

sierten Kork zum Überziehen von Geweben in Vorschlag bringt. Pulverisierter Kork wird im Autoklav mit einem Gemisch aus 100 T. Terpentinessenz, 20 T. Benzin, 10 T. Glycerin während zwei Stunden unter Druck auf 65° erhitzt, dann wird getrocknet und pulverisiert. Nachdem man den betreffenden Stoff mit einem Teile einer Lösung aus 100 T. Wasser, 5 T. Gelatine, 3 T. Kaliumbichromat, 1 T. Ammoniumbichromat und ferner mit 3—4 T. einer Lösung aus 10 T. Petroläther, 5 T. Paragummi, 3 T. Alkohol überzogen hat, wird das Korkpulver mittels eines Zerstäubers aufgetragen. Nach dem Trocknen, Lüften und Pressen deckt man mit Talk.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Wärmeschutzmitteln, die sich auch auf die Verwendung von verschiedenen Faserstoffen erstreckten, ergaben, daß das beste Wärmeschutzmittel für Dampfrohre aus abwechselnden Schichten von verfilzten Haaren und Asbest besteht, deren gute Wirkung auf die von dem Filz eingeschlossene Luft zurückgeführt wird<sup>69)</sup>.

Auf die Arbeit von K. Fox über den Dichroismus gefärbter Fasern<sup>70)</sup> wurde schon in einem Referate dieser Zeitschrift hingewiesen<sup>71)</sup>. Ebenso kann bezüglich der Beobachtungen von Knecht<sup>72)</sup> über die eigentümliche Einwirkung des menschlichen Speichels auf gebleichte Baumwolle, welche die Farbstoffaufnahmefähigkeit erhöht, auf das Referat in dieser Zeitschrift verwiesen werden<sup>73)</sup>. Über Zerstörungen von Baumwollfasern durch Pilzwucherungen berichtet Holle<sup>74)</sup>.

Verschiedentlich sind Versuche gemacht worden, neue Pflanzenfaserstoffe für industrielle Zwecke heranzuziehen. Dies gilt beispielsweise von dem der Gattung Carex angehörenden Drahtgras, welches für die Herstellung von Stricken und Flechtwerken vorgeschlagen wird<sup>75)</sup>. Eine dem Sisalhanf nahestehende Faser gewinnt man in Mexiko aus der Chivinillapflanze<sup>76)</sup>. Auf die Verwendung von Kapok zur Verwendung zu prophylaktischen Zwecken wurde gleichfalls in dieser Zeitschrift schon verwiesen<sup>77)</sup>. Dasselbe gilt für die Herstellung von Tauwerken, Netzen, Seilen usw. benutzbare Faser der Zapupepflanze des Staates Tuxpan in Mexiko<sup>78)</sup>.

Das Kollodium wird bei der Herstellung von künstlicher Seide, zwecks Durchpressung durch die Spinndüsen, in einem mit dieser verbundenen Zylinder zusammengepreßt, der durch einen sich in dem Zylinder bewegenden Kolben in zwei Kammern

<sup>69)</sup> Lpz. Färberztg. **54**, 340 (1905); nach Z. Verein d. Ing.

<sup>70)</sup> Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 258 (1905).

<sup>71)</sup> Diese Z. **18**, 1591 (1905).

<sup>72)</sup> Lpz. Färberztg. **54**, 375—376 (1905); nach Journ. of the Soc. Dyers and Col.

<sup>73)</sup> Diese Z. **19**, 303 (1906).

<sup>74)</sup> Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 144 (1905).

Vgl. Referat diese Z. **18**, 1987 (1905).

<sup>75)</sup> Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

<sup>76)</sup> Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

<sup>77)</sup> Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

<sup>78)</sup> Referat diese Z. **19**, 688 (1906). Vgl. das Referat diese Z. **19**, 203 (1906) über die Faserstoffe der Textilpflanzen Caraquota, Ibira und Aramina.

geteilt ist, von welchen die eine zur Aufnahme des Kollodiums, die andere hingegen zur Aufnahme des flüssigen Druckmittels bestimmt ist. Als solches kam bisher lediglich Wasser zur Verwendung, welches jedoch, sobald es infolge von Undichtigkeiten in den Kollodiumraum gelangte, zu Ausfällungen und zur Klumpenbildung führte. Bei Verwendung von Druckmitteln, welche Lösungsmittel für Zellulose sind, fallen diese Schäden weg.

## Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker.

Von Prof. Dr. J. H. VOGEL-Berlin.

(Eingeg. d. 12/4. 1906.)

### Abwasser.

#### I.

Der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker beabsichtigt, seinen Mitgliedern laufend Berichte technischer oder wissenschaftlicher Art über die Fortschritte auf den verschiedenen für die Vereinsmitglieder in Betracht kommenden Gebieten zu erstatten. Die Anfertigung solcher Berichte über die Reinigung, Beseitigung oder Verwertung der Abwasser, sowie über die damit im Zusammenhang stehenden Fragen habe ich übernommen. Aus diesem Grunde richte ich an alle Mitglieder sowie auch an die Firmeninhaber und Leitungen der Zellstoff- und Papierfabriken die Bitte, mir über alle Vorkommnisse auf diesem Gebiete regelmäßige Mitteilungen zukommen zu lassen<sup>1)</sup>.

Dem ersten Sammelberichte schicke ich einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Angelegenheit voraus.

#### a) Abwasser aus Papierfabriken.

Dem Umstände, daß man in Laienkreisen vielfach zwischen Papier- und Papierstofffabriken nicht zu unterscheiden pflegt, ist es zuzuschreiben, daß die Abwasser aus Papierfabriken nicht gerade selten zu den schädlichsten Abwassern gerechnet werden. Mir ist es in meiner Tätigkeit als gerichtlicher Sachverständiger wiederholt vorgekommen, daß man vorhandene Flußwasserverunreinigungen ohne weiteres Abwassern aus „Papierfabriken“ zuschrieb, wobei dann die bekannten Übelstände ausführlich beschrieben wurden, welche bei der Ableitung von Sulfitablaugen in wasserarme Vorfluter zu entstehen pflegen. Verschiedentlich war ich infolge derartiger Einwände auf gerichtliche Anordnung genötigt, zu untersuchen, ob tatsächlich von den genannten Fabriken so bedenkliche Abwasser abgeleitet würden, daß darauf die vorhandenen Verunreinigungen zurückgeführt werden könnten. In mehreren Fällen stieß ich dabei auf verhältnismäßig unschuldige Abwasser aus Papierfabriken, die in dem Vorfluter spurlos verschwanden und keinerlei üble Folgen hinterließen. Wenn in diesen Fällen für die Beteiligten keinerlei unangenehme Folgen entstanden, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß aus ähnlichem Anlaß einer Fabrik einmal recht fühlbare Unannehmlichkeiten erwachsen könnten.

<sup>1)</sup> Adresse: Berlin SW, Wilhelmstr. 9.

Als solche sehe ich schon die Einleitung eines Prozesses an, selbst wenn er schließlich für die Fabrik günstig verläuft.

Es dürfte deshalb eine dankenswerte Aufgabe sein, in einer auch für Laien (Verwaltungsbehörden) verständlichen Schrift darzutun, daß oder unter welchen Voraussetzungen die hier in Frage stehenden Abwasser als vollständig unbedenklich anzusehen sind. Ich halte das um so mehr für erforderlich, als selbst in der Abwasseraliteratur Abwasser aus Papier- und Papierstofffabriken gelegentlich durcheinander geworfen und dann gleichmäßig ungünstig beurteilt werden. Bei gerechter Würdigung der Verhältnisse wird man aber in den meisten Fällen zu dem Ergebnis kommen müssen, daß Abwasser aus Papierfabriken, nach hinreichender mechanischer Reinigung von den mitgerissenen Schwebestoffen, jedem nicht gar zu wasserarmen Vorfluter unter normalen Verhältnissen ohne weiteres zugeleitet werden können, da besonders auch etwa in Lösung befindliche Reste der zum Bleichen benutzten Stoffe bei genügender Verdünnung unschädlich sind und im übrigen im Vorfluter rasch der vollständigen Zerstörung durch Oxydationsvorgänge verfallen.

Auch von anderer Seite sind ähnliche Ansichten vertreten worden. So äußerte sich der Leiter der Münchener biologischen Station, Prof. Dr. H o f f e r , schon vor mehreren Jahren in der Hauptversammlung des Deutschen Fischerei-Vereins wie folgt<sup>2)</sup>:

„..... Auch für die Abwasser aus Papierfabriken gilt zum Teil, daß sie weniger gefährlich sind, als man vielfach denkt.“

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß es vielfach gerade die Fischer sind, welche gegen die Ab-

leitung von Abwässern in öffentliche Wasserläufe protestieren, verdient auch folgende Äußerung<sup>3)</sup> des Leiters der biologischen Station zu Friedrichshagen, Dr. S c h i e m e n z , auf dem Verbandstage des Westdeutschen Fischerei-Verbandes (1904) besondere Beachtung.

„Die Fische vertragen häufig mehr, als man denkt, und besitzen auch eine gewisse Anpassungsbreite, welche oft viel größer als die der niederen Tiere ist. Man hat gar keinen Grund, vom fischereilichen Standpunkte aus, eine größere Reinheit der Gewässer zu verlangen, als die Ausnutzung derselben durch die Fischzucht erfordert. Die Fischerei soll daher wohl die Bestrebungen zur Unschädlichmachung der Abwasser unterstützen, sich aber nicht zu wilden Agitationen hinreißen lassen.“

Ich lasse hier die Ergebnisse einiger Analysen von Abwasserproben aus Papierfabriken folgen, die ich in den letzten Jahren in den Fabriken persönlich entnahm. Die Analysen wurden ebenfalls von mir persönlich ausgeführt. Die Untersuchung wurde allerdings nur auf diejenigen Bestandteile ausgedehnt, die für den von mir jedesmal befolgten Zweck in Frage kamen, und sind deshalb nicht so vollständig, wie dies aus anderen Gründen vielleicht wünschenswert gewesen wäre. Immerhin geben die Zahlen, wie ich unten zeigen werde, nach mancher Richtung interessante Aufschlüsse. Es handelt sich um Abwasser aus drei verschiedenen, räumlich weit auseinanderliegenden Papierfabriken. Analysen Nr. 1 und 2 stammen aus derselben Fabrik, und die Proben dazu wurden wie folgt entnommen:

Nr. 1. Gemenge aus der Lumpenwäscherei und von den Ganzstoffhollandern.

Nr. 2. Ablauf von den Papiermaschinen.

3) Allg. Fischerei-Ztg. 1904, 371.

Nr.	Reaktion	Äußere Eigenschaften	g in 1 l						Gesamt-härte, deutsche Grade	Kalium-perman-ganat-verbrauch auf 1 l mg
			Gesamt-rück-stand	Mineral-stoffe	Glüh-verlust	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Chlor		
1	stark alkalisch	trübe, nach der Filtration klar, aber gelblich gefärbt, fast geruchlos	2,3140	0,7780	1,5360	0,1920	0,0835	1,420	30,9	281
2	stark alkalisch	rötlich gefärbt, mit großen Mengen weißen, fein verriebenen Papierstoffs, fast geruchlos	2,2860	1,5700	0,7160	0,2340	0,0943	1,243	36,6	63
3	al-kalisch	trübe von grauen Flocken; fauliger, etwas ranziger Geruch	0,7480	0,4940	0,2540	0,1760	0,0344	0,178	22,4	143
4	al-kalisch	trübe, von großen Mengen gelblich gefärbten, fein verriebenen Papierfasern; geruchlos	1,4360	1,1720	0,2640	0,4380	0,0389	0,178	49,2	101

Nr. 3 und 4 wurden den Sammelbehältern für die Abwasser aus den beiden anderen Papierfabriken vor ihrer Entlassung in den Flußlauf entnommen. Zu dem Abwasser Nr. 3 ist dabei folgendes zu bemerken: Es handelt sich um eine große Papierfabrik, die als kleineren Nebenbetrieb auch die Herstellung von Strohzellstoff nach dem Natronsulfatfahren betreibt. Die bei letzterem Betriebe abfallenden Abwasser werden mit denjenigen aus der Papierfabrik vereinigt. Wenngleich nun die Papierfabrikabwasser der Menge nach ganz erheblich überwiegen, so wird das Gesamtabwasser, von dem ich die Probe entnahm, doch durch die Strohzellstoffabwasser in dem Sinne etwas beeinflußt, wie dies durch die Analysenergebnisse zum Ausdruck kommt, indem ein allerdings nur geringer Gehalt an gelösten, fäulnisfähigen organischen Stoffen festgestellt wurde, wie er in den Abwässern, die lediglich der Papierfabrikation entstammen, zu fehlen pflegt.

Die Untersuchungen wurden mit den filtrierten Proben ausgeführt.

Die Analysen geben nicht nur Auskunft über den Grad der Verunreinigung an organischen, fäulnisfähigen Stoffen, sondern auch einigen Anhalt über die Art des im Fabrikbetriebe benutzten Wassers.

Für die Beurteilung der Einwirkung des Abwassers auf den Vorfluter kommen vornehmlich der Verbrauch an Kaliumpermanganat sowie der Glühverlust in Betracht.

An der Hand dieser Zahlen könnte man zu dem Ergebnis gelangen, daß im Durchschnitt je 1 cbm dieser Abwässer dem Vorfluter etwa die gleiche Menge gelöster organischer Stoffe zuführt, wie in 2 cbm städtischer Spüljauche enthalten sind. Zieht man aber gleichzeitig die äußere Beschaffenheit dieser Abwasser in Betracht, so muß das Urteil wesentlich anders lauten. Während nämlich die organischen Bestandteile städtischer Spüljauche, wie bekannt, in hohem Grade fäulnisfähig sind, war dies bei den Abwässern aus den Papierfabriken nicht der Fall, mit Ausnahme von Probe 3, bei der aber nicht etwa der Schwefelwasserstoffgeruch, sondern mehr ein ranziger überwog. Da ferner nach der Herkunft der Abwässer mit voller Bestimmtheit erklärt werden kann, daß sie — im Gegensatz zu städtischen Abwässern — angesichts der zur Bleiche benutzten Stoffe absolut frei sein müssen von pathogenen Bakterien, so wird man sie nach jeder Richtung als harmlos bezeichnen können. Sie werden in der Regel im Vorfluter — selbst eine nur geringe Wasserführung desselben vorausgesetzt — keinerlei Unheil mehr anrichten können. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß der Gehalt an Chlorkalk oder sonstigen Bleichmitteln im Abwasser nicht höher ist, als daß die Verdünnung im Vorfluter auch bei niedrigster Wasserführung genügt, um jeden Schaden für die Fischzucht oder für das Pflanzenleben (Stauwiesen!) auszuschließen. Das ist jedesmal von Fall zu Fall nach voraufgegangener Besichtigung an Ort und Stelle festzustellen, wobei auch auf etwaige Benutzung des Wassers im Vorfluter als Tränkwasser für Tiere Rücksicht zu nehmen wäre.

Wie schon bemerkt, führte ich meine Untersuchungen in den von allen suspendierten Stoffen befreiten Abwasserproben aus. Die Papierfabriken sollen ebenfalls dahin streben, alle Papierfasern und

Füllstoffe aus dem Abwasser zu beseitigen, ehe sie es dem Vorfluter überweisen. Nach dieser Richtung scheint man nicht überall die durchaus erforderliche Sorgfalt aufzuwenden, trotzdem es keinem Zweifel unterliegen kann, daß dieses Ziel — praktisch genommen — mittels geeigneter Abfang- bzw. Absitzvorrichtungen zu erreichen ist. Ganz abgesehen davon, daß die mitabgeleiteten Fasern für die Fabrik verloren gehen, kann in wasserarmen Vorflutern gerade durch diese Fasern auch Schädigung der Fischerei und der etwa angrenzenden Wiesen bewirkt werden. Die Fasern können sich in den Kiemen der Fische festsetzen. Sie können aber auch im Laufe der Zeit auf Stau oder Rieselwiesen Verfilzung hervorrufen, die den Luftzutritt hindert und den Graswuchs schädigt.

Meine Untersuchungen zeigen ferner, daß das benutzte Fabrikationswasser sehr verschieden und nicht überall ganz einwandfrei war. In der Fabrik, aus der die Proben 1 und 2 stammen, wurde ein sehr chlorreiches Wasser benutzt, während Probe 4 zeigt, daß ein an Kalksalzen reiches, sehr hartes Wasser in Gebrauch genommen wurde. Insbesondere der letztere Umstand dürfte dem erwünschten Grade der Leimfestigkeit des Papiers hindernd im Wege stehen.

#### b) Ablaugen und Abwasser der Sulfit-Holzzellstofffabriken.

Bis jetzt gibt es noch kein Verfahren, mit dessen Hilfe man imstande wäre, Sulfitablauen derart zu reinigen, daß sie im Vorfluter zu den bekannten lästigen Folgeerscheinungen keine Veranlassung geben. Aber auch die zahlreichen Vorschläge zur Verwertung dieser Ablauen haben meines Wissens zu einem technisch und finanziell wirklich brauchbaren Ergebnis bis heute noch nicht geführt. Es wäre deshalb sehr zu wünschen, daß das zurzeit u. a. im Vordergrund des Interesses stehende Frank-Lemannsche Verfahren zur Verfütterung der entsprechend vorbehandelten Ablauen zum Ziele führt. Die Versuche dazu sind eingeleitet. Man wird aber mit dem endgültigen Urteil zurückhalten müssen, bis sich gezeigt hat, ob die theoretisch allem Anschein nach einwandfreien Erwägungen, die zu diesem Verfahren führten, in der Praxis auch in wirtschaftlicher Hinsicht hinreichende Bestätigung finden.

Angesichts dieser Sachlage erscheint es angebracht, einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Sulfitablauenreinigung zu geben.

Mit Sicherheit kann zunächst festgestellt werden, daß mit Hilfe irgend eines chemischen Fällungsmittels hinreichende Reinigung bislang nicht erreicht ist und wahrscheinlich auch niemals zu erreichen sein wird. Das schließt natürlich nicht aus, daß eine Vorbehandlung mit solchen Fällungsmitteln nicht doch von Vorteil sein kann. Ich möchte sogar annehmen, daß ohne eine solche eine genügende Reinigung überhaupt nicht zu erreichen sein wird. Das von Frank vor Jahren vorgeschlagene und in einigen Anlagen schon versuchte Verfahren erscheint zunächst hierfür besonders geeignet. Nach diesem wird bekanntlich die Sulfitablauge von dem größten Teil der schwefligen Säure bzw. der schwefligsauren Salze und der Harze befreit. Das genügt aber, wie sich herausgestellt hat, noch nicht, um

die Ablaugen im Vorfluter ganz harmlos zu gestalten. Zu diesem Zwecke müssen vor allen Dingen die großen Zuckermengen in den Laugen entweder beseitigt oder derart umgewandelt werden, daß sie ganz unschädlich sind. Bekanntlich sind es die Zuckerarten in den Sulfitablaugen, welche im Vorfluter, dem sie zugeführt werden, zu der massenhaften Pilzwucherung Anlaß geben. Diese Tatsache hat kürzlich durch Versuche, welche Prof. H o f e r , München, anstellt, eine interessante Bestätigung gefunden. Er leitete Sulfitablaugen ununterbrochen in Rinnen ab und beobachtete zunächst dabei das Auftreten der bekannten Pilzwucherungen. Weiter konnte er dann feststellen, daß es die vergärungsfähigen Hexosen (Zuckerarten) sind, welche den Sphärotiluspilz zum üppigen Wuchern anregen. Wurde z. B. die Sulfitablauge nach vorhergegangenem Neutralisieren und darauffolgendem leichten Ansäuern mit organischen Säuren durch Hefepilze von ihrem Zucker befreit, indem dieser in Alkohol und Kohlensäure übergeführt wurde, so konnte in den Versuchsriinen keine Pilzwucherung mehr erzeugt werden, auch wenn die Zuführung der vergorenen Laugen in verschiedenster Konzentration von 1 : 100 bis 1 : 10 000 ununterbrochen erfolgte. Die Pilze zeigten eine sichtbare Neigung zum Absterben; jedenfalls war es unmöglich, sie auf diesem Wege zu üppiger Wucherung zu bringen.

Versuche mit Lösungen von Hexosen, z. B. Traubenzucker, ergaben dagegen, daß die Pilze sofort in üppigster Weise wucherten, so daß in wenigen Tagen die Versuchsriinen mit Pilzen überwachsen waren. Ohne Einfluß auf das Wachstum des Sphärotiluspilzes blieben entsprechende Lösungen mit Pentosen, so von Arabinose, Rhamnose und Xylose, welche in den Sulfitablaugen bekanntlich in erheblicher Menge vorhanden sind.

Als vor etwa 10 Jahren das sogenannte biologische Verfahren der Abwässerreinigung aufkam, und damit bei städtischen Abwässern, sowie auch bei zahlreichen, meist fäulnisfähigen Stoffen verunreinigten Fabrikabwässern bis dahin ungeahnte Erfolge erzielt wurden, lag der Gedanke nahe, sich dieses Verfahrens auch für die Reinigung der Sulfitablaugen zu bedienen. Nach diesem werden die Abwässer zunächst in sogenannten Faulräumen<sup>4)</sup> einer durchgreifenden Anfaulung unterworfen, wozu, je nach den Bestandteilen und der Konzentration der Abwässer, ein Zeitraum von 1—3 Tagen erforderlich ist. Dabei wird bereits ein Teil der organischen Substanzen zerstört, während die Erzeugnisse der Fäulnis, insbesondere Ammoniak und Schwefelwasserstoff, zunehmen. Wegen des dabei entstehenden starken Fäulnisgeruchs pflegt man die Faulräume in der Regel luftdicht zu verschließen. Das ausgefaulte Abwasser wird in oder auf sogenannte Oxydationskörper geleitet, das sind wasser-durchlässige Filterräume, die mit Schlacken, Koks oder ähnlichen Materialien von etwa 5—30 mm Körnung, gefüllt werden. Bis vor einigen Jahren wurde das Verfahren lediglich in der Weise betrieben, daß der Oxydationskörper mit dem ausgefaulten

<sup>4)</sup> Das vor einigen Jahren vielfach empfohlene biologischen Verfahren ohne Faulräume scheint sich nicht zu bewähren, jedenfalls halte ich es für Sulfitablaugen für ungeeignet.

Abwasser gefüllt wurde, und dieses dann etwa zwei Stunden darin verweilte. Während dieser Zeit erfährt infolge von Vorgängen meist biologischer Art das Abwasser eine weitgehende Änderung. Die fäulnisfähigen Stoffe werden oxydiert, und das vorher trübe und faulige Abwasser wird in ein fast klares Wasser, dem jeder üble Geruch genommen ist, verwandelt, so daß man es in der Regel ohne weiteres dem Vorfluter zuführen kann. Bedingung bei dieser Ausführungsart ist, daß der Oxydationskörper nach jedesmaliger Entleerung 5—7 Stunden zwecks gründlicher Durchlüftung leersteht. Damit ist der Nachteil mangelhafter Ausnutzung verknüpft, namentlich wenn man Gewicht auf so weitgehende Reinigung legt, daß das Abwasser auch von den letzten Resten der Trübstoffe befreit wird, da man es dann nacheinander zwei- bis dreimal in Oxydationskörper leiten muß.

In neuerer Zeit kommt deshalb eine Abart des biologischen Verfahrens mehr und mehr auf, bei welcher das ausgefaulte Abwasser regenförmig auf die Oxydationskörper fällt und diese nur durchsickert. Das ist das sogenannte Tropfkörperverfahren. Bei diesem wird von dem tropfenweise auf das Füllmaterial auffallenden Abwasser stets Luft in genügender Menge mitgerissen, so daß die zeitweise Außenbetriebsetzung unterbleiben kann.

Bei beiden Ausführungsarten tritt eine Wirkung erst einige Wochen — während der kälteren Jahreszeit sogar erst einige Monate — nach der Inbetriebsetzung ein. Die Oxydationskörper müssen sich erst „einarbeiten“, wie der Fachausdruck lautet, d. h. es müssen sich in und auf ihnen erst die Kleinebewesen, vornehmlich Bakterien, entwickeln, welche durch ihre Lebenstätigkeit die organische Substanz der Abwasser zerstören und damit in der Hauptsache die Reinigung bewirken.

Dieses biologische Verfahren hat sich fast bei allen Arten von Abwässern mit organischen Verunreinigungen bewährt, nur nicht bei Sulfitablauge. Schon Spindler stellte vor 10 Jahren fest, daß sich die organischen Stoffe der Sulfitablaugen durchaus nicht so leicht oxydieren lassen, wie das z. B. von H. W i c h e l h a u s und anderen immer angenommen war. Das bekannte preisgekrönte Reinigungsverfahren von A p p e l und B u c h n e r , dessen Unzulänglichkeit sich inzwischen längst herausgestellt hat, war im Grunde genommen auch nichts anderes als eine allerdings recht mangelhafte Abart des biologischen Tropfverfahrens.

Die Ursachen, welche das bisherige Versagen der biologischen Reinigung bei Sulfitablaugen bedingten, haben erst in neuester Zeit durch Arbeiten von Prof. H o f e r , München, eine teilweise Aufklärung gefunden<sup>5)</sup>.

Er stellte in der Zellstofffabrik zu Aschaffenburg Versuche an zur Reinigung der Sulfitablaugen nach dem biologischen Verfahren unter Benutzung eines Tropfkörpers. Die Sulfitablaugen wurden zu diesem Zwecke vorher mit Kalk abgestumpft. Über das Ergebnis seiner Untersuchungen teilt Prof. H o f e r folgendes mit:

„Die Untersuchungen wurden ein Jahr lang fortgesetzt, haben aber zu einem negativen Ergebnis geführt. Die Tropfkörper arbeiteten sich zu keiner

<sup>5)</sup> Vgl. Allg. Fischerei-Ztg. 31, 4 (1906).

Jahreszeit ein, so daß die Abwässer in derselben chemischen Zusammensetzung den Tropfkörper verließen, wie sie auf denselben gelangt waren. Die Ursache für diese Erscheinung liegt darin, daß die in der Sulfitablaugung enthaltenen Verbindungen der schwefligen Säure, d. h. sowohl der schwefligsaure Kalk als auch die glukoseschweflige Säure und vielleicht auch der ligninsulfosaure Kalk so stark antiseptisch wirken, daß sich weder Bakterien, noch andere niedere pflanzliche und tierische Organismen, welche bei der biologischen Selbstreinigung im Tropfkörper einen großen Teil der Arbeit in der Zersetzung der organischen Substanz übernehmen, hier ansiedeln könnten“.

Prof. H o f e r bemerkte dazu, in der von ihm geleiteten biologischen Station seien zurzeit weitere Versuche im Gange, um auf anderem Wege als durch Ätzkalk eine Beseitigung der Verbindungen der schwefligen Säure vor der Auffüllung der Laugen auf die Tropfkörper herbeizuführen.

Leider ist aus dem Bericht nicht zu ersehen, ob die Sulfitablaugen vor dem Aufleiten auf die Tropfkörper einer Ausfaulung unterworfen wurden. Es ist sogar anzunehmen, daß das nicht geschah, da darüber sonst wohl etwas in dem Berichte erwähnt worden wäre. Eine vorherige intensive Ausfaulung, nötigenfalls nach voraufgegangener Impfung<sup>6)</sup> halte ich aber für durchaus erforderlich. Ferner halte ich eine Vorbehandlung zur möglichst weitgehenden Beseitigung der schwefligen Säure bzw. ihrer Salze, am besten nach dem F r a n k s chen Verfahren, für geboten. Geschieht das, so möchte ich annehmen, daß sich doch noch die Möglichkeit bietet, das biologische Verfahren mit Erfolg auch für mäßig verdünnte Sulfitablaugen zu benutzen.

Zurzeit pflegt man sich in einer Anzahl von Sulfitstofffabriken damit zu begnügen, die Sulfitablaugen im Vorfluter möglichst stark zu verdünnen. Zu diesem Zwecke sucht man u. a. die Menge der in der Zeiteinheit abzuleitenden Sulfitablaugung tunlichst zu beschränken, indem man dieselbe nach voraufgegangener Verdünnung mit den Waschwässern und den Abwässern von den Maschinen aus einem Sammelbassin Tag und Nacht gleichmäßig ableitet. Von den Behörden pflegt diese Art der Ableitung vorgeschrieben zu werden, vielfach unter genauer Angabe der verdünnten Laugengröße, die in einer Sekunde zur Ableitung gelangen darf. Demgegenüber ist es nun interessant, daß neuerdings von Prof. H o f e r genau der entgegengesetzte Weg eingeschlagen ist, um die durch die Sulfitablaugen im Vorfluter entstehenden Schädigungen einzuschränken. Er hatte beobachtet, daß die Verpilzung der Gewässer durch übermäßige Wucherung, namentlich des Pilzes *Sphaerotilus natans*, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in welche die Sulfitablaugen ununterbrochen Tag und Nacht das ganze Jahr hindurch eingeleitet werden. Hierdurch wurde er zu Versuchen in für diesen Zweck errichteten künstlichen kleinen Rinnen angeregt, um den Einfluß der ununterbrochenen sowohl, wie der stoß-

weisen Ableitung von Sulfitablaugen auf das Gediehen von *Sphaerotilus natans* zu prüfen.

Die über ein Jahr lang fortgesetzten Untersuchungen ergaben dabei das Resultat, daß:

1. Noch bei Verdünnungen der Sulfitablaugen von 1 : 100 000 T. Wasser Pilzwucherungen, wenn auch in geringer Weise, eintreten.
2. Daß die Wucherungen der Pilze um so stärker sind, wenn dieselben ununterbrochen mit Sulfitabwässern ernährt werden.
3. Wenn dagegen die Sulfitablauge den Versuchsrinnen stoßweise zugeleitet und die Pilze innerhalb 24 Stunden nur eine Stunde lang ernährt wurden, so kümmerten dieselben sichtbar, um allmählich, wenn auch langsam, abzusterben.

Auf Grund dieser Beobachtungen hat Prof. H o f e r an mehreren Stellen in der Praxis Versuche in größerem Maßstabe mit der stoßweisen Einleitung der Abwässer eingerichtet, so bei Kelheim in der Donau und bei Stockstadt im Main. Desgleichen sollen demnächst die Abwasser der Papierfabrik Aschaffenburg gleichfalls stoßweise dem Main versuchsweise zugeführt werden.

Ausschlaggebende Resultate sind naturgemäß erst in einigen Jahren zu erwarten. Jedenfalls kann man sich wohl denken, daß auf diese Weise unter sonst geeigneten Voraussetzungen die Pilzwucherungen nachlassen, so daß das Verfahren dort, wo infolge des stoßweisen Ablassens kein Fischsterben oder sonstige Schäden zu erwarten sind, vielleicht den Vorzug verdienen mag.

Voraussetzung für die Ableitung von Sulfitablaugen wird ebenso wie bei den Abwässern aus Papierfabriken stets eine möglichst weitgehende mechanische Reinigung, d. h. die Beseitigung der Schwebestoffe, insbesondere der Zellulosefasern sein. Auch nach dieser Richtung hin stellte Prof. H o f e r Versuche an, die zu folgendem Ergebnis führten:

Die sogenannten kontinuierlich arbeitenden Sedimentierungsanlagen, wie sie zumeist in den Zellstofffabriken vorhanden sind, und durch welche die Abwässer in stark verlangsamtem Strom hindurch fließen, hatten nur ungenügende Reinigungswirkung, indem die Abwässer immerhin noch zwischen 70—100 mg und mehr Zellstofffasern mit je 1 Liter Wasser abführten. Wurden dagegen die Abwässer in großen Bassins aufgespeichert, wo sie vollständig zur Ruhe kamen, so konnte man ihre Reinigung so weit bringen, daß schließlich nur noch 4 mg Faserstoffe übrig blieben. Diese sind so außerordentlich fein, daß sie sich auch nach achttägigem Ruhen des Wassers nicht absetzen.

In der Praxis erscheint es aber, wie Prof. H o f e r sehr richtig hervorhebt, nicht angezeigt, die Forderungen an die Fabriken so weit zu stellen, daß sie ihre Abwässer bis auf die genannten 4 mg von Schwebestoffen befreien; denn es zeigte sich, daß zu diesem Zwecke Zeiträume bis zu 8 Tagen notwendig sind, in welchen die Abwässer namentlich während der warmen Jahreszeit im Fäulnis übergehen und daher nach Ansicht von Prof. H o f e r in gefaultem Zustande in viel schädlicherer Form den offenen Gewässern zufliessen würden, wie wenn sie nicht angefault sind. Im allgemeinen hält er es für genügend, die Forderung zu stellen, daß die Abwässer zum Zwecke ihrer mechanischen Reini-

<sup>6)</sup> Als „Impfung“ dürfte z. B. der vermutlich nur einmal erforderliche Zusatz geringer Mengen vergorener Fäkalien (Grubeninhalt) in erster Linie mit in Betracht zu ziehen sein.

gung so lange zur Ruhe gebracht werden, daß eine Fäulnis vermieden wird.

Zu diesem Zwecke soll man die Abwässer 12 bis 15 Stunden sedimentieren lassen, wobei durchschnittlich nur noch 10—12 mg Schwebestoffe pro Liter übrig bleiben<sup>7)</sup>.

An diesen Untersuchungen erscheint mir besonders interessant die Tatsache, daß schon nach 12—15stündigem Sedimentieren eine fast vollständige Abscheidung der Zellulosefasern zu erreichen ist. Bei etwaigen Versuchen zur biologischen Reinigung der Sulfitablaugen unter Benutzung des von mir empfohlenen Faulraumes würde also gleichzeitig eine weitestgehende mechanische Vorreinigung zu erzielen sein, vorausgesetzt, daß der Faulraum zweckentsprechend konstruiert und genügend groß ist. Ich halte eine mindestens zweitägige Ausfaulung für erforderlich. Sollte sich herausstellen, daß dadurch Kosten entstehen, welche die Industrie nicht tragen kann, so könnte daran unter Umständen die Benutzung dieses Verfahrens scheitern.

Im übrigen kann ich den Standpunkt von Prof. H o f e r durchaus nicht teilen, daß die schon ausgefaulten Sulfitablaugen ganz allgemein in offenen Gewässern größeren Schaden anrichten könnten als die frischen Laugen. Ausnahmsweise könnte das allerdings — namentlich beim stoßweisen Ablassen in wasserarme Vorfluter — der Fall sein. Für gewöhnlich wird aber der Standpunkt aufrecht zu erhalten sein, daß organische Substanzen von fließenden Gewässern um so leichter verdaut werden, d. h. um so schneller durch die Vorgänge der sogenannten Selbstreinigung in harmlose Stoffe zerlegt werden, je weiter ihr Zerfall vorgeschritten ist. Deshalb wird eine vorhergehende Ausfaulung die Zerstörung der schädlichen Stoffe in den Sulfitablaugen durch die selbstreinigende Kraft der Wasserläufe erleichtern.

Jedenfalls zeigen diese Darlegungen, daß man noch weit entfernt ist von einer auch nur einigermaßen befriedigenden Methode zur Reinigung von Sulfitablaugen als Abwässer.

#### c) A b l a u g e n d e r N a t r o n z e l l s t o f f - f a b r i k a t i o n .

Während bis jetzt ein einwandfreies Verfahren zur rationellen Verwertung der eingedampften Sulfitablaugen noch nicht besteht oder noch nicht in der Praxis hinreichend erprobt wurde, hat man es verstanden, die bei der Natronzellstofffabrikation abfallenden Laugen zum größten Teil mit Erfolg wieder nutzbar zu machen, so daß die Abwässer, welche man bei diesem Verfahren erhält, weit weniger konzentriert sind, und nach meiner Überzeugung einer rationellen Reinigung weit weniger Schwierigkeiten bereiten als die Sulfitablaugen.

Bei beiden Verfahren bezweckt und erreicht man eine Freilegung des Zellstoffs aus den Rohmaterialien. Bei beiden werden also in der Hauptache zunächst dieselben Stoffe — wenn auch zum Teil in anderer Form — in ungefähr gleicher Menge in die Laugen übergehen. Bei dem Natron(Sulfat)-verfahren werden aber bis zu 90% der Laugen wieder

<sup>7)</sup> Je nach der Art der verarbeiteten Rohstoffe dürften sich nach dieser Richtung erhebliche Unterschiede ergeben.

verarbeitet. Damit wird die entsprechende Menge organischer Substanz, welche aus dem Rohstoff in die Laugen überging, zerstört. Nur der Rest, d. h. in gutgeleiteten Fabriken nur etwa 10% der ausgelaugten organischen Stoffe, verläßt mit den Waschwässern die Fabrik. Daraus ergibt sich, daß die nach dem Natron(Sulfat)verfahren arbeitenden Fabriken weniger konzentrierte Abwässer entlassen müssen. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß diese Abwässer nicht auch noch Belästigungen im Vorfluter anrichten können. Tatsächlich rufen auch sie, wenn sie wasserarmen Vorflutern in unzureinigtem Zustand zugeleitet werden, noch die bekannte Algenbildung hervor. Es ist deshalb auch für diese Fabriken, soweit sie nicht an einem sehr wasserreichen Vorfluter gelegen sind, von größter Bedeutung, ein solches Reinigungsverfahren zu schaffen, bei welchem diejenigen Bestandteile, welche die Algenbildung fördern — die vergängsfähigen Hexosen nach Prof. H o f e r — hinreichend zerstört werden, und den Abwässern außerdem die Fäulnisfähigkeit genommen wird.

Nach meiner Überzeugung wird sich dieses Ziel nach dem oben von mir beschriebenen biologischen Verfahren erreichen lassen, wobei der Faulraum zweckmäßig so eingerichtet wird, daß er zugleich als Stoffänger dient. Dementsprechend müßte natürlich die Möglichkeit einer entsprechenden Beseitigung der abgesetzten Faserstoffe usw. aus dem Faulraum gegeben sein. Allerdings könnte ich nicht dazu raten, ohne weiteres eine Reinigungsanlage nach diesem Grundsatz zu bauen. Erst ganz kürzlich hatte ich Gelegenheit, das Abwasser einer schlesischen Natronzellstofffabrik zu untersuchen. Ich fand darin nach Beseitigung der ungelösten Bestandteile nicht mehr oxydierbare organische Stoffe, wie sie in städtischen Abwässern bei Verwendung eines Trennsystems auch vorkommen. Die Alkaleszenz war nicht so groß, um den Kleinlebewesen zu schaden, da in dem Abwasser zahlreiche Bakterien, namentlich Bazillen und Ketten von Bazillen, vorhanden waren. Ich habe geraten, zunächst eine kleine Versuchsanlage nach dem biologischen System mit vorgebautem Faulraum einzurichten.

Sollte diese Versuchsanlage zur Ausführung kommen, so hoffe ich, demnächst über günstige Resultate berichten zu können.

### i. Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua<sup>1)</sup>

(Druckmessung nach Mac Leod).

Von LEO UBBELOHDE.

Mitt. aus Abt. 6 des kgl. Materialprüfungs-Amtes, Berlin.  
(Eingeg. d. 7./3. 1906.)

Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift (1905, S. 1564) beschrieb ich eine automatische Quecksilberpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe, deren

<sup>1)</sup> Verfertiger der geschützten Apparate: Bleckmann & Bürger, Berlin, Johannisstr. 14/15.