

## Zur katalytischen Oxydation von Sulfitablaugen\*

Von  
K. Schwabe

(Versuche von E. Weidlich, M. Richter und W. Hirsch)

Aus dem Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 2. Jänner 1956)

Es wird gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, durch eine katalytische Oxydation mit Luftsauerstoff den biologischen Sauerstoffbedarf der Sulfitablaugen, insbesondere der Waschwässer, weitgehend zu reduzieren. Dabei läßt sich die Belüftungsdauer auf eine Zeit von 24 Stdn. senken, die wirtschaftlich noch tragbar erscheint.

Durch die Arbeiten von Wacek<sup>1</sup>, Kratzl<sup>2</sup>, Freudenberg<sup>3</sup>, Hibbert<sup>4</sup> und anderen ist die Struktur des Lignins und auch der Ligninsulfonsäuren weitgehend aufgeklärt worden. Sicher lassen sich nunmehr daraus eine Reihe von technischen Einsatzmöglichkeiten für die Ligninsulfonsäuren ableiten, die zu einer nutzbringenden Verwendung dieser bisher so lästigen Abfallprodukte der Zellstoffindustrie führen. Da sie aber in so

\* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. A. Wacek, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 51 (1953); J. Polymer. Sci. **3**, 539 (1948); Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944) und ältere Jahrgänge der Zeitschrift.

<sup>2</sup> Siehe K. Kratzl und Mitarbeiter, Mh. Chem. **85**, 1046 (1954); **83**, 137 (1952); **78**, 173, 376 (1948) und frühere Arbeiten.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. K. Freudenberg, Chem. Ber. **88**, 10, 6/7, 626 (1955) sowie ältere Arbeiten in dieser Zeitschrift; Chem.-Ztg. **74**, 12 (1950); Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe, Bd. II (1939).

<sup>4</sup> Vgl. H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1208 (1947) und ältere Jahrgänge dieser Zeitschrift. Über die Druckoxydation über 100° mit dem Ziel der Vanillingewinnung vgl. z. B. W. Lautsch, E. Plankenhorn und F. Klink, Angew. Chem. **53**, 450 (1940).

ungeheuren Mengen anfallen, erscheint es noch immer fraglich, ob durch eine Verwendung als Ausgangsmaterial für organische Zwischenprodukte oder dergleichen ihre vollständige Unterbringung gelingt. Es kommt hinzu, daß ein erheblicher Teil der Ligninsulfonsäuren in Form von Waschwässern beim Sulfitprozeß in so großer Verdünnung anfällt (etwa 1%ige Lösung), daß eine Isolierung selbst dann kaum wirtschaftlich sein dürfte, wenn daraus hochwertige Produkte hergestellt werden könnten. Andererseits verbrauchen auch diese Waschwässer noch so viel Sauerstoff, daß sie beim Eintritt in den Fluß dessen biologischen Sauerstoffhaushalt empfindlich zu stören und dabei erheblichen Schaden anzurichten vermögen. Es war daher naheliegend, diese verdünnten ligninsulfonsäurehaltigen Abwässer der Sulfitzellstoffindustrie vor dem Einleiten in den Fluß wenigstens insofern unschädlich zu machen, als man ihr Reduktionsvermögen durch Oxydation weitgehend zu beseitigen und damit die Absenkung des biologischen Sauerstoffgehaltes im Fluß zu verhindern versucht.

Als Oxydationsmittel kommt dabei aus wirtschaftlichen Gründen nur Luftsauerstoff in Betracht. Wenn man nun versucht, verdünnte Sulfitablaugen durch Belüften zu oxydieren, so treten verschiedene Schwierigkeiten auf, mit deren Überwindung wir uns in einer Reihe von Untersuchungen, über die hier kurz zusammenfassend berichtet werden soll, beschäftigt haben.

Wenn man in Sulfitablaugen Luft oder andere Gase einleitet, so tritt eine sehr kräftige und im technischen Betrieb lästige Schaumbildung auf, die sich z. B. auch bei der Hefeferzeugung zunächst als sehr störend erwiesen hat<sup>5</sup>. Außerdem ist die Oxydationsgeschwindigkeit durch Luftsauerstoff sehr gering, wenn man nicht bei erhöhter Temperatur und im alkalischen Medium arbeitet.

Wir haben daher nach Kontakten gesucht, die die Oxydation erheblich beschleunigen und dabei gleichzeitig die Schaumbildung dazu benutzt, um die Berührungsfläche zwischen Lösung, Sauerstoff und Kontakt sehr stark zu vergrößern. Als Kontakt kamen Kombinationen von Schwermetalloxyden, die auf grobkörnigen Trägermassen (maximal Haselnußgröße) niedergeschlagen waren, zur Verwendung<sup>6</sup>. Diese Kontakte wurden in Glasröhren eingefüllt und die verdünnte Ablauge im wesentlichen in Form von Schaum durch den Kontaktraum hindurchgedrückt. Dazu diente die in Abb. I wiedergegebene Apparatur.

---

<sup>5</sup> Siehe z. B. *E. Schmidt*, Papierfabrikant Jg. 1943; 43. Umschau **42**, 26 (1944).

<sup>6</sup> Über die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren wird an anderer Stelle berichtet werden. Vgl. auch *M. Richter*, Dissertation T. H. Dresden (1955) sowie *E. Weidlich*, Dissertation Dresden (1954) und die dort angegebene Literatur.

Mittels einer Schlauchpumpe<sup>7</sup> wird die Ablauge gemeinsam mit Luft angesaugt. Dabei wird sie weitgehend zerschäumt und der Schaum gemeinsam mit weiterer Luft bzw. Sauerstoff durch die Pumpe in das Kontaktrohr gedrückt. Die Lauge läuft dann in den Behälter zum Teil noch als Schaum zurück, aus dem sie von neuem angesaugt und über den Kontakt gefördert wird. An diese Apparatur, die sich in einem Luftthermostaten befindet, ist eine Gasbürette angeschlossen, die den Sauerstoffverbrauch

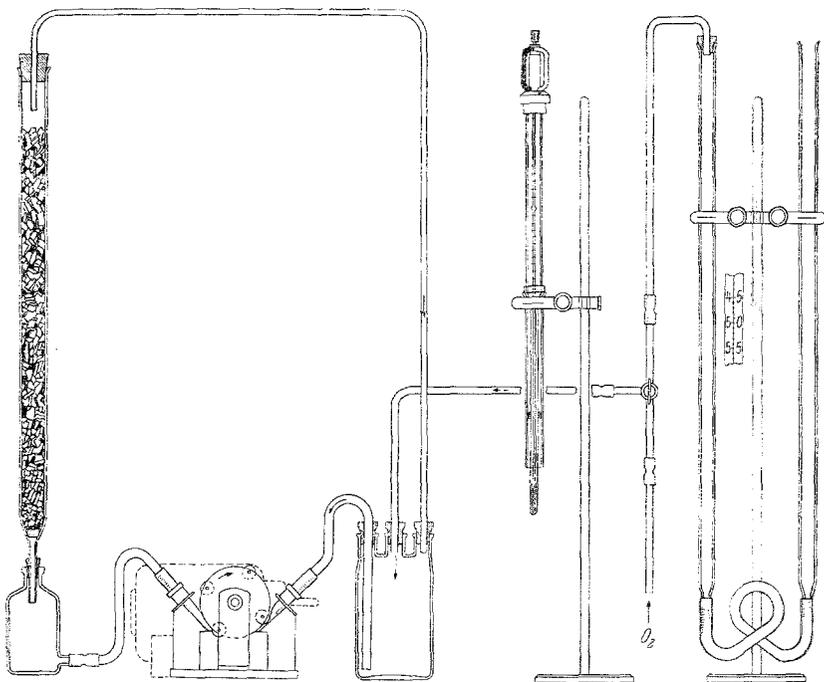


Abb. 1. Katalytische Oxydation von Sulfitablauge

und damit die Oxydationsgeschwindigkeit in cem  $O_2$ /Std. zu messen gestattet. Diese Umlaufapparatur gewährleistet eine sehr innige Vermischung von Sauerstoff und Ablauge an der Kontaktfläche und läßt sich verhältnismäßig leicht in den technischen Maßstab übertragen. Der Luftthermostat war von 20 bis 60° regelbar, so daß die Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit untersucht werden konnte. Die Ablauge wurde dabei auf die Thermostatentemperatur elektrisch vorgewärmt.

Orientierende Versuche über die Wirksamkeit von Katalysatoren wurden

<sup>7</sup> Die Leistung der Schlauchpumpe, bei der durch einen möglichst elastischen Gummi- oder Polyvinylchloridschlauch mittels an einer rotierenden Scheibe drehbar befestigter Röllchen das Fördergut hindurchgequetscht wird, läßt sich durch Veränderung der Drehzahl der rotierenden Scheibe in weiten Grenzen variieren, die Förderhöhe beträgt 2 bis 3 m und mehr.

öfters in Schüttelenten durchgeführt, immer wurde aber der Reaktionsverlauf an dem Sauerstoffverbrauch gemessen und die Oxydationsgeschwindigkeit in ccm  $O_2$  (bezogen auf  $0^\circ$  und 760 mm) pro Stunde ausgedrückt.

### Versuchsergebnisse

Die Geschwindigkeit der Oxydation von Sulfitablaugen mit Sauerstoff hängt stark vom pH-Wert der Lösung ab. Im sauren Bereich pH 3 bis 5 ist sie sehr gering, selbst das Sulfition wird bei diesen pH-Werten, wie sie die Ablauge etwa nach dem Kochprozeß bzw. nach der Vergärung zeigt, mit etwa 5- bis 6mal geringerer Geschwindigkeit durch Luftsauerstoff in der Ablauge oxydiert als in seiner wäßrigen Lösung<sup>8</sup>.

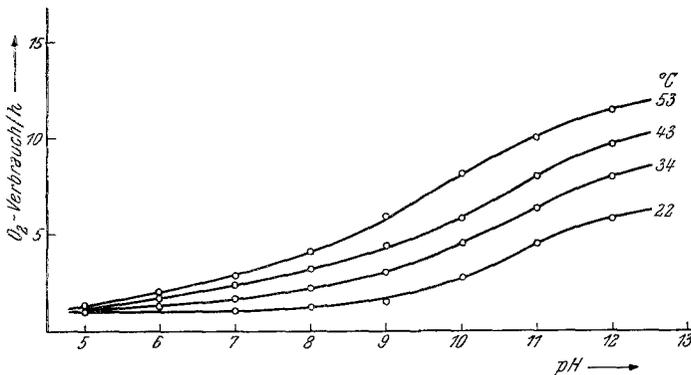


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit

Offenbar ist dies auf Oxydationsinhibitoren in der Ablauge zurückzuführen, als solche können beim Sulfition bekanntlich Kohlehydrate und Phenole wirken. Dafür spricht auch, daß die relative Oxydationsgeschwindigkeit mit der Verdünnung zunimmt. Schüttelt man z. B. Sulfitablauge bei  $25^\circ$  mit Sauerstoff ohne Gegenwart eines Katalysators, so nimmt unter sonst gleichen Bedingungen Ablauge mit 10% Trockengehalt 7,9 ccm  $O_2$  pro g Trockensubstanz, mit 5% Trockengehalt 15,7 ccm  $O_2$  pro g Trockensubstanz, mit 1% Trockengehalt 43,8 ccm  $O_2$  pro g Trockensubstanz in 5 Stdn. auf, das heißt der Sauerstoffverbrauch pro Zeiteinheit ist wenig abhängig von der Ablaugenkonzentration, er betrug bei 10%iger Ablauge in diesem Versuch 44,9 ccm, bei 5%iger Ablauge 43,4 ccm und bei 1%iger Ablauge immer noch 21,9 ccm in 5 Stdn.

Im alkalischen Gebiet ist die Oxydationsgeschwindigkeit wesentlich größer, aber natürlich kommt technisch nur Kalk als Base in Betracht, dann kann man aber praktisch nur bis pH 10 gehen, weil sonst das Kalksalz der Ligninsulfonsäure ausfällt und das feste Salz, wie ein-

<sup>8</sup> Vgl. K. Schwabe und P. Lagally, Wochenbl. f. Papierf. 49, 1037 (1938).

gehende Versuche gezeigt haben, auch in feinsten Dispersion sehr langsam Sauerstoff aufnimmt. Aber auch bei Steigerung des pH-Wertes über 10 hinaus durch Zugabe von Natriumhydroxyd tritt noch eine kräftige Zunahme des Sauerstoffverbrauches pro Stunde auf.

Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom pH-Wert zeigt Abb. 2. Hier ist der Sauerstoffverbrauch pro Stunde unter Verwendung eines wenig wirksamen CuO-Kontaktes gegen den pH-Wert aufgetragen, dabei wurde die Anfangsgeschwindigkeit zugrunde gelegt,

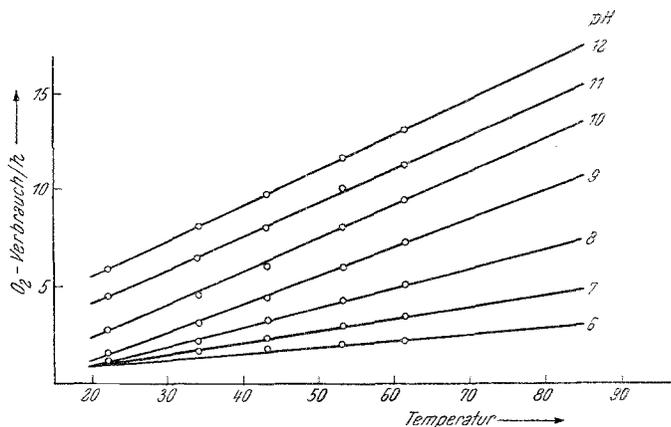


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit

weil nach längerer Oxydationsdauer eine pH-Verschiebung auch bei gepufferten Lösungen kaum zu vermeiden ist. Man erkennt, daß der starke Anstieg der Oxydationsgeschwindigkeit erst bei pH 9 bis 10 beginnt. Gleichzeitig erkennt man, daß natürlich die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen pH-Werten ist in Abb. 3 dargestellt. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt nicht, wie zu erwarten, exponentiell mit der Temperatur zu, sondern annähernd linear. Man könnte daraus schließen, daß trotz der Zerschäumung der Lauge mit Sauerstoff immer noch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend ist, da es aber auf keine Weise gelingt, durch noch intensiveres Mischen der beiden reagierenden Phasen die Oxydationsgeschwindigkeit weiter zu steigern, wird es für wahrscheinlicher angesehen, daß der flache Anstieg der Geschwindigkeit auf die mit zunehmender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Sauerstoffes in der wäßrigen Lösung zurückzuführen ist. Immerhin ist die Oxydationsgeschwindigkeit bei 90° C etwa 4- bis 5mal so groß wie bei Zimmertemperatur, wie sich durch Extrapolation der Temperaturgeschwindig-

keitskurven im Bereich 20 bis 60° ergibt. Mit dieser Temperatur kann man aber wohl rechnen, ohne Aufheizungskosten in Betracht ziehen zu müssen, weil die Abwässer etwa mit dieser Temperatur die Kocher verlassen.

Selbst dann ist die Oxydationsgeschwindigkeit im pH-Bereich 8 bis 10 auch bei Verwendung von Kontakten noch recht gering. Vor allem nimmt sie mit der Zeit stark ab, ohne daß sich eine einfache Geschwindigkeitsgleichung finden läßt<sup>9</sup>. Bei Langzeitversuchen ergab sich, daß die Geschwindigkeit zu einer beliebigen Zeit  $t$  sich aus dem Sauerstoffverbrauch (ccm) in der ersten Stunde  $a$  berechnen läßt nach:

$$v = a \cdot t^{-k},$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit in ccm Sauerstoff pro Stunde,  $t$  die Zeit und  $k$  eine Konstante bedeuten.  $k$  ist nur wenig mit der Zeit veränderlich, wenn man daher den Wert von  $v$  in der 24. Stunde bestimmt, so kann man daraus einen Wert von  $k$  berechnen, der als Mittelwert dient und, in die obige Gleichung eingesetzt, recht befriedigende Über-

einstimmung mit den beobachteten Geschwindigkeiten liefert. Vgl. Tabelle 1, die eine Oxydation an einem Kupferoxydkontakt wiedergibt. Diese empirische Beziehung hat sich auch bei allen anderen Kontakten als recht gut verwendbar erwiesen.

Wie man aus der Tabelle erkennt, sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit auch nach 200 Stdn. bei pH = 9,3 noch nicht auf Null ab. Das läßt sich auch mit anderen, wesentlich wirksameren Kontakten nicht erreichen, solange man in diesem pH-Bereich arbeitet. Andererseits brauchte man aber bei dem riesigen Anfall an Abwasser im Sulfitzellstoffbetrieb ungeheure Behälter,

wenn man über so lange Zeiten die Oxydation durchführen müßte.

Von dem Gedanken ausgehend, daß es wahrscheinlich für die Erzielung einer hohen Oxydationsgeschwindigkeit ausreichend sei, wenn

<sup>9</sup> Das liegt wohl in erster Linie daran, daß sich verschiedene Oxydationsprozesse (die Oxydation des Sulfitions, verschiedener Ligninsulfonsäuren, restlicher Kohlehydrate) überdecken.

Tabelle 1  
pH = 9,3, CuO-Kontakt, 20° C

Zeit (Stdn.)	Oxydationsgeschwindigkeit, beobachtet	Oxydationsgeschwindigkeit, berechnet für $k = 0,662$
1	5,38	
2	1,58	3,4
4	1,29	2,15
8	1,02	1,36
9	0,89	1,256
24	0,681	$k = 0,662$
30	0,48	0,56
46	0,43	0,42
48	0,45	0,41
73,5	0,267	0,31
117,8	0,257	0,23
150,8	0,164	0,19
165,75	0,164	0,18
223	0,14	0,15
243,8	0,134	0,14

am Ort der Reaktion, das heißt am Kontakt eine hohe Alkalität herrscht, wurden die Schwermetalloxyde auf basische Träger aufgebracht. Es gelang nicht, beständige Granalien aus den reinen Erdalkalihydroxyden ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) herzustellen, sie zerfielen in der Ablauge außerordentlich rasch, weil ihre Löslichkeit zu groß war, selbst wenn man von einer vorher mit Kalk auf pH 9 bis 10 eingestellten Lauge ausging.

In solchen Laugen völlig stabile, basische Trägermassen wurden schließlich dadurch erhalten, daß  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit wenig Wasserglas zu einer haltbaren Masse verteigt und daraus Granalien geformt wurden, die nach dem Erhärten mit den entsprechenden Schwermetalloxyden imprägniert wurden. Es wurde festgestellt, daß solche Trägermassen schon allein eine merkliche Beschleunigung der Oxydation hervorrufen. Bei Imprägnierung mit einem Gemisch auf Kupfer-, Eisen- und Kobaltoxyd ließ sich die Oxydationsgeschwindigkeit soweit steigern, daß selbst in einer 10%igen Ablauge, die mit Kalk aus pH 9,3 eingestellt war, die Hauptmenge des Sauerstoffes ( $\sim 90$  ccm pro g Trockensubstanz) bei  $70^\circ\text{C}$  in 24 Stdn. aufgenommen wurde. Mit verdünnteren Laugen läßt sich die Hauptsauerstoffaufnahme in noch kürzerer Zeit erreichen. Selbstverständlich findet dabei kein völliger Abbau der organischen Inhaltsstoffe der Ablauge statt. Wenn aber durch diesen Prozeß der biologische Sauerstoffbedarf in der Hauptsache gedeckt werden könnte, so könnte die vorbehandelte Ablauge in die Flüsse eingeleitet werden, ohne daß eine gefährliche Störung des Sauerstoffhaushaltes zu befürchten wäre. Natürlich muß dabei vorausgesetzt werden, daß keine toxischen Oxydationsprodukte entstehen, die genaue Untersuchung der Oxydationsprodukte steht zwar noch aus, bisher konnten solche schädlichen Stoffe nach der Oxydation nicht festgestellt werden. Um die Frage zu prüfen, inwieweit sich der biologische Sauerstoffbedarf durch diese Vorbehandlung reduzieren läßt, wurde zunächst der biologische Sauerstoffbedarf einer vergorenen 10%igen Ablauge in der üblichen Weise nach *Winkler* bestimmt, er betrug 22,3 mg  $\text{O}_2$ /l bei einer Verdünnung 1 : 1500 und einem Trockengehalt von 539 mg/l. Nachdem die Ablauge mit Kalk auf pH = 9,5 gebracht worden war, wurde sie bei  $65^\circ$  24 Stdn. mit einem Cu-Fe-Co-Kontakt, der auf einem Kalkwasserglasträger niedergeschlagen war, oxydiert. Es wurden 71 ccm  $\text{O}_2$ /agtro (102 mg) aufgenommen. Der biologische Sauerstoffbedarf betrug dann noch 3,66 mg/l, das heißt 83,6% waren durch die Voroxydation gedeckt worden. Allerdings ist der pH-Wert der oxydierten Lauge zu hoch, er stieg während der Oxydation bis auf 12 an, um sie direkt in den Vorfluter einleiten zu können. Sie wurde daher mit so viel unbelüfteter saurer Ablauge vermischt, daß ein pH-Wert von 6,8 resultierte. In dieser Lauge betrug der  $\text{BSB}_5$  6,63 mg/l, das heißt es werden durch die Vorbehandlung noch 70,3% gedeckt. Wenn man nun diese Werte, die sich in vielen

Versuchen bestätigt haben, mit den zulässigen Belastungen nach *Fair* vergleicht, so stellt man fest, daß die oxydierten und neutralisierten Abwässer in jeden Vorfluter abgelassen werden können, der noch an Sauerstoff praktisch gesättigt ist, wenn man eine Verdünnung von 1 : 1500 annimmt, ohne daß der zulässige Sauerstoffbedarf überschritten wird. Wenn der Sauerstoff im Vorfluter allerdings schon vor Einleiten der Abwässer die untere Grenze erreicht hat, dann ist der Zusatz der belüfteten und neutralisierten Sulfitabwässer bei diesem Verdünnungsgrad nur zu großen Flüssen möglich (vgl. Tabelle 2, Spalte a). Entweder muß dann die Ablauge weiter verdünnt werden oder man muß die oxydierte Ablauge mit einem nicht oxydablen Medium auf pH 7 bringen.

Tabelle 2. Zulässiger BSB<sub>5</sub> für verschiedene Gewässer mit unterschiedlicher Sauerstoffsättigung

Art des Gewässers	BSB <sub>5</sub>	
	a	b
1. Kleiner Teich .....	2,45 mg/l	7,84 mg/l
2. Großer See .....	4,42 „	10,28 „
3. Langsam fließender Fluß .....	5,88 „	12,24 „
4. Großer Fluß .....	8,31 „	15,69 „
5. Rasch fließender Fluß .....	13,22 „	21,1 „
6. Stromschnelle .....	83,3 „	98,0 „

Dabei wurde angenommen, daß der Sauerstoffgehalt des Vorfluters auf etwa die Hälfte der Sättigung (4,3 mg/l bei 20° C) absinken darf, mithin ein Fehlbetrag von 4,9 mg/l zulässig ist.

Im Fall a wird angenommen, daß dieser Betrag vor Einleiten der Ablauge erreicht ist, im Fall b, daß vor Einleiten noch Sättigung an O<sub>2</sub> herrscht. Im Fall b wäre noch das Einleiten einer oxydierten Ablauge bei einem Verdünnungsverhältnis 1 : 350 zulässig, bei der nichtoxydierten Lauge wäre dagegen eine Verdünnung von über 1 : 2000 nötig.

Untersuchungen zur genauen Erfassung der Reaktionsprodukte, zur Verbesserung der Kontakte und zur halbtechnischen Erprobung sind im Gange.

<sup>10</sup> Vgl. z. B. *Klut-Olszewski*, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, S. 68f. Berlin. 1945.