

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 2.

8. Januar 1909.

Abwässer der Zellstoffindustrie¹⁾.

Von

Prof. Dr. J. H. VOGEL, Berlin.

(Eingeg. 5.12. 1908.)

Es liegt nicht in meiner Absicht, Ihnen ein zusammenfassendes Bild über Zusammensetzung, Eigenschaften und Behandlungsweise der Abwässer aus der Zellstoffindustrie zu geben. Ich will vielmehr lediglich berichten über eine Reihe von Beobachtungen, die ich im Verlaufe der letzten Jahre in der Praxis — und zwar in den verschiedensten Gegenden Deutschlands — bei der Einleitung von Abwässern der Zellstoffindustrie in öffentliche Gewässer anstellen konnte, und ich will Ihnen mitteilen, welche Gedanken und Erwägungen sich mir aufgedrängt haben auf Grund dieser Beobachtungen, um den vielfachen Schwierigkeiten, mit denen die Zellstoffindustrie bei der Ableitung ihrer Abwässer in öffentliche Gewässer zu kämpfen hat, nach Möglichkeit vorbeugen zu können. Erwarten Sie, bitte, keine Universalmittel von mir. Diese kann ich leider so lange nicht geben, bis wir kein wirksames und erprobtes Mittel besitzen zur völligen Ausscheidung der gelösten organischen Stoffe aus diesen Abwässern oder auch, was noch viel besser wäre, zur rationalen Verwertung derselben.

Was ich will und vielleicht bis zu einem gewissen Grade auch kann, ist lediglich die Erteilung von Ratschlägen, wie gewisse unangenehme Folgererscheinungen im Vorfluter in einigen wenigen Fällen vielleicht beseitigt, in anderen Fällen mehr oder weniger erheblich gemildert werden können, und wie ferner die Kosten für die Beseitigung dieser Abwässer in manchen Fällen vielleicht auf ein gewisses Maß zu reduzieren sein würden.

Bei meinen Ausführungen werde ich mich in der Hauptsache auf die Besprechung der Abwässer (Ablaufen) aus Sulfitzellstofffabriken beschränken, bei welchen die Verhältnisse bekanntlich erheblich ungünstiger liegen als bei den nach dem Sulfatverfahren arbeitenden Fabriken. Ehe ich zu meinem eigentlichen Thema übergehe, muß ich Ihnen kurz folgendes Tatsachenmaterial in die Erinnerung zurückrufen:

1. Die Einleitung von Ablaufen aus einer Sulfitzellstofffabrik in einen Vorfluter hat zur direkten Folge, daß in den Vorfluter

a) Zellstofffasern,

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der ordentlichen Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker am 24. November 1908 in Berlin.

Mit Rücksicht auf die vorgekürzte Zeit mußte dieser Vortrag in wesentlich gekürztem Umfange gehalten werden. An dieser Stelle wird er jedoch ungekürzt gegeben.

- b) gelöste organische Stoffe und
- c) schweflige Säure oder deren Verbindungen oder andere daraus entstandene Verbindungen gelangen.

2. Recht oft tritt als weitere Erscheinung im Vorfluter ein reichliches Wachstum von Pilzen (*Sphaerotilus natans*, *Leptothrix*, *Fusarium* usw.) auf. Es sind die gelösten organischen Stoffe in den Ablaufen und unter diesen wieder gewisse Zuckerarten, nämlich die vergänglichen Hexosen, auf welche das Wachstum dieser Pilze zurückzuführen ist. Ihr Absterben hat Fäulniserscheinungen zur Folge, woraus die Ihnen nur zu bekannten Unannehmlichkeiten entstehen.

3. Ob und in welchem Umfange diese Erscheinungen merkbar sind, hängt in erster Linie ab von der Verdünnung, welche die Ablaufen im Vorfluter erfahren, und außerdem von ihrer Vorbehandlung vor der Ableitung.

4. Die Vorbehandlung kann mechanischer und chemischer Art sein.

Während man für die mechanische Vorbehandlung zur Beseitigung der Zellstofffasern tadellos durchgearbeitete Verfahren besitzt, gibt es meines Wissens bis heute kein wirklich brauchbares Verfahren der chemischen Reinigung.

Die Aufgabe einer chemischen Reinigung müßte in erster Linie in der Beseitigung derjenigen gelösten organischen Stoffe bestehen, welche im Vorfluter das Wachstum von Pilzen veranlassen.

Auch mit Hilfe der sogen. biologischen Verfahren ist dieses Ziel bis heute nicht zu erreichen gewesen.

Wenn man die Abstumpfung der freien Säure in den Ablaufen auch als chemische Reinigung kennzeichnen will, so läßt sich das allerdings mit Hilfe eines Kalkzusatzes erreichen. Ich will jedoch hier schon vorweg erklären, daß diese Abstumpfung mit Hilfe von Kalkmilch da, wo sie heute infolge behördlicher Vorschriften angewandt wird, in vielen Fällen überflüssig oder doch leichter und billiger auf andere Weise erreichbar ist. Gelegentlich kann sie außerdem direkt nachteilig wirken. Ich komme darauf noch zurück.

Dies vorausgeschickt, gehe ich nunmehr über zu dem eigentlichen Thema meines Vortrages und beginne zunächst mit den ungelösten Stoffen, den Zellstofffasern. Diese können, wie ich bereits erwähnte, mit Hilfe der modernen Einrichtungen fast vollständig aus den Ablaufen entfernt werden, und zwar ohne daß etwa hohe Unkosten bedingt würden.

In diesen Fasern steckt noch ein solcher Wert, daß dadurch die Kosten ihrer Wiedergewinnung in der Hauptsache gedeckt werden können. Trotzdem läßt die Reinigung der Ablaufen nach dieser Richtung an manchen Orten noch viel zu wünschen übrig, ohne daß es den Fabriken in allen Fällen zum

vollen Bewußtsein zu kommen scheint, daß sie teils direkt, teils indirekt diesem Umstande einen gar nicht so geringen Teil ihrer sogen. Abwässerschwierigkeiten zu verdanken haben.

Es ist ohne weiteres zuzugeben, daß in sehr wasserreichen Vorflutern selbst große Mengen dieser Fasern keinen ernstlichen Schaden oder, wie es in der Gewerbeordnung heißt, keine erheblichen Nachteile, Gefahren oder Belästigungen herbeiführen können. So entläßt z. B. die Zellstofffabrik in Tilsit seit Jahren ihre gesamten Ablaugen — etwa 1500 cbm täglich — zusammen mit etwa 50 000 cbm Waschwässern in den Memelstrom, ohne vorher irgend etwas von den Fasern abzufangen²⁾, und ohne daß daraus irgend eine nachteilige Folge entstanden wäre oder entstände, wie ich in neuester Zeit bei wiederholten Besichtigungen beobachtete, und wie insbesondere auch die Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt in sehr sorgsamen Untersuchungen, die sie im verflossenen Sommer nach dieser Richtung vornahm, feststellen konnte. Zwar konnten bei diesen Untersuchungen Zellstofffasern noch 10 km unterhalb der Einleitungsstelle im Memelstrom aufgefunden werden, allein besondere Unzuträglichkeiten hatte das nicht zur Folge. Selbst 100 m unterhalb der Einleitungsstelle hatte, wie die Anstalt sich ausdrückt, die Verunreinigung einen „übermäßigen Grad“ nicht erreicht.

Trotz alledem sollten auch aus Fabriken, die, wie die Tilsiter, an einem außergewöhnlich wasserreichen Vorfluter gelegen sind, keine Ablaugen und Waschwässer entlassen werden, bevor sie nicht von ihrem Gehalte an Zellstofffasern — praktisch genommen — völlig befreit sind. Ich habe in der Tilsiter Gegend nicht nur aus Laienmunde, sondern auch von zuständigen Organen der Behörden wiederholt gehört, daß unterhalb der Einleitungsstelle der Tilsiter Fabrik wiederholt Zellstofffasern im Wasser beobachtet seien.

Wenn daraus auch an sich kein Schaden entstehen wird, so sollte das doch schon deshalb vermieden werden, weil daraus nicht nur in Laienkreisen leicht auf nachteilige Folgen der Ablaugeneinleitung geschlossen werden kann und auch, wie ich hinzufügen möchte, geschlossen wird.

Aber das ist noch das Wenigste.

In weniger wasserreichen Vorflutern können die Zellstofffasern wirklich Unheil anrichten, auch wenn sie nicht in solchen Mengen abgeleitet werden, wie in der Tilsiter Fabrik. Es können daraus die mannigfachsten Schäden entstehen, insbesondere bei Vorflutern mit relativ langsamer Strömungsgeschwindigkeit. Dann pflegen sich nämlich die Fasern auf dem Grunde des Flußbettes sowie auch mit Vorliebe an allen im Wasser stehenden oder in dasselbe fest hineinragenden Gegenständen festzusetzen und in mehr oder weniger großen Partien anzusammeln. Direkt pflegt das keine allzu nach-

²⁾ Es handelt sich hier allerdings um einen wohl ganz vereinzelt dastehenden Ausnahmefall. Wenn die Behörden die Ableitung mit allen Fasern hier gestatten, so konnten sie das — wie die Erfahrung bewiesen hat — tun mit Rücksicht auf den außergewöhnlichen Wassereichtum des Memelstroms und die besonderen Verhältnisse, wie sie unterhalb Tilsit in diesem Strome obwalten.

teiligen Folgen zu haben. Indirekt ergeben sich aber daraus meist große Fäulnisherde, indem das Gewirr von Fasern, das sich allmählich ansammelt, sonstige organische Stoffe leicht fäulnisfähiger Art mechanisch zurückhält und schon so eine Anzahl von Fäulnisherden geschaffen wird, die ohne die Zellstofffasern nicht entstanden wären. Insbesondere tritt das in die Erscheinung, wenn der Vorfluter gleichzeitig städtische Abwässer in mangelhaft gereinigtem Zustande oder Abwässer aus landwirtschaftlichen Gewerbebetrieben, wie Zuckerfabriken und Stärkefabriken, mit aufnimmt. Abgesehen von dieser direkten Ansammlung von Fäulnisstoffen geben aber die Fasern erst recht indirekt Anlaß zum Entstehen solcher. An ihnen wachsen mit Vorliebe die schon erwähnten und mit Recht so sehr gefürchteten Pilze, die beim Absterben die ärgsten Fäulnisherde bilden. Kommt, wie das bei Privatflüssen oft der Fall ist, noch hinzu, daß die Anlieger ihrer Pflicht zur regelmäßigen Räumung des Flußbettes nicht oder doch nur mangelhaft nachkommen, so sammelt sich im Laufe der Zeit — oft dauert das jahrelang — eine große Masse in fauliger Zersetzung begriffener organischer Substanz an, die das Flußbett auf eine Strecke von vielen Kilometern in hoher Schicht bedeckt. Dann bedarf es nur noch eines Anstoßes und das Unglück ist da.

Ich will einige solcher Fälle direkt aus der Praxis herausgreifen.

Unter Verhältnissen, wie wir sie in den letzten Wochen hatten, mit sehr niedrigem Wasserstande in den Flüssen, soll vorzeitig Frost eintreten. Die Flüsse bedecken sich mit einer Eisschicht zu einer Zeit, wo Zuckerfabriken und Stärkefabriken noch im vollen Betriebe sind. In einem Flusse, der neben den Abwässern aus einer Sulfitzellstofffabrik auch städtische Abwässer, sowie solche aus Zucker- und Stärkefabriken aufnimmt, sollen sich seit Jahren die Vorgänge in vorgeschilderter Weise abgespielt haben. Das Flußbett ist unterhalb der Zellstofffabrik auf eine Entfernung von 10 km und mehr mit einer starken, in fauliger Zersetzung begriffenen Schlammsschicht bedeckt. Neben den großen Mengen Schwefelwasserstoff aus diesem Schlamm bewirken die frisch zugeleiteten Abwässer aus den genannten Betrieben noch eine weitere Abnahme des Sauerstoffgehalts im Flußwasser. Unter einer Eisdecke und bei niedrigem Wasserstande pflegt das dann plötzlich ein allgemeines Fischsterben zur Folge zu haben. Es werden Experten gerufen, die natürlich dem auf dem Flußbett angehäuften Schlamm ihre ganz besondere Aufmerksamkeit widmen. Sie kommen stets zu dem Resultat, das sie mit Recht, wie folgt, zu kennzeichnen pflegen:

„Große Mengen in fauliger Zersetzung begriffenen Schlammes, in dem deutlich Zellstofffasern in erheblicher Menge nachweisbar waren, usw.“

Alle anderen Stoffe im Schlamm lassen sich vielfach nicht mehr mit Sicherheit nach ihrem Ursprunge kennzeichnen, nur die Zellstofffasern sind stets mit Sicherheit und Leichtigkeit als solehe zu erkennen. Kommt gar noch hinzu, daß in den Kiemen einiger verendeter Fische, die sich zunächst in den Schlamm eingewühlt hatten, Zellstofffasern gefunden werden, dann ist der gegebene Weg ge-

wiesen. Auch wenn der Experte sich noch so vorsichtig äußerte — und das geschieht nicht einmal immer —, als allein greifbares Resultat bleibt die Zellstofffabrik übrig. An sie halten sich zunächst die geschädigten Interessenten, und der günstigste Ausgang für die Fabrik pflegt nach jahrelangem Prozessieren mit allem Ärger und großen Unkosten ein Vergleich zu sein.

Ein anderes Beispiel!

Unter ähnlichen Verhältnissen — Ab- und Umlagerung großer Mengen leicht zersetzlicher, fauliger Stoffe um Zellstofffasern auf einem Flussbett — tritt im Frühjahr ganz plötzlich Hochwasser ein. Der Fluß überflutet die angrenzenden Wiesen und mit dem Wasser gelangen die Schlammassen, die sich im Laufe von Jahren in dem Flussbett angehäuft hatten und nur durch das ganz plötzlich mit großer Gewalt einsetzende Hochwasser mit losgerissen wurden, auf die Wiesen. Nach dem Versickern und Ablaufen des Wassers bleibt eine filzige, pappenartige Schicht zurück, die den Pflanzen Licht und Luft nimmt, so daß die Wiesen in ihrer Ertragsfähigkeit zurückgehen.

Die Sachverständigen stellen zunächst fest, daß die pappenartige Schicht schuld ist an dem Absterben der Wiesenpflanzen und finden bei der Untersuchung dieser Masse mit Sicherheit, daß sie durchsetzt ist mit Zellstofffasern. Und wenn die deutlich erkennbaren Fasern auch nur wenige Prozente der ganzen Masse ausmachen, die Zellstofffabrik pflegt schließlich doch die allein Leidtragende zu sein.

Ich könnte noch mehrere solcher Beispiele aufzählen; das Vorgetragene dürfte aber schon genügen zur Aufstellung einer Forderung, die ich, wie folgt, formulieren möchte:

Es ist mit allen Mitteln dahin zu streben, daß die Ablaugen aus Zellstofffabriken grundsätzlich nur dann in den Vorfluter geleitet werden, wenn sie — praktisch genommen — von ihrem Gehalt an Faserstoffen befreit sind.

Als äußerste Grenze für den Fasergehalt sollte an Flüssen mit mittleren Wassermengen ein Gehalt von 50—60 mg im Liter gelten. Bei Vorflutern mit nur geringer Wasserführung ist diese Grenze enger — etwa bei 30—40 mg im Liter — zu ziehen.

Im Anschluß hieran möchte ich noch ganz kurz eingehen auf die Frage, ob Abwässer aus Zellstofffabriken überhaupt auf Wiesen irgend einen Schaden anrichten können oder ob sie Stoffe enthalten, die für den Pflanzenwuchs schädlich sind, weil mir mehrfach Gutachten zu Gesicht gekommen sind, in denen ganz allgemein von der Schädlichkeit der Abwässer solcher Fabriken für die Wiesen gesprochen wurde. Deshalb sei hier ausdrücklich folgendes festgestellt:

Würde man Kocherlaugen so, wie sie den Kocher verlassen, auf Wiesen bringen, so würde das vermutlich die Vegetation auf kurze Zeit nachteilig beeinträchtigen können und zwar aus ganz ähnlichen Gründen, aus denen die wirksamsten Düngemittel, wie z. B. Chilesalpeter, Superphosphat, Kainit bei übermäßigen Gaben den Pflanzenwuchs schädigen. Aber schon in ganz mäßiger, z. B. fünffacher Verdünnung mit Flußwasser könnten die Kocherlaugen direkt in ähnlicher Weise wie Jauche auf die Wiesen gespritzt werden. Wenn sie nur vorher von ihrem Fasergehalt hinreichend befreit

wären, könnten sie dort nicht nur keinerlei Schaden mehr anrichten, sondern sie würden noch direkt düngend wirken, da in ihnen solche Stoffe enthalten sind, die den Pflanzenwuchs fördern, wie z. B. Kalk, Phosphorsäure und Kali. Tritt also irgend ein Flußlauf an einer Stelle über seine Ufer, wo ihm kurz vorher Kocherlaugen zugeleitet waren, so kann daraus niemals ein Nachteil für die überschwemmten Wiesen entstehen, selbst wenn der Fluß noch so klein ist, sobald für hinreichendes Abfangen der Faserstoffe gesorgt wurde.

Ich wende mich nun zur Besprechung der gelösten organischen Stoffe in den Kocherlaugen. Wie sie wissen, handelt es sich um an sich völlig unschädliche Stoffe, Zuckerarten, Reduktionsprodukte von Harzen, Zersetzungsprodukte des Gerbstoffs, verharzbare Aldehyde, Humusstoffe u. a. m. Wenn wir uns diese Laugen vollständig befreit denken von ihrem Gehalte an schwefliger Säure, so kann wohl widerspruchslos behauptet werden, daß sie direkt irgend welches Unheil in einem Flußlaufe nicht anrichten können, es sei denn, daß sich gleich unterhalb der Einleitungsstelle etwa die Entnahmestelle eines Wasserwerkes für Trink- und Gebrauchswasser befindet. Solche Fälle sind in der Praxis aber nicht denkbar, denn kleine Flußläufe, die Industriewasser aufnehmen, können überhaupt nicht zur Trinkwasserversorgung benutzt werden, und in größeren Flüssen liegen die Verhältnisse so, daß unter Umständen schon nach einem Laufe von wenigen Kilometern irgend welche Einwirkung der von ihrem Fasergehalte hinreichend befreiten Laugen mit zugehörigen Waschwässern nicht mehr verspürt werden kann.

Ich habe z. B. kürzlich mit der Kocherlauge aus einer Sulfitzellstofffabrik, welche rund 2 g schweflige Säure im Liter enthielt, davon 1,7 g im freien Zustande, Kostproben vorgenommen, nachdem ich sie mit der 500fachen Menge Flußwasser vermischt hatte. Das Flußwasser wies eine Härte von rund 11° und ein mittleres Säurebindungsvermögen auf, indem 1 l derselben rund 140 mg SO₃ zu neutralisieren vermochte. Vorher hatte ich mich überzeugt, daß schon bei einer Verdünnung mit der 200fachen Menge Flußwasser die stark sauer reagierende Lauge eine deutlich alkalische Reaktion angenommen hatte. Die im unverdünnten Zustande stark braun gefärbte Lauge wies in der 500fachen Verdünnung nur noch eine ganz schwache, kaum wahrnehmbare Färbung auf.

Die Kostproben stellte ich natürlich nicht an, um mich zu vergewissern, ob man überhaupt Kocherlaugen, nachdem sie von ihrem Säuregehalt befreit sind, genießen kann oder nicht. Wir wissen längst aus den früher von Frank und Lehmann angestellten Versuchen, sowie auch aus mehreren Versuchen von Prof. Stutzer in Königsberg, daß die von ihrem Säuregehalt befreiten Kocherlaugen — die Extraktstoffe des Holzes — direkt als Futtermittel verwendet werden können oder, um mich ganz vorsichtig auszudrücken, nur solche Bestandteile enthalten, die teils direkt einen Nährwert besitzen, teils im Tierkörper sich indifferent verhalten, jedenfalls aber beim Genüß in mäßigen Mengen keine Giftwirkung äußern. Meine Kostproben hatten lediglich den Zweck, festzustellen, bei welcher

Verdünnung in dem in Frage kommenden Flußwasser die Kocherlaugen mit Sicherheit nicht mehr durch den Geschmack wahrnehmbar waren, was für manche Verwendungszwecke, z. B. zum Trinken, bei der Benutzung in Bierbrauereien und ähnlichen Betrieben von Wichtigkeit sein kann.

Zu den Kostproben zog ich noch eine andere Person hinzu, die darüber, ob und was dem Wasser zugesetzt war, nicht orientiert war. Zum Vergleich wurde das filtrierte Flußwasser gekostet.

Nach unserem übereinstimmenden Urteil machte sich in der Verdünnung 1 : 500 ein ganz außerordentlich schwacher, kaum wahrnehmbarer — übrigens durchaus nicht etwa unangenehmer — Geschmack nach der Kocherlauge bemerkbar.

Bei Wiederholung der Versuche mit der Lauge, nachdem sie im Verhältnis 1 : 1000 mit dem Flußwasser verdünnt war, war ein Unterschied im Geschmack oder Nachgeschmack mit dem reinen Flußwasser in keiner Weise mehr wahrnehmbar. Auch war diese Mischung in der Farbe nicht mehr vom Flußwasser zu unterscheiden.

Es ist nicht weiter verwunderlich, daß in der 1000fachen Verdünnung ein Geschmack der Lauge im Flußwasser nicht mehr wahrnehmbar ist, denn dieses Wasser wurde durch den Zusatz der Lauge auf je 1 l angereichert mit:

schwefliger Säure (an Kalk gebunden)	0,0020 g
Gesamtrückstand	0,0853 g
darunter organische Stoffe	
(Glühverlust)	0,0658 g

Das sind minimale Mengen! Insbesondere dürfen auch 2 mg schweflige Säure (als Salz) im Liter Wasser von der feinsten Zunge nicht mehr geschmeckt werden!

Übrigens kann ich mir auch schwer einen nachteiligen direkten Einfluß der nur um das 100fache verdünnten Kocherlauge — wohl gemerkt der unverdünnten Lauge ohne Waschwässer — denken, wenn nicht etwa direkt unterhalb der Einleitungsstelle ganz besondere und außergewöhnliche Umstände obwalten. Weder in Fischwässern, noch auf Wiesen, weder bei Verwendung zur Kesselspeisung, noch zum Baden, weder zur Viehtränke, noch in irgend einem Fabrikationsbetriebe könnte die so verdünnte Kocherlauge — nachdem sie einige Kilometer im Flußwasser zurückgelegt hat — direkten Schaden anrichten.

Um so unangenehmer können aber in solchem Falle die indirekten Folgen sein.

Sie kennen alle die Pilzwucherungen und die daraus entstehenden Fäulnisherde!

Das einzige wirklich erprobte Mittel, ihre Massenbildung wirksam zu verhindern, besteht in einer sehr starken Verdünnung. Wo der Vorfluter zu wasserarm dazu ist, kennen wir kein anderes Mittel, denn es scheint mehr und mehr, daß ihre Bekämpfung mit dem vor einiger Zeit dagegen empfohlenen Kupfervitriol schon allein aus wirtschaftlichen Gründen ernsthaft nicht in Frage kommen kann, wenigstens nicht in fließenden Gewässern.

Schon vor bald 20 Jahren ist von Schreib gegen die Pilzbildung, die bekanntlich auch noch von anderen Abwässern bewirkt wird, das unterbrochene Ablassen dieser Abwässer empfohlen

worden. Neuerdings hat Hofer einen gleichartigen Vorschlag gemacht, indem er ein stoßweises Einleiten der Ablaugen aus Sulfitzellstofffabriken in die Flußläufe der Beachtung empfahl.

Ich muß gestehen, daß ich anfänglich diesen Vorschlägen nicht allzu sympathisch gegenüberstand. Je häufiger ich jedoch in der Lage war, mir in der Praxis die Frage vorzulegen, ob man bestimmte Schäden nicht durch ein solches stoßweises Ablassen auf ein gewisses Mindestmaß reduzieren könnte, ohne daß dafür andere Nachteile entstehen, umso mehr bin ich zu einer warmen Befürwortung dieses Vorschlages gekommen. Leider stehen vorläufig die Aufsichtsbehörden derartig weitgehenden Änderungen der Konzessionsbedingungen meist noch sehr skeptisch gegenüber.

Es dürfte aber wohl möglich sein, hier oder da die Erlaubnis zur Anstellung von Versuchen zu bekommen, ohne daß deshalb vorher eine Abänderung der Konzessionsbedingungen verlangt würde. In der stoßweisen Ableitung der Kocherlaugen mit den zugehörigen Waschwässern — zweckmäßig in der Regel unter vollständiger Fernhaltung aller anderen sich im Fabrikbetriebe ergebenden Abwässer — sehe ich in der Tat ein wirksames Mittel zur Bekämpfung der Pilzwucherungen. Dabei betone ich aber, daß von dem bisher vielfach befolgten Verfahren, die Kocherlaugen mit allen andern Abwässern zu vereinigen, in der Regel aus Zweckmäßigkeitsgründen Abstand zu nehmen ist. Ausdrücklich mache ich darauf aufmerksam, daß die sämtlichen Waschwässer ebenso zu behandeln sind, wie die Kocherlaugen, da sie in bezug auf die Pilzbildung im Vorfluter gerade so bedenklich sind wie diese. Es würde durchaus nichts nützen, wenn man nur die Kocherlaugen stoßweise ablassen, die Waschwässer aber in bisheriger Weise kontinuierlich laufen lassen wollte.

Was sollte im übrigen geschehen, wenn die Kocherlaugen in nur 100facher Verdünnung dem Flußwasser relativ kurze Zeit am Tage beigemischt werden? Nichts, wenn nicht ganz besondere Verhältnisse kurz unterhalb der Einleitungsstelle obwalten, und wenn die freie Säure zur Genüge beseitigt ist.

Schon Schreib weist sehr richtig darauf hin, daß die Möglichkeit der Anwendung des Verfahrens davon abhängt, ob der Vorfluter die ruckweise erfolgende Einleitung der größeren Abwassermenge ertragen kann.

Prüfen wir einmal, wie es in dieser Hinsicht mit den verschiedenen Abwasserarten, welche die Pilzwucherungen begünstigen, bestellt ist. Alle diese Abwässer — aus Zuckerfabriken, Stärkefabriken usw. — enthalten große Mengen in Zersetzung begriffener, zur stinkenden Fäulnis neigender organischer Substanzen mit alleiniger Ausnahme der Abwässer aus Zellstofffabriken. Man kann diese letzteren im unverdünnten Zustande jahrelang aufzubewahren, ohne daß sie in Fäulnis übergehen und Schwefelwasserstoff entwickeln. In starker Verdünnung können sich allerdings unter sonst geeigneten Voraussetzungen Zersetzungerscheinungen unter Entbindung von Schwefelwasserstoff abspielen, aber nur wenn eine Aufbewahrung in begrenzten Räumen erfolgt. Im normalen fließenden Wasser, d. h. in einem Wasserlauf, der nicht geradezu überladen ist mit fauligen Stoffen anderer Herkunft, können die Abwässer aus Zellstofffabriken direkt

keine Fäulniserscheinungen hervorrufen. Sie sind deshalb unter allen die Pilzwucherungen begünstigenden Abwasserarten diejenigen, welche für das stoßweise Ablessen in erster Linie in Frage kommen.

Wenn z. B. eine Zellstofffabrik täglich 40 t Zellstoff mit 300 bis 350 cbm Kocherlaugen herstellt, so hat man es im Verlauf von 4 Stunden durchschnittlich mit ungefähr folgenden Abwassermengen zu tun:

50 bis 60 cbm Kocherlaugen
130 cbm Spül- und Waschwässer.

Ich will nun annehmen, es handle sich um einen kleineren Fluß mit einer Wasserführung von nur 4 cbm/sec. Dann führt dieser Fluß im Verlauf von 20 Minuten 4800 cbm Wasser. Würde man nun die auf 4 Stunden entfallende Menge Ablaugen mit den zugehörigen Waschwässern im Verlauf von 20 Minuten in den Fluß ableßen, so würden 50 cbm Ablaugen in zusammen rund 5000 cbm Wasser verteilt, also um das 100fache verdünnt werden.

Erwählen Sie bitte mit mir, welcher direkte Nachteil daraus entstehen könnte — immer wieder unter der Voraussetzung, daß keine erheblichen Mengen freier Säure mehr in Frage kommen.

Ich könnte Ihnen keinen direkten Schaden nennen, wie auch immer die Verhältnisse liegen mögen.

Wohl aber besteht die Aussicht, daß die Algenbildung zum mindestens ganz erheblich eingeschränkt werden könnte.

In einem wasserreicheren Vorfluter mit z. B. 12 cbm/sec geringster Wasserführung — die Saale unterhalb Unstrutmündung soll in außergewöhnlich trockenen Zeiten bis auf dieses Maß gefallen sein — könnte man theoretisch auf diese Weise die Ablaugenmenge eines ganzen Tages innerhalb 40 Minuten los werden, wenn man die Kocherlaugen und die zugehörigen Waschwässer für sich aufspeicherte und nur alle 24 Stunden einmal in der angegebenen Frist laufen ließe. Ich glaube sicher, daß bei dieser Art der Ableitung nichts von Algenbildung bemerkbar sein würde. Die organischen Substanzen aber wären nach einem Laufe von noch nicht 10 km voraussichtlich in der Hauptsache oxydiert, ohne daß sie auf dieser Strecke zu Mißständen irgend welcher Art Anlaß gegeben hätten.

Bei meinen Erwägungen war ich bis jetzt immer von der Voraussetzung ausgegangen, daß im Vorfluter kein Nachteil durch freie Säure entstehen könnte.

Wie steht es nun damit?

Schon vorhin habe ich Bedenken geäußert gegen die vielfach bestehende behördliche Vorschrift, nach welcher die Säure in den Kocherlaugen durch Kalkmilch abgestumpft werden muß.

Für mehrere preußische Fabriken ist diese Vorschrift in den Konzessionsbedingungen folgendermaßen formuliert worden:

„Die Kocherlaugen oder vereinigten Kocherlaugen sind mit Ätzkalk zu behandeln, so daß sie beinahe, aber nicht ganz neutral werden. Der letzte Rest von Säure ist durch langsame Behandlung mit Kalkstein zu entfernen, während die Luft Zutritt hat. Um letzteren Vorgang zu regeln, sind undurchlässige Sammelteiche anzulegen, welche das Vierzehnfache der täglich entstehen-

den Menge von Kocherlaugen fassen, und aus welchen nur am oberen Rande abgelassen wird.“

Es pflegt dann noch eine mindestens 500fache Verdünnung der vorher neutralisierten Ablaugen im Vorfluter verlangt zu werden.

An dieser Vorschrift ist zunächst nicht einzu-sehen, weshalb die mit Ätzkalk schon annähernd neutralisierten Ablaugen noch einem umständlichen und kostspieligen Verfahren unterworfen werden sollen, um auch den letzten Rest von Säure zu entfernen. Selbst ohne das Säurebindungsvermögen unserer öffentlichen Gewässer würde doch ein geringer Säuregehalt völlig belanglos sein.

Es sei hier nur daran erinnert, daß der Säuregehalt im menschlichen Magen 0,2 g auf 1 l (0,02%) beträgt, ja daß sich im Magensaft unserer Haustiere noch erheblich größere Mengen freier Säuren befinden, so z. B. in demjenigen des Schafes, dessen Magensaft 1,23 g freie Salzsäure im Liter enthält⁴⁾.

Es sei aber weiter daran erinnert, daß die Kocherlaugen, wenn sie mit allen Wasch-, Spül- und sonstigen im Fabrikbetriebe abfallenden Wässern — wie das doch heute vielfach geschieht — vor der Ableitung in den Vorfluter vermischt werden, schon um ungefähr das 60fache verdünnt sind. Dadurch kann in manchen Fällen schon die gesamte Säure abgestumpft werden. Eine Zellstofffabrik, die z. B. mit hartem, an Bicarbonaten reichem Wasser arbeiten würde, dürfte bei einem Gehalt von 2 g freier schwefliger Säure in 1 l ihrer Kocherlaugen kaum mehr als die 60fache Verdünnung zur Abstumpfung ihrer freien Säure nötig haben.

Aber selbst wenn ich mit der Möglichkeit rechne, daß die Kocherlaugen ohne jede Verdünnung in den Vorfluter gelangen, sehe ich — von ganz extremen Fällen abgesehen — keine Möglichkeit, daß daraus irgend ein Schaden entstehen könnte. Die unverdünnten Kocherlaugen sollen selbst 4 g freie schweflige Säure im Liter enthalten — eine Menge, mit der in Wirklichkeit nicht zu rechnen ist —, dann würde schon die dreifache Verdünnung im Vorfluter genügen, um allein infolge der Verdünnung den Gehalt an freier Säure auf dasjenige Maß saurer Eigenschaften zu reduzieren, das ein Schaf mit sich im Magen herumträgt.

Man hat vielfach behauptet, die freie schweflige Säure gehöre zusammen mit dem freien Chlor zu den stärksten Fischgiften.

Das ist an sich zweifelsohne richtig!

In der Literatur sind die Angaben darüber, bei welchen Mengen die schweflige Säure anfängt, schädlich zu wirken, äußerst spärlich. Es liegen darüber zunächst Angaben von Prof. Weigel vor. Danach soll unbedingt 1 mg, unter Umständen aber sogar schon 0,5 mg freie schweflige Säure im Liter schädigend oder gar tödlich auf Schleie gewirkt haben.

Ich will schon glauben, daß diese Beobachtungen richtig sind. Sie dürfen aber selbstverständlich nicht so ausgelegt werden, als ob nur die Einleitung von Kocherlaugen mit solchen Mengen freier Säure, daß

⁴⁾ Selbstverständlich bin ich darüber nicht im Zweifel, daß man nicht ohne weiteres die Wirkung der schwefligen Säure mit derjenigen der Salzsäure vergleichen kann. Die Zahlen sollen nur einen Maßstab für den in Frage kommenden Grad der Acidität angeben.

davon auf je 1 l Flußwasser 1 mg kommt, den Fischen irgend etwas schaden könnte⁵⁾. Das geht indirekt auch hervor aus Versuchen, die Prof. Lehmann in Würzburg mit Barschen und Weißfischen anstellte. Letztere lebten 2 Tage, ohne irgend einen Schaden zu nehmen, in Würzburger Leitungswasser, dem 1 Volumprozent Kocherlauge zugesetzt war, welche im Liter 5,7 g schweflige Säure, davon 2,92 g im freien Zustande, enthielt. In der mir über diese Versuche zur Verfügung stehenden Literatur — Hofmanns Handbuch, Bd. 2, 1625 — heißt es nun, daß in dieser 100fachen Verdünnung 29,2 mg freie schweflige Säure enthalten gewesen seien. Das kann aber nicht richtig sein und würde auch in einem ganz schroffen Widerspruch stehen zu den Weigeltischen Versuchsergebnissen.

Diese Zahl ist nämlich ganz zweifelsohne nur rechnerisch nach dem Grade der Verdünnung ermittelt, ohne dabei irgend welche Rücksicht zu nehmen auf das Säurebindungsvermögen des Würzburger Leitungswassers. Wenn uns aus diesem Grunde die Lehmannschen Versuche keinen Anhalt dafür geben, welche Menge freier schwefliger Säure noch schädlich auf Fische wirkt, so sind sie doch insofern von Wert, als sie uns zeigen, daß jedenfalls Weißfische in der um das 100fache mit Würzburger Leitungswasser verdünnten Kocherlauge 2 Tage ohne Schädigung ihrer Gesundheit lebten, während andererseits Barsche darin nach 3 Tagen starben. Das Würzburger Leitungswasser enthält offenbar so viele Bicarbonate, daß dadurch bei der vorgenommenen Verdünnung fast die gesamte freie Säure in der Kocherlauge neutralisiert wurde, daß aber doch noch so viel Säure in freiem Zustande zurückblieb, um schließlich die Barsche nach 3 Tagen zu töten. Auf die Verhältnisse in der Praxis sind diese Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres zu übertragen. Sie sind nämlich in einem Holzzuber angestellt, wobei allerdings stets ein Luftstrom durch das Wasser geleitet wurde. Dadurch sollten offenbar die Verhältnisse, wie sie sich im fließenden Wasser abspielen, nach Möglichkeit nachgeahmt werden.

Wir wissen nun aber heute ganz genau, daß eine künstliche Durchlüftung diese Wirkung nicht hat. Die sogen. Selbstreinigung der Gewässer, welche eine weitgehende Oxydation in erster Linie der gelösten organischen Stoffe zur Folge hat, und die übrigens auch in gewissermaßen stehenden Gewässern (Talsperren) einzutreten pflegt, kann durch einfache Durchlüftung bestimmt nicht erreicht werden.

Durch Versuche mit Fischen in begrenzten Räumen (Aquarien) kann man in bezug auf die freie schweflige Säure in den Kocherlaugen stets nur ermitteln, bei welcher Grenze eine bestimmte Menge Kocherlauge⁶⁾ von bestimmtem Gehalt in einer bestimmten Verdünnung mit einem genau gekennzeichneten Wasser auf die zu den Versuchen be-

nutzten Fische keine nachteilige Wirkung mehr ausübt. Die so ermittelten Grenzzahlen sind ohne weiteres auf die Praxis, wo sich die Verhältnisse wesentlich günstiger gestalten, zu übertragen. Ob aber in der Praxis nicht noch erheblich größere Konzentrationen vertragen werden, kann nur in der Praxis ermittelt werden.

Wenn Prof. Lehmann feststellte, daß Weißfische tagelang in der um das 100fache mit Würzburger Leitungswasser verdünnten Kocherlauge im Holzzuber lebten und gesund blieben, so gestattet das nach meiner Auffassung vorläufig zum mindestens den Schluß, daß um das 100fache verdünnte Kocherlauge im fließenden Wasser auch den empfindlichsten Fischen nichts schaden wird. Denn das wichtigste Moment bei der Beurteilung der sich in der Praxis abspielenden Vorgänge bleibt die Tatsache, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle schon im Augenblick des Einfallens der sauren Kocherlaugen in das Flußwasser sofort eine vollständige Neutralisation erreicht wird. Überall aber, wo das der Fall ist — und das ist stets ohne erhebliche Schwierigkeiten vorher zu ermitteln — wird jede Schädigung des Fischlebens durch freie schweflige Säure ausgeschlossen sein und damit wird sich natürlich auch jede der Ableitung voraufgehende Neutralisation der Kocherlaugen völlig erübrigen. In den seltenen Fällen, in denen der Vorfluter so minimale Wassermengen führt, daß das nicht zu erreichen ist, wird man durch mäßige Verdünnung der sauren Laugen — namentlich wo hartes und dabei an Carbonaten reiches Grundwasser dazu zur Verfügung steht — ohne erhebliche Mühe und Kosten eine Reduktion des Säuregehalts auf ein erträgliches Maß erreichen können, da ja das zugesetzte Wasser durch seinen Gehalt an Carbonaten neutralisierend und außerdem gleichzeitig verdünnend wirkt.

Diese meine Auffassung wird im vollsten Umfange bestätigt durch den besten Kenner der einschlägigen Verhältnisse, den Leiter der Kgl. Bayer. Biologischen Versuchsstation für Fischerei, den bereits erwähnten Prof. Hofer in München. An diesen wandte ich mich mit einer Anfrage, wie er sich dazu stelle, daß nach den Weigeltischen Versuchen bereits die minimale Menge von 0,5 mg schweflige Säure als Fischgift angesehen werden müßte.

Herr Prof. Hofer antwortete mir darauf in liebenswürdigster Weise, wofür ihm auch hier mein besonderer Dank abgestattet sei.

Er schreibt wörtlich folgendes:

„Ich selbst habe gerade über schweflige Säure sehr viele Versuche durchgeführt und zwar sowohl in kalkhaltigem wie in vorher neutralisiertem Wasser, und habe gefunden, daß 0,5 mg schweflige Säure pro Liter für Fische noch tödlich ist. Bei Sulfitzellstofffabriken liegt die Sache überhaupt ganz anders, da es sich in der Hauptsache um freie schweflige Säure hier überhaupt nicht handelt.“

Was nämlich in der chemischen Analyse bei den üblichen Methoden als freie schweflige Säure erscheint, ist in Wirklichkeit an Zucker gebunden und in Form der glucoseschwefligen Säure sehr viel weniger schädlich als die freie Säure. Ich habe wiederholt festgestellt, daß in Gewässern, in denen

⁵⁾ Weigelt hat das auch meines Wissens nie getan. Wohl aber sind mir von anderer Seite angefertigte Gutachten zu Gesicht gekommen, in denen das gesagt ist.

⁶⁾ Bei den Versuchen darf selbstverständlich nicht mit freier schwefliger Säure in destilliertem Wasser gearbeitet werden.

die Chemiker so viel schweflige Säure gefunden hatten, daß nach der Theorie nichts darin hätte leben können, ein ganz reiches Tierleben vorhanden war. Überhaupt spielt die ganze schweflige Säure bei den Zellstoffabwässern praktisch nur eine geringfügige Rolle, da es ja leicht ist, die geringen Mengen, um die es sich dabei handelt, in Calcium-monosulfat umzuwandeln.

Die Bindung reiner freier schwefliger Säure in der Natur geht übrigens recht langsam vor sich und man hat oft hier mit reversiblen Erscheinungen zu tun, namentlich in kohlsäurerreichem Wasser.“

Diese Auffassung Hofers, dessen Urteil in allen die Fischerei und das Fischleben betreffenden Angelegenheiten ausschlaggebend ist, wird für die Zellstoffindustrie von hervorragender Bedeutung werden.

Ist aus allen diesen Gründen die umständliche und unangenehme Vorbehandlung der Kocherlaugen mit Ätzkalk und Kalksteinen überflüssig, so erscheint es mir übrigens auch nicht ausgeschlossen, daß gerade der Überschuß an Kalk in den Ablaugen die so lästigen Pilzwucherungen in den Flussläufen noch besonders fördert. Denn, m. H.! darüber müssen wir uns klar sein, daß, wenn auch nach Vorschrift die Abstumpfung der Säure nur bis zum Eintritt einer neutralen Reaktion erfolgen soll, in Wirklichkeit doch trotz besten Willens des Betriebsleiters recht oft in der Praxis ein Überschuß an Kalk gegeben wird, der übrigens unter Umständen für die Fische direkt schädlich wirken kann. Es ist mir aufgefallen, daß überall, wo ich in der Praxis zu tun hatte, die Pilzplage bei Einleitung saurer Ablaugen weniger in die Erscheinung trat als bei vorheriger Behandlung derselben mit Kalk. Ich gebe zu, daß ich mich irren kann, da die Vorbehandlung mit Kalk in der Regel nur an wasserreichen Vorflutern unterlassen werden darf. Immerhin wäre es der Mühe wert, zu prüfen, ob nicht die Übersättigung mit Kalk, also die Herbeiführung einer ausgesprochen alkalischen Reaktion das Wachstum der in Frage stehenden Pilzarten ganz besonders fördert. Ich vermute, man würde diese Frage auf Grund solcher Versuche im positiven Sinne beantworten können.

Wiederholt brachte ich zum Ausdruck, daß die organischen Substanzen der Kocherlaugen in Flußwasser als solche direkt keinerlei Schaden anrichten können, weil es sich nur um unschädliche Substanzen handelt, die zum Teil mit unseren Nahrungsmitteln identisch sind, und weil diese organischen Substanzen nicht zur Fäulnis neigen.

Es erübrigt nur noch zu zeigen, was aus diesen Stoffen wird. Sie verfallen ebenso wie die aus der schwefligen Säure entstandenen Salze und in der Hauptsache noch leichter und rascher als diese in einem an sich gesunden Wasserlauf sehr rasch der Oxydation. In einem sehr wasserreichen Fluß würde man z. B. unter sonst günstigen Verhältnissen schon 10 km unterhalb Einleitung solcher Kocherlaugengemengen, wie sie die größten Zellstofffabriken erzeugen, vergeblich nach den damit abgeleiteten großen Mengen organischer Substanz suchen. Nichts, absolut nichts würde davon übrig geblieben sein.

Lassen Sie mich zum Schluß kurz zusammenfassend wiederholen:

Die Faserstoffe der Ablaugen sind für die Verhältnisse im Vorfluter durchaus nicht so harmlos, wie vielfach angenommen wird. Die organischen

Substanzen in den Ablaugen sind dagegen an sich völlig unschädlich und können selbst bei nur ganz mäßiger Verdünnung keinen direkten Schaden im Vorfluter anrichten. Sie werden erst dadurch schädlich, daß sie in Vorflutern mit unzureichender Wasserführung zu massenhaften Pilzwucherungen Anlaß geben. Zur Bekämpfung dieser Pilzwucherungen scheint das früher bereits von Schreib und neuerdings wieder von Höfer empfohlene stoßweise Ablassen der Ablaugen — nötigenfalls in verhältnismäßig konzentrierter Form — vorläufig das empfehlenswerteste Mittel zu sein. Es sollte, wo die Verhältnisse im Vorfluter das irgend gestatten, dahin gestrebt werden, die Ablaugen, d. h. die Kocherlaugen, mit den zugehörigen Waschwässern nur ein bis zweimal am Tage möglichst rasch abzustoßen.

Die Neutralisierung der Kocherlaugen vor der Einleitung in den Vorfluter ist überall entbehrlich, und weil diese Operation eine Belastung der Industrie bedeutet, auch verwerflich. Es genügt, wenn dafür gesorgt wird, daß die Kocherlaugen bei ihrer Ableitung nicht mehr als 1 g freie schweflige Säure im Liter (= 0,1%) aufweisen, was nötigenfalls überall leicht durch Verdünnung erreicht werden kann. Jedenfalls dürfte, soweit die schweflige Säure in Frage kommt, im Vorfluter jede Gefahr für das Fischleben ausgeschlossen bleiben, wenn die Laugen im letzteren eine mindestens 50fache Verdünnung erfahren. Wo der Vorfluter bei stoßweisem Ablassen der Laugen zu wasserarm dazu ist, müßte nötigenfalls vor dem Ableiten noch weiter verdünnt werden, wie denn überhaupt alle einschlägigen Faktoren von Fall zu Fall sorgsam zu prüfen wären. Ich habe mit meinen Ausführungen kein Rezept geben wollen. Es muß vielmehr — wie auch die Verhältnisse liegen mögen — in jedem Einzelfall eine sorgsame Prüfung aller in Betracht kommenden Faktoren erfolgen. So kann ich mir, um nur eins zu erwähnen, Verhältnisse denken, unter denen es im Gegensatz zu dem vorhin gegebenen Ratschlag verkehrt sein würde, nicht jeden Tropfen in der Fabrik abfallenden Abwassers zur Verdünnung der Kocherlaugen und der Waschwässer heranzuziehen. Ich glaube aber, daß es Fabriken gibt, für welche die Befolgung meiner Vorschläge unter genauer Anpassung an die örtlichen Verhältnisse wohl eine Besserung jetzt bestehender Mißhelligkeiten mit sich bringen könnte.

Untersuchungen und Studien über das Verhalten von Mischungen aus Türkischrotölen oder ähnlichen Fettpräparaten mit Glyceriden und besonders Tournanteölen und deren Ersatzprodukten.

Von Dr. FRANZ ERBAN, Wien.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe des Herrn Prof. Dr. Wilh. Suida an der K. K. Techn. Hochschule in Wien.

(Eingeg. d. 19./11. 1908.)

Gemische von unverseiften Fetten und Ölen mit löslichen Ölpräparaten finden schon seit langer Zeit in vielen Zweigen der Textilindustrie, sowohl