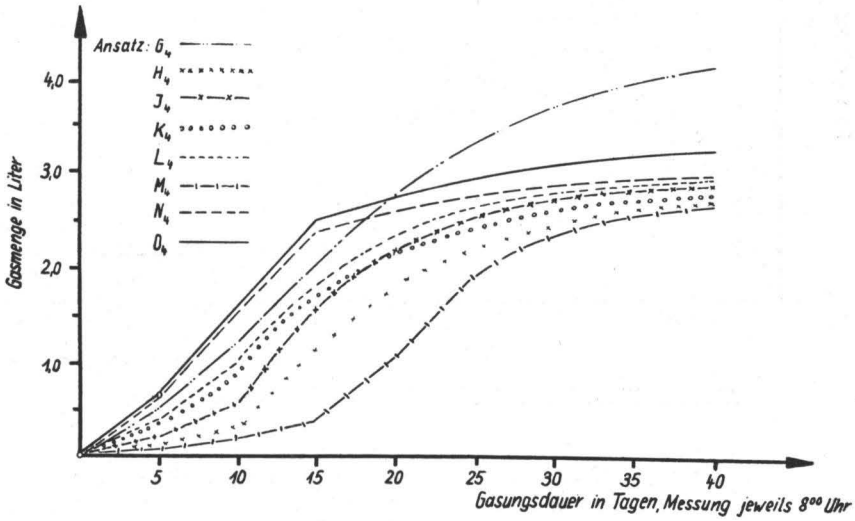


Abb. 13. Beeinflussung der Schlammfaulung durch das Zusammenwirken zweier Giftkomponenten (Zinksulfat + kolloider Schwefel).

G_4 = 0,3 % Zn^{++}, H_4 = 0,6 % Zn^{++}, I_4 = 0,3 % Zn^{++} + 0,1 % S,
K_4 = 0,3 % Zn^{++} + 0,2 % S, L_4 = 0,3 % Zn^{++} + 0,3 % S,
M_4 = 1,0 % Zn^{++} + 0,2 % S, N_4 = 1,0 % S,
O_4 = Kontrollansatz.

g) Einfluß von Sand

Ein Teil der Trockensubstanz des Viskoseschlammes besteht aus Sand. Daß die Gegenwart von Sand keine im chemisch-toxischen Sinne nachteilige Wirkung auf die Faulung hat, darf auf Grund der in städtischen Kläranlagen gesammelten Erfahrungen als feststehend gelten. Daß er aber in größerer Menge als lästiger Ballaststoff wirken kann, erschien möglich. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurde eine weitere Versuchsreihe mit steigenden Zusätzen von Sand zum Faulschlamm angesetzt. Die Abb. 14 gibt Auskunft über das Ergebnis dieser Versuche. Im allgemeinen haben die Kurven einen gleichartigen Verlauf, der von der Kurve des unversetzten Schlammes nicht wesentlich abweicht. Mit steigenden Zusätzen vermindern sich jedoch die Gasausbeuten. Somit bestätigte sich die Vermutung, daß Sand in größerer Menge tatsächlich wie ein lästiger Ballast wirkt, davon abgesehen aber die Abbauvorgänge nicht stört. Die gemessenen pH-Werte lagen sehr regelmäßig während der gesamten Gasungsdauer um den Wert 7,5.

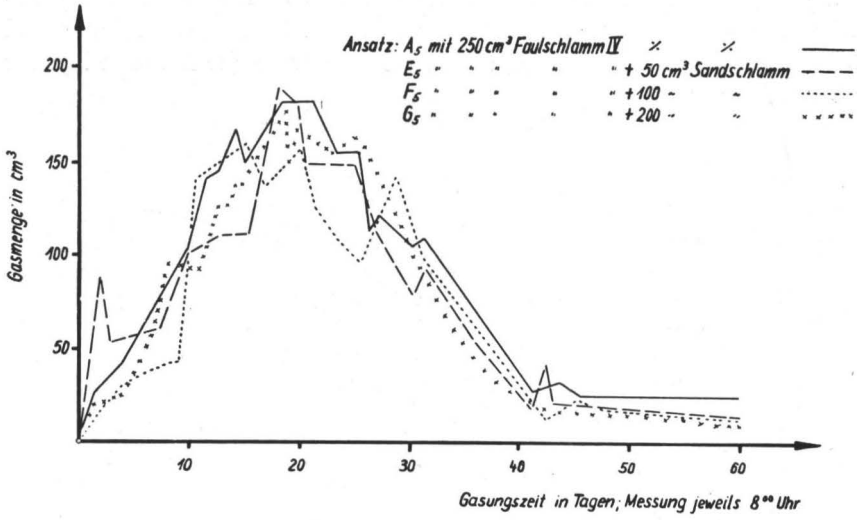


Abb. 14. Einfluß von Sandzugaben auf die Schlammfaulung.

h) Förderung der Schlammfaulung durch Wirkstoffzusätze

Bisher wurden Versuchsdurchführungen beschrieben, die der Klärung toxischer Einwirkungen auf die Faulung und Gasung dienen sollten. In den folgenden beiden Abschnitten werden nun Versuche behandelt, die Zersetzung abbaufähiger Substanz durch besondere Wirkstoffe zu fördern. Eine Viskoseseidefabrik hatte uns auf unsere Bitte einen Ballon Viskoseabfälle, die einen der organischen Bestandteile bei dem eingangs beschriebenen Viskoseschlamm bilden, geschickt. Die Viskoseabfälle bestanden zu 23 % aus Cellulose. Sie wurden mit 55 % Trocken- bzw. 0,2 % Glührückstand angeliefert. Der Glührückstand wurde als ZnO analysiert. Die wäßrige Phase bestand aus verdünnter Schwefelsäure. Die Viskoseabfälle wurden im Multimix zerkleinert, in verdünnter Natronlauge zur Überführung in den Zinkatkomplex digeriert (die Auswaschung des Zn^{++} ist zwecklos wegen der starken Adsorptionswirkung der Cellulose), dann nach Entwässerung neutralisiert und endlich in gestaffelten Portionen zusammen mit Nährsalzen dem Faulschlamm beigemengt. Der benutzte Faulschlamm war wieder ein weitgehend ausgefaulter Impfschlamm. Deshalb konnte die Gesamtfaulzeit auf nur 35 Tage beschränkt werden. Das Ergebnis war durchaus befriedigend. Es trat keinerlei Gashemmung auf. Bei den Ansätzen war mit steigendem Cellulosezusatz eine entsprechend gesteigerte Gasausbeute gegenüber dem Kontrollansatz zu verzeichnen (s. Abb. 15 und 16). Auch die pH-Werte zeigten einen sehr regelmäßigen Verlauf. Sie wichen in den 35 Tagen der Gesamtfaulzeit kaum vom Mittelwert pH 7,5 ab. Aus der Versuchsreihe ist zu folgern, daß der im Viskoseschlamm enthaltene Celluloseanteil durch Einwirkung von Methanbakterien abbaubar ist. Es kommt nur darauf an, die begleitenden Giftstoffe unschädlich zu machen, dann eine richtige Dosierung der zugesetzten Substanzmenge vorzunehmen und ferner für

die Aufrechterhaltung des Kohlenstoff-Stickstoff-Phosphor-Gleichgewichtes zu sorgen. In der nachfolgenden Tabelle ist die Abnahme der organischen Substanz (ausgedrückt durch den Glühverlust) aufgeführt. Es ergibt sich eine deutliche Staffelung.

Abbaubilanz der organischen Substanz im Faulschlamm

Ansätze:		V_4	P_4	Q_4	R_4	S_4	T_4
Trockenrückst. v. 250 ccm Faulschl.,	g	14,6	14,6	14,6	14,6	14,6	14,6
Zusatz von Viskoseabfällen,	g	0,0	6,0	9,0	12,0	18,0	24,0
Σ der Trockenrückstände,	g	14,6	20,6	23,6	26,6	32,6	38,6
Σ d. theor. Glühverl. b. Gasungsbeg.,	g	9,5	15,5	18,5	21,5	27,5	33,5
Trockenrückstände nach Gasungsende,	g	11,5	14,2	13,1	13,6	12,4	11,9
Glühverluste nach Gasungsende,	g	2,4	9,2	8,2	8,8	8,3	7,2
abgebaute organische Substanz,	g	3,1	6,3	10,3	12,7	19,2	26,3

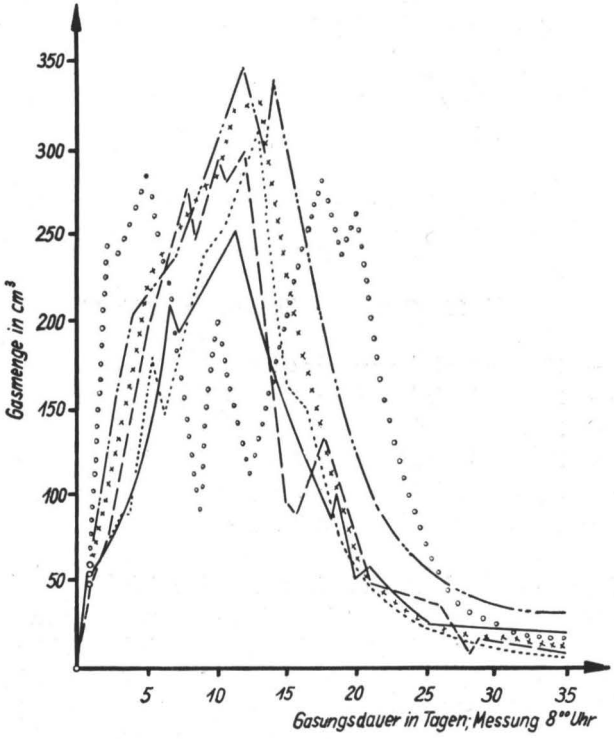


Abb. 15. Einfluß von Viskoseabfällen auf die Gasentwicklung bei der Schlammfaulung.

——————— 250 cm³ Faulschlamm ohne Zusätze
..... 250 cm³ Faulschlamm + 6,0 g Viskoseabfälle + Nährsalze
— — — — — — 250 cm³ Faulschlamm + 9,0 g Viskoseabfälle + Nährsalze
× × × × × × × 250 cm³ Faulschlamm + 12,0 g Viskoseabfälle + Nährsalze
o o o o o o 250 cm³ Faulschlamm + 18,0 g Viskoseabfälle + Nährsalze
—··—··—·· 250 cm³ Faulschlamm + 24,0 g Viskoseabfälle + Nährsalze

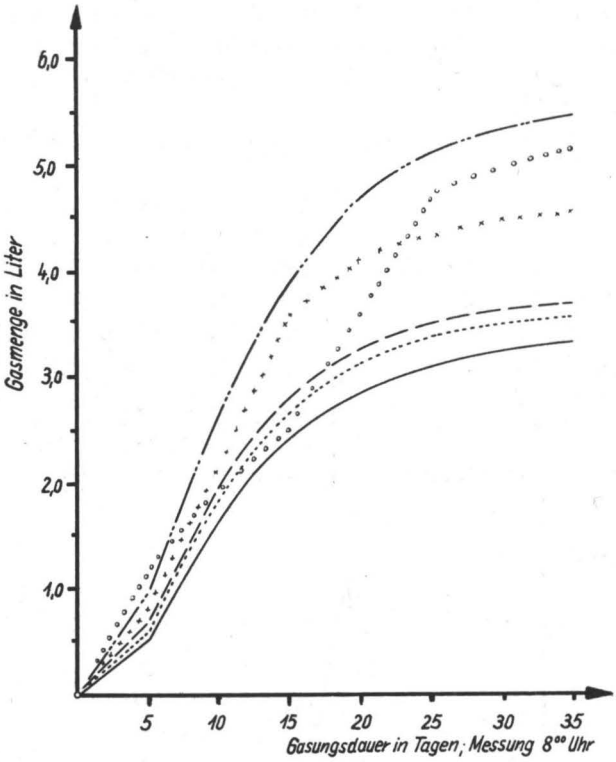
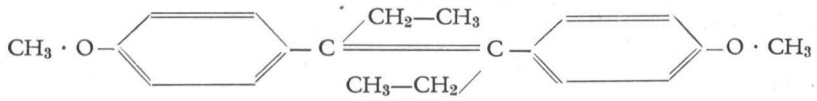


Abb. 16. Gassummendiagramm zu Abb. 15.

————————	250 cm³ Faulschlamm ohne Zusätze
.....	250 cm³ Faulschlamm + 6,0 g Viskoseabfälle
— — — — — —	250 cm³ Faulschlamm + 9,0 g Viskoseabfälle
× × × × × × ×	250 cm³ Faulschlamm + 12,0 g Viskoseabfälle
o o o o o o	250 cm³ Faulschlamm + 18,0 g Viskoseabfälle
—··—··—··	250 cm³ Faulschlamm + 24,0 g Viskoseabfälle

Die Frage, ob durch Zusätze irgendwelcher Wirkstoffe die Schlammfaulung verbessert werden kann, muß durch die Arbeiten von LIEBMANN bejaht werden. Aus seinen Versuchen geht hervor (5), daß mäßiger Zusatz von Follikelhormonen zu einer höheren Gasausbeute bei der Schlammfaulung führt. Es muß jedoch gleich vorweg gesagt werden, daß alle auf diesem Gebiete durchgeführten Arbeiten das Anfangsstadium noch nicht verlassen haben. An die Möglichkeit der praktischen Anwendung in der Technik ist vorerst nicht zu denken. So haben auch die wenigen hier durchgeführten Versuche allein rein theoretischen Charakter. Der Gedanke lag aber doch nahe, zu versuchen, ob durch Zugabe solcher Follikelhormone die Faulgasausbeuten zu steigern waren, und ob ferner durch die erreichte Intensivierung der Bakterientätigkeit eine raschere Kompensierung der Giftwirkung des Viskoseschlammes zu errei-

chen war. Für die Arbeiten auf diesem Gebiete stand uns das Depot-Oestromon der Firma Merck in Darmstadt zur Verfügung. Es ist dies der Dimethyläther des Dioxydiäthylstilbens.



Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 17 und 18 wiedergegeben. Das Präparat wurde zunächst dem Faulschlamm (Ansatz T_3) zugesetzt. Die bedeutende Mehrausbeute an Faulgas gegenüber dem Kontrollansatz (O_2) während einer Gasungsdauer von 99 Tagen ist zu erkennen. Die verbessernde und auch kompensierende Wirkung des Hormonpräparates zeigte sich auch im Ansatz W_3 mit Viskoseschlamm. Sein Zusatz bewirkte die Aufhebung der Giftigkeit von 50 ccm Viskoseschlamm und darüber hinaus eine Steigerung der Gasausbeute gegenüber dem Kontrollansatz, während

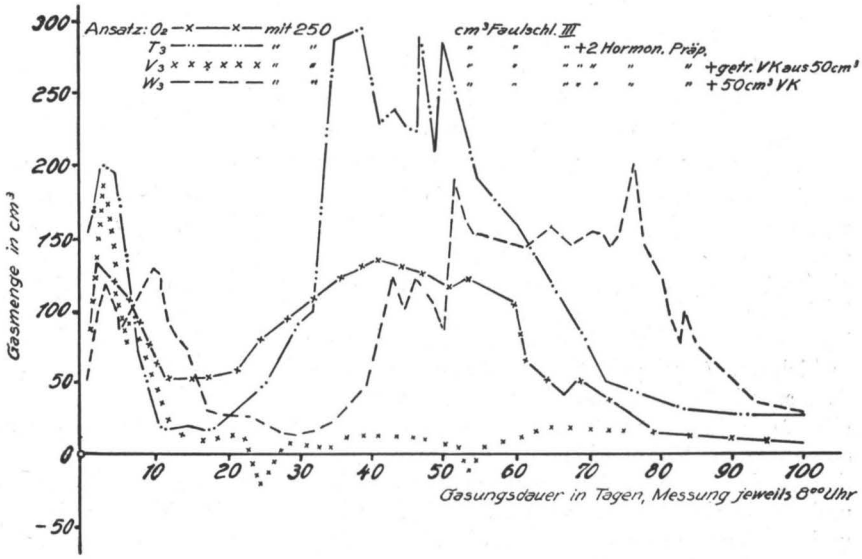


Abb. 17. Einfluß von Hormonpräparaten auf die Gasentwicklung von Faulschlamm mit und ohne Zusätze von Viskoseschlamm.

sonst schon die Zugabe von 12,5 ccm Viskoseschlamm ein Aufhören des Abbaus zur Folge hatte. Diesen positiven Ergebnissen steht ein negatives gegenüber. Die toxische Wirkung der gleichen Menge getrockneten Viskoseschlammes wird durch die Hormone nicht aufgehoben (Ansatz V_3). Für dieses sehr unterschiedliche Verhalten läßt sich z. Z. noch keine einleuchtende Erklärung abgeben.

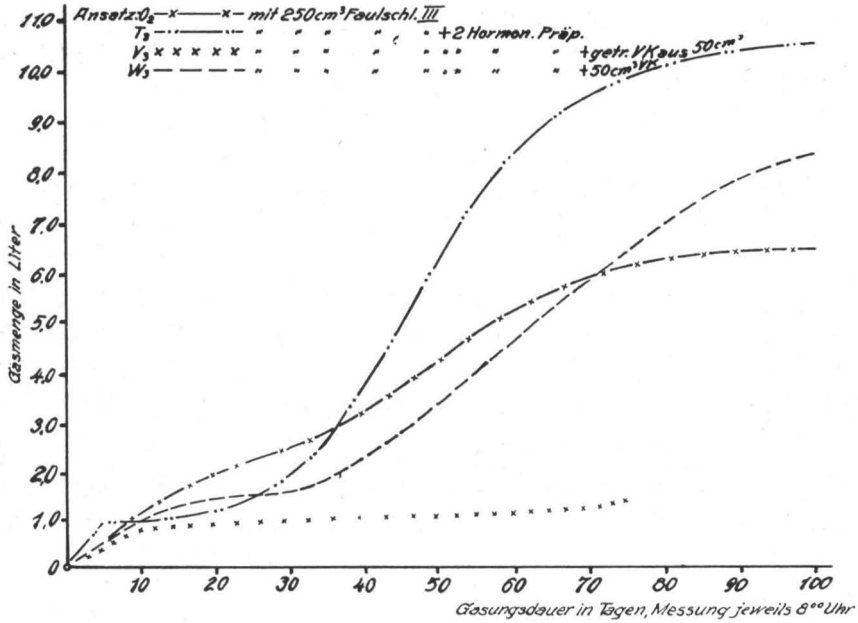


Abb. 18. Gassummendiagramm zu Abb. 17.

i) Versuche über die Vorbehandlung von Viskoseschlamm

Zur Ausschaltung der Giftwirkung der Zinksalze im Viskoseschlamm wurden folgende Maßnahmen durchgeführt: Der Viskoseschlamm wurde tagelang gut gewaschen und so etwa die Hälfte aller gut löslichen Salze entfernt. Danach wurde er in Kalkwasser digeriert, um die Reste des Zn^{++} als $Zn(OH)_2$ auszufällen, bzw. in Natronlauge digeriert, um das Zn^{++} in Zinkat zu überführen. Die starke Alkalität wurde herabgesetzt und der pH-Wert auf 8,0 gebracht. Der solcherart aufbereitete Viskoseschlamm wurde nun in kleinsten Anteilen (2,5 und 10 ccm) dem gasenden Faulschlamm in Standflaschen mit 250 ccm Faulschlamm zugesetzt; und zwar erhielten vier Ansätze (C_6, D_6, E_6, F_6) (Abb. 19) am fünften und achten Tage der Gärung je 10 ccm aufbereiteten Viskoseschlamm. Es folgte daraufhin eine starke Verminderung der Gasung. Am zwölften Tage erhielten zwei dieser Ansätze (D_6 und F_6) je ein Hormonpräparat. Dadurch erholte sich der Schlamm wieder, und die Gasausbeute stieg entsprechend an. Die beiden anderen Ansätze zeigten ohne Zugabe von Hormonen keine Erholungstendenzen und wurden nach achtzehn Tagen entfernt. Der fünfte Ansatz (B_6) erhielt, angefangen vom 15. Tag der Faulung, jeweils 2,5 ccm aufbereiteten Viskoseschlamm in fünftägigen Abständen. Bei ihm zeigte sich keine Verschlechterung der Gasausbeute gegenüber dem Kontrollversuch (A_6). Auf Grund der Resultate der letzten Versuchsreihe kann man zu folgenden Schlüssen gelangen: Plötzliche stärkere Veränderungen der Schlammzusammensetzung durch Zugabe anderer Stoffe wirken nachteilig auf die Methangärung, selbst wenn die Zusätze keine Giftwirkung entfalten. Geringe Zusätze beeinflussen dagegen die Abbauvorgänge nicht.

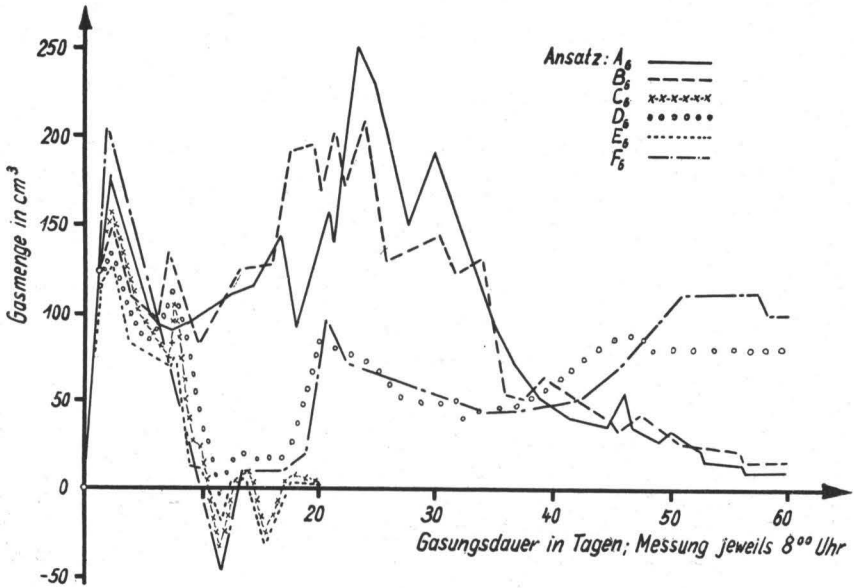


Abb. 19. Einfluß von ausgewaschenem und aufbereitetem Viskoseschlamm auf die Gasentwicklung bei der Schlammfaulung.

A_6 = Kontrollansatz, B_6 = Zusatz von 10 · 2,5 ccm Viskoseschlamm,
C_6, E_6 = Zusatz von 2 · 5 ccm Viskoseschlamm,
D_6, F_6 = Zusatz von 2 · 5 ccm Viskoseschlamm + 1 Hormonpräparat.

Schlammfaulung im kontinuierlich arbeitenden Betrieb

Die bisher durchgeführten Standversuche waren nicht allein wegen der geringen Faulschlammengen, sondern vielmehr auf Grund ihrer Anordnung ausgesprochene Laborversuche. Sie weichen von der in der Praxis angewandten Technik der Schlammfaulung in wesentlichen Punkten ab. Der Laborversuch in der Standflasche erhält meist nur eine einmalige Füllung. Die gesamte Substanz verbleibt während der Gasungsdauer im Gefäß, wenn man von kurzen Probenahmen für analytische Zwecke absieht. Demgegenüber wird die technische Ausfaulung fast nur im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Das heißt, eine bestimmte Menge zu vergasender, faulfähiger Substanz wird in den Faulbehälter eingelassen und das Äquivalent an ausgefaultem Schlamm im gleichen Zeitraum abgezogen. Diese Betriebsart hat erstens den Vorteil, ständig gleiche Schlammengen, die zudem einen ungefähr gleichbleibenden Anteil faulfähiger Stoffe enthalten, im Faulraum zu belassen. Außerdem wird dafür gesorgt, daß durch den Abzug von entgastem Schlamm und Schlammwasser die sich in jedem Faulprozeß intermediär bildenden Stoffwechselprodukte mit dem Schlammwasser aus dem Faulraum entfernt werden und daher keine hemmende Wirkung mehr ausüben können. In allen Diagrammen der durchgeführten Standversuche fällt doch bei den Tagesdurchschnittswerten auf, daß nach starker Anfangsgasung ein oder mehrere Extremwerte auftreten, die je nach Faulschlammbeschaffenheit in Stärke und Zeitpunkt unterschiedlich sind. Die auftretenden Minima können damit erklärt werden, daß durch Verschie-

bung des biologischen Gleichgewichtes die beiden chemischen Abbauphasen, Bildung der Fettsäuren und Abbau derselben zu den Gasprodukten, aus dem chemischen Reaktionsgleichgewicht geraten. Die Störung des biologischen Gleichgewichtes kann unter anderem dann entstehen, wenn die Bakterien durch ihre Arbeit Stoffwechselprodukte ausscheiden, die in zu großer Anhäufung die Erzeuger durch Giftwirkung selber wieder schädigen. Sie werden in ihrer Lebenstätigkeit gehemmt, was gegebenenfalls in der Abnahme der Gasentwicklung zu erkennen ist. Wird ständig ausgefaulter Schlamm und Schlammwasser nach Maßgabe der eingebrachten Frischschlammenge abgelassen, so entfernt man auch damit einen Teil jener Hemmstoffe.

Zur Durchführung von Faulprozessen im kontinuierlichen Betrieb dienten die in nebenstehender Abb. 20 ausgeführten Apparaturen, bei denen die Schlammflasche in einem Brutschrank untergebracht war. Die Messung der während des Betriebes entstehenden Faulgase erfolgte durch einen Experimentiergaszähler der Firma Kromschröder A. G. in Osnabrück. Die Ablesungsgenauigkeit des Gaszählers betrug 10 ccm. Als Kontrollansatz wurde jedesmal ein Standversuch bekannter Art durchgeführt. Die Temperatur, bei der diese Versuche durchgeführt wurden, betrug wiederum 30° C mit einer Schwankungsbreite von ± 2°. Eine solche Apparatur wurde mit zwei Litern Faulschlamm beschickt. Der Kontrollansatz erhielt die üblichen 250 ccm, also 1/8

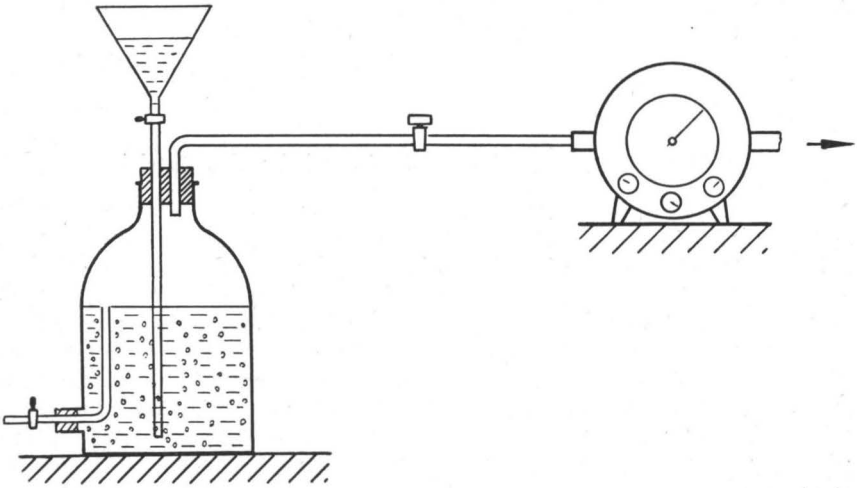


Abb. 20. Versuchsanordnung für kontinuierlichen Betrieb der Schlammfaulung.

des Großansatzes. Zwölf Tage lief die Gasung in beiden Ansätzen parallel. Vom 13. Tag an wurden dem Großansatz täglich erst 20 ccm, später 30 ccm und dann 40 ccm aufbereiteter Viskoseschlamm zugeführt. Die Aufbereitung des Viskoseschlammes erfolgte durch Auswaschung, Behandlung mit Kalkwasser und Teilneutralisation, wie es auf S. 22 schon beschrieben wurde. Entsprechend den Zugaben von Viskoseschlamm wurden täglich gleiche Mengen entgasten Faulschlammes abgezogen. Mit Zugabe des Viskoseschlammes stieg im Großansatz auch die Gasausbeute, obwohl andererseits Faulschlamm entfernt wurde. Nach 31 Tagen Faulzeit war das Verhältnis Faulschlamm zu Viskose-

schlamm auf 3 : 1 gestiegen. Diese hohe Viskoseschlamm-Konzentration wäre bei Standversuchen auf keinen Fall erreicht worden. Der Abbruch der Faulung erfolgte nach 70 Tagen. Der Schlamm roch sehr stark nach Buttersäure, und die Fettsäure-Konzentration war auf weit über 2000 mg/l angestiegen. Wahrscheinlich ist die Steigerung der Zugabe etwas zu schnell und zu groß gewesen. Nährsalze waren in berechneter Menge verabfolgt worden. Sowohl aus dem Groß- als auch aus dem Kleinansatz wurden nach Versuchsabbruch Proben entnommen und in Standflaschen mit Hormonpräparaten versetzt. In beiden Fällen war keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten, ein Zeichen dafür, daß der Abbau zum Erliegen gekommen war.

Bei einem zweiten Großversuch im kontinuierlichen Verfahren wurde dem Inhalt der Gärflasche vom ersten Tage an aufbereiteter Viskoseschlamm in einer Menge von 50 ccm je Tag zugesetzt. Innerhalb von zehn Tagen stieg der Fettsäuregehalt sehr stark an. Der Ansatz stank widerlich nach Buttersäure. Die Gasentwicklung hörte auf. Auch hierbei zeige sich also, daß die viel zu starke Anfangsbelastung des Impfschlammes zu einer Störung des biologischen Gleichgewichtes führte.

Bei einem dritten Großansatz wurden nach sechstägiger Einarbeitungszeit täglich nur 20 ccm aufbereiteten Viskoseschlammes dem Inhalt der Gasflasche zugeführt. Die Zusatzmenge wurde nicht gesteigert. Der Einspeisung entsprechend wurde regelmäßig Schlamm und Schlammwasser in gleicher Menge abgezogen. Im Großansatz trat eine gleichmäßige Steigerung der Gasausbeute gegenüber dem Kleinansatz ein. Dank dieser vorsichtigen Belastung des Faulraumes ging der Fettsäuregehalt von ursprünglich 1840 mg/l auf 1110 mg/l zurück. Es zeigte sich also sehr deutlich, daß der Faulvorgang dann am besten verläuft, wenn die Zugaben nur in geringen Mengen, sowie regelmäßig und ohne Steigerung des Zugabeanteils erfolgen. Bei der Durchführung eines vierten Faulversuches im kontinuierlichen Betrieb wurde die Zugabe von aufbereitetem Viskoseschlamm von anfänglich 20 ccm je Tag später auf 30 ccm je Tag erhöht. Die jeweils gleichen Mengen Faulschlamm und Schlammwasser wurden im selben Zeitraum aus der Gasflasche abgelassen. Der Ansatz mit Viskoseschlamm (Q_6) ergab gegenüber dem Kontrollansatz (P_6) eine Mehrausbeute an Faulgas. Der Gehalt an Fettsäuren sank von 1800 mg/l bei Gasungsbeginn stetig ab und betrug beim Abbruch des Versuches nur noch 1260 mg/l. (Verlauf der Gasentwicklung und erzielte Gasausbeuten dieses Ansatzes und des Kontrollversuches sind in den Abb. 21 und 22 dargestellt).

Die Berechnung der Gasausbeuten aus der eingespeisten organischen Substanz kann zwar nur in einer groben Überschlagsform erfolgen, ist aber im Ergebnis doch beachtenswert, da sich hieraus Rückschlüsse auf die Vollständigkeit der Ausfaulung ziehen lassen. Nach BUSWELL entstehen aus einem Molekül Cellulose unter Wasseraufnahme je drei Moleküle Methan und Kohlensäure:

1 Mol Cellulose + 1 Mol H_2O $\longrightarrow$ 3 Mole CO_2 + 3 Mole CH_4

$\longrightarrow 3 \cdot 22{,}4\ l\ CO_2 + 3 \cdot 22{,}4\ l\ CH_4$

1 g Cellulose liefert $\longrightarrow$ 746 ccm Gas (CO_2 + CH_4)

Der Kontrollversuch lieferte	4 350 ccm Gas aus 5,8 g org. Substanz;
dies entspricht	34 800 ccm Gas aus 46,4 g org. Substanz.
Der Großansatz lieferte	44 000 ccm Gas aus 59,0 g org. Substanz

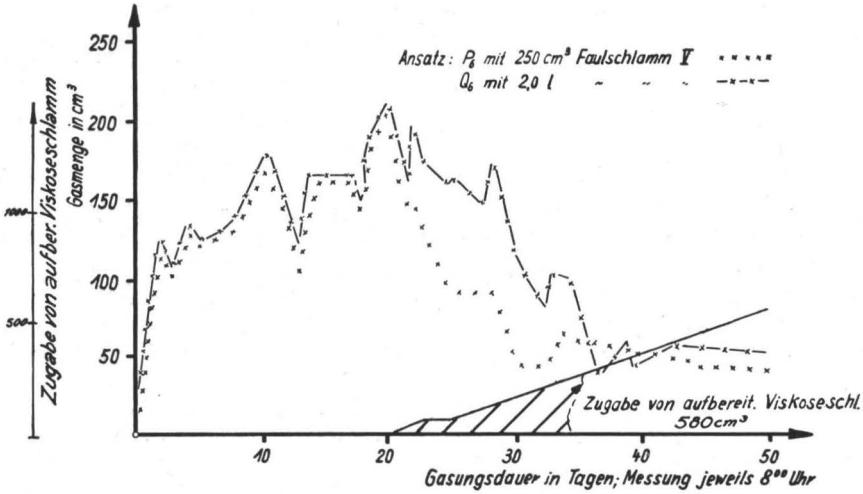


Abb. 21. Zersetzung von aufbereitetem Viskoseschlamm durch Faulung im kontinuierlichen Verfahren (Gasmengen in ccm je 250 ccm Faulschlamm).

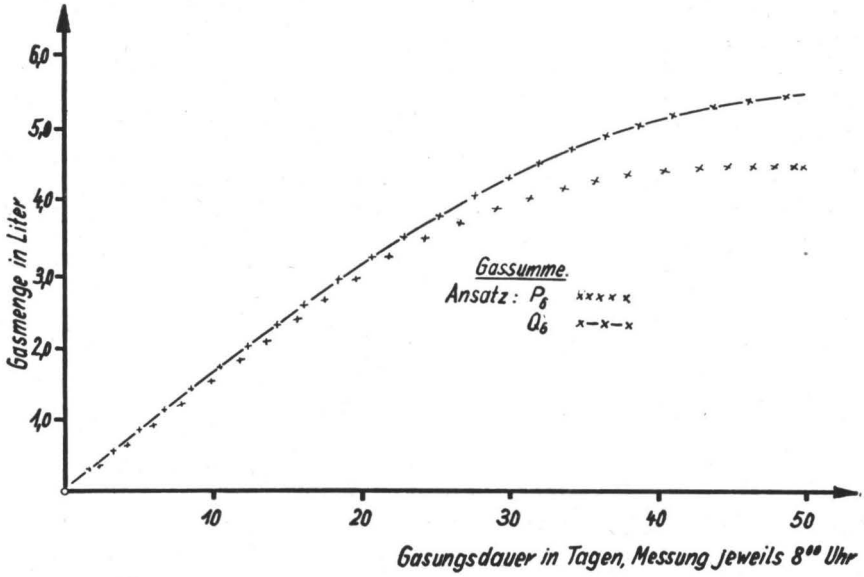


Abb. 22. Gassummendiagramm zu Abb. 21 (Gasmengen in ccm je 250 ccm Faulschlamm).

und hatte demnach einen Mehrbetrag an Gas von 9200 ccm aus 12,6 g Cellulose erbracht. Denn dieser Ansatz erhielt durch fortlaufende Zugaben von insgesamt 580 ccm Viskoseschlamm = 640 g, mit je 3,84 % organ. Substanz (Cellulose + Hemicellulose) = 24,6 g organ. Substanz. Diese 24,6 g müssen theoretisch 18 300 ccm Gas entwickeln.

Mit der jeweiligen Zugabe von Viskoseschlamm wurden jedoch auch allmählich 580 ccm Faulschlamm abgezogen.

580 ccm = 620 g Faulschlamm mit 41,2 g Trockenrückstand
und 11,8 g Glührückstand
und 29,4 g Glühverlust.

Im Faulschlamm sind nach angestellten Untersuchungen rund $^1/_3$ des Glühverlustes vergasbare organische Substanz in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUSWELL u. a. Das wären rund 10 g Cellulose mit 7500 ccm Gasausbeute. Diese 7500 ccm gingen mindestens zu $^2/_3$ durch fortlaufenden Abzug noch nicht völlig entgasten Faulschlammes verloren. Es bleibt demnach folgende Gleichung:

Q_6 : 34 800 ccm Gas aus 2,00 l Faulschlamm
— 5 000 ccm Gas, die 0,58 l abgelassener Faulschlamm ergeben hätten
+ 18 300 ccm Gas aus 0,58 l zugesetzten Viskoseschlamm
48 100 ccm berechnete Gasmenge
gegen 44 000 ccm gefundene Gasmenge
4 100 ccm als Fehlbetrag.

Zu diesem Fehlbetrag wäre zunächst zu bemerken, daß die hier aufgestellte Rechnung, wie schon gesagt, nur eine überschlägliche Aufstellung sein kann und demzufolge mit einer entsprechenden Toleranz zu betrachten ist. Daß er trotzdem so groß ausfiel, dürfte vermutlich darauf zurückzuführen sein, daß die gebildete Kohlensäure nicht restlos als Gas erfaßt, sondern zum Teil als Bikarbonat im Schlammwasser gebunden wurde. Diese Annahme findet in den Ergebnissen der Gasanalysen (s. u.) eine Stütze. Jedenfalls gelangt man auch auf diesem rechnerischen Wege zu dem Schluß, daß die Cellulose und Hemicellulose im Viskoseschlamm bei der Faulung praktisch gänzlich zu gasförmigen Produkten abgebaut wurde.

Gasanalysen

Die täglich abgelesenen Gasmengen wurden im Gasanalysenapparat nach ORSAT auf ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung untersucht. Die Tabelle am Schluß dieses Kapitels bringt die Analysenwerte. In den Faulschlammgasen waren Methan, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Spuren von flüchtigen Fettsäuren zu finden. Das für die überschlägige Berechnung angenommene Verhältnis 1 : 1 von CH_4 zu CO_2 wurde nirgends gemessen, sondern fast stets ein Mehrbetrag an Methan festgestellt. Einmal findet die Mehrausbeute an Methan ihre Erklärung in den vorstehend gemachten Ausführungen. Wenn beim Kohlehydratabbau mehr Propion-, Valerian- und Buttersäure als Essig- und Milchsäure entstehen, so entwickelt sich aus den zuerst genannten Säuren bei der weiteren Umwandlung auch mehr Methan als Kohlensäure. Zum anderen spricht aber auch folgende Tatsache von der für die Überschlagsrechnung etwas abweichenden Analysenbefunde: Ein Teil des CO_2 wird noch im Faulschlamm zur Bildung von Bikarbonat und Karbonat verbraucht, was analytisch nachgewiesen wurde. Es entziehen sich somit der Gasmengenmessung in besonders ungünstigen Fällen bis zu 20 % des entwickelten Faulgases. Durch quantitative Kohlensäurebestimmungen im Faul-

Ergebnisse der quantitativen Faulgasanalysen				
Ansatz	% CH_4	% CO_2	% H_2S	Summe in %
A_6	53	46	1	100
	64,5	34,5	1	100
	61	39	—	100
B_6	59,5	36	3,5	99
	58	40	2	100
	57	42	0,5	99,5
G_6	—	—	—	—
	55	41,5	2,5	99
	57	42	0,5	99,5
H_6	53	45	2	100
	54	43	2	99
	55	44	1	100
I_6	50	46	3,5	99,5
	58,5	40	1,5	100
	56	44	Spuren	100
K_6	52	45	2,5	99,5
	59,5	40	0,5	100
	57	42	Spuren	99
L_6	53	45	1	99
	55,5	43	1	100
	55	45	—	100
M_6	59	38	2	99
	57	42	Spuren	99
	56	44	—	100
N_6	49	47	2	98
	56	42,5	1,5	100
	55	45	—	100
O_6	—	—	—	—
	55	42,5	2	99,5
	56	43	1	100
P_6	68	31,5	0,5	100
	67	32	—	99
	65	34	1	100
Q_6	59	38	2	99
	63	37	—	100
	62	38	Spuren	100
Z_5	—	—	—	—
	58	39,5	1,5	99
	58	42	Spuren	100

schlamm vor Beginn und nach Beendigung der Gasung konnten 60 bis 65 % der „fehlenden" Kohlensäuremengen wiedergefunden werden. Dadurch läßt sich der ständige Mehrbetrag an Methan in den Gasanalysen erklären. Aber auch der in vielen Fällen auftretende Fehlbetrag in der Gesamtgasmenge ist so teilweise verständlich. Der Anteil an Schwefelwasserstoff ist trotz des öfters beobachteten starken Geruchs gering. Er schwankt zwischen Spuren bis maximal 3,5 %. Mitunter verschwindet er ganz. Flüchtige Fettsäuren waren im Gas immer nur qualitativ durch den Geruch nachweisbar. Durch die Steigerung des Methangehaltes im Faulgas erfährt der Heizwert desselben natürlich eine beachtliche Erhöhung seines kalorischen Brennwertes. Dies würde sich bei der krafttechnischen Verwendung des Faulgases günstig auswirken. In der nebenstehenden Tabelle sind für jeden aufgeführten Ansatz drei Analysenergebnisse eingetragen. Die Werte geben Auskunft über die Gaszusammensetzung zu Beginn, in der Mitte und gegen Ende der Gesamtfaulzeit.

Zusammenfassung

Die Durchführung dieser Arbeit hat folgendes gezeigt:

1. Ohne besondere Aufbereitungsmaßnahmen sind die Rückstände aus Abwässern der Viskoseseide-Industrie (bezeichnet als Viskoseschlamm) trotz ihres Gehaltes an Cellulose und Hemicellulose wegen ihrer hohen Azidität und ihres zu hohen Gehaltes an löslichen Zinksalzen und kolloidem Schwefel einer Cellulosegärung durch Methanbakterien n i c h t zugänglich.

2. Die Anwesenheit von Eisensalzen wirkt bis zu einem Gehalt von 3,0 % Fe^{++} auf die Bakterienarbeit nicht schädigend, sondern eher stimulierend. Größere Eisenmengen (7,5 % und mehr) bilden durch Hydrolyse zuviel freie Mineralsäure, durch welche die Azidität steigt und die Bakterien schwer geschädigt werden.

3. Sofern freier Schwefel in geringerer Konzentration als 1,0 % im Viskoseschlamm vorhanden ist, sind keine stärkeren Giftwirkungen durch ihn zu verzeichnen, auch wenn er in feinster kolloidaler Verteilung vorliegt.

4. Zinksalze in der Form des leicht löslichen Zinksulfates wirken in Mengen bis zu 0,3 % Zn^{++} auf die Faulschlammgasung kaum toxisch. Die Giftwirkung höherer Zinksalzzusätze wird in bestimmten Grenzen (1,0 % Zn^{++}) und unter Bedingungen, wie sie bei den hier beschriebenen Versuchen eingehalten wurden (eingearbeiteter Faulschlamm, Faultemperatur von 30 ° C) durch chemische Umsetzungen rasch aufgehoben. Das Zink wird in schwach alkalischen Medien in Zinkhydroxyd übergeführt und büßt dadurch bereits seine toxischen Eigenschaften gegenüber den an den Abbauvorgängen beteiligten Mikroorganismen weitgehend ein. Im weiteren Verlauf der Abbauvorgänge wird es in gänzlich unlösliches und praktisch ungiftiges Sulfid umgesetzt. 1,7 % Zn^{++} bringen die Schlammfaulung sofort zum Erliegen.

5. Zink als unlösliches Zinksulfid beeinträchtigt die Methangärung in Mengen von 0,9 % nicht, darüber hinaus bis zu 8,1 % nur in geringfügigem und praktisch bedeutungslosem Maße.

6. Sand wirkt als lästiger Ballaststoff, wenn er in großer Menge im Schlamm enthalten ist, und beeinträchtigt die Gasausbeute bei der Schlammfaulung.

7. Die organischen Bestandteile des Viskoseschlammes sind der Cellulosegärung gut zugänglich.

8. Da die Rückstände aus den Abwässern der Viskoseseide-Industrie keine Stickstoff- und Kalium- und zu wenig Phosphorverbindungen enthalten, müssen diese für die Cellulosegärung essentiellen Stoffe zur Aufrechterhaltung des wichtigen „C-N-P-K-Gleichgewichtes" dem Viskoseschlamm unbedingt zugesetzt werden.

9. Die Methangärung im nicht aufbereiteten Viskoseschlamm läßt sich durch die Zugabe von Wirkstoffen (Follikelhormonen) unter Einschränkung der Empfindlichkeit gegenüber den toxischen Wirkungen vorhandener Giftstoffe fördern.

10. Um die Giftwirkung des Viskoseschlammes auf die Bakterien auszuschalten, muß

a) der Gehalt an leicht löslichen Salzen durch gutes Auswaschen vermindert werden,

b) durch Zusatz von Kalkwasser oder Natronlauge für die Abstumpfung der Azidität des Viskoseschlammes gesorgt werden, womit bei richtiger Laugendosierung gleichzeitig

c) eine Überführung der giftigen freien Zinkionen in das nur schwach giftige Zinkhydroxyd stattfindet.

11. Der Abbau der Cellulose im Viskoseschlamm durch Methanbakterien ist im kontinuierlich arbeitenden Verfahren dann möglich, wenn die unter 10. aufgeführten drei Maßnahmen erfolgen und außerdem der tägliche Zusatz an aufbereitetem Viskoseschlamm 1,5 bis 2,0 % der anfangs vorhandenen Impfschlammenge nicht übersteigt.

Damit sind die grundsätzlichen Fragen über die Möglichkeiten einer Cellulosegärung in den Rückständen aus den Abwässern der Viskoseseide-Industrie beantwortet. Die praktischen Folgerungen, die sich aus den Ausführungen ergeben und bei der Durchführung eines biochemischen Abbaus des Viskoseschlammes durch Methanbakterien Berücksichtigung finden müssen, sind:

1. Abtrennung der Hauptmenge des löslichen Zinksulfats und anderer für den Abbau wertloser Stoffe, z. B. des Eisen- und Natriumsulfates, durch Filtration.

2. Beseitigung der nach Filtration im Schlammkuchen verbleibenden giftigen Zinksalze durch Schlammwäsche und Zusatz von gelöschtem Kalk zur schnellen Alkalisierung und Ausfällung der Zinksalze.

3. Zugabe von Nährsalzen, etwa in Form von Ammonsulfat und primärem Kaliumphosphat.

Die in diesen drei Punkten auszuführenden Arbeiten zur Aufbereitung des Viskoseschlammes wären ohne beträchtlichen Arbeits- und Kostenaufwand möglich. Als letztes bleibt

4. die vorsichtige Einarbeitung der Faulanlage durch allmähliche und geringe Steigerung des täglichen Viskoseschlammzusatzes, um eine Störung des biologischen Gleichgewichtes in den Faulräumen durch zu starke und zu plötzliche Konzentrationsänderungen zu vermeiden.

Bei strenger Beachtung und sorgfältiger Durchführung aller in den vier Punkten vorgeschlagenen Maßnahmen ist der biochemische Abbau der Rückstände aus den Abwässern der Viskoseseide-Industrie durch Methangärung möglich.

Literaturverzeichnis

1. MEINCK, F., STOOFF, H., WELDERT, R., Industrie-Abwässer. Stuttgart 1953, Gustav Fischer Verlag. S. 402.

2. IMHOFF, K., Taschenbuch der Stadtentwässerung. IV, V J. München 1954, Verlag R. Oldenbourg.

3. BRIX, IMHOFF, WELDERT, Schlammfaulung. Handbuch der Stadtentwässerung in Deutschland, Bd. II. Jena 1934, Verlag Gustav Fischer. S. 172—192.

4. BUSWELL, A. M., MUELLER, H. F., Mechanism of Methane Fermentation. Ind. Engng. Chem. 44 (1953), 550—552.

   — —, BORUFF, C. S., Fermentation Products of Cellulose. Ind. Engng. Chem. 21 (1929), 1181—1182, ferner: Fermentation Products from cornstalks. Ind. Engng. Chem. 22 (1930), 931—933.

5. LIEBMANN, H., Zur Biologie der Methanbakterien. Gesundheitsing. 71 (1950), 14—22 und 56—59.

6. EDLBACHER-LEUTHARDT, Lehrbuch der Physiologischen Chemie. 11. Aufl., Berlin 1954, Verlag Walter de Gruyter.

7. OSTERTAG, H., Cellulose-Abbau durch Bakterien, in: Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie, Immunitätsforschung und experimentellen Therapie, von WEICHERT, Bd. 27, 1952.

8. HAASE, L. W., STOOFF, H., GAD, G., WESLY, W., Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Weinheim 1954, Verlag Chemie G. m. b. H.

9. MEINCK, F., JORDAN, G., SCHMIDT, R., SANDER, P., MANTHEY-HORN, M., Die chemische Untersuchung von Abwasser unter Berücksichtigung der Schlammanalyse und der Vorfluteruntersuchung. In: Kleine Mitteilungen. Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden-, Lufthygiene, 1941, H. 4/9.

10. SIEBER, R., Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papierindustrie. 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Springer-Verlag.

11. SIERP, F., ZIEGLER, H., Der Einfluß von Zink auf die Abwasserreinigung. Jahrbuch „Vom Wasser", Bd. XVI, 1943/44, S. 72.

12. HEUBNER, H., HASSER, A., Einwirkung von Titan und Titandioxyd auf Bakterien. Handbuch d. exp. Pharmakologie, Bd. 3, Tl. 3, Berlin 1934, S. 1553 bis 1559.

13. DÉRIBÉRÉ, M., Die Titanverbindungen und die Hygiene. Ann. Hyg. publ. (2) 18 (1941), S. 133—137.